

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

DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉS D'OXYDATION PHOTO-ÉLECTROCATALYTIQUES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Par

SIMON PIERRE KOMTCHOU KAMDEM

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

Jury d'évaluation

Examineur externe	CÉLINE VANEECKAUTE UNIVERSITÉ LAVAL
Examineur externe	MANUEL RODRIGUEZ UNIVERSITÉ LAVAL
Examineur interne	RAJESHWAR TYAGI INRS – ETE
Directeur de recherche	PATRICK DROGUI INRS – ETE
Codirecteur de recherche	DIDIER ROBERT UNIVERSITÉ DE LORRAINE

À MES CHERS PARENTS : M. & MME KAMDEM

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Patrick DROGUI, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche, initié à l'application des procédés Oxydatifs pour le traitement de l'eau. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils et critiques, mais aussi ses encouragements, qui m'ont été d'une aide précieuse pour la réussite de ce projet. Enfin, j'ai été extrêmement touché par ses qualités humaines d'écoute, de compréhension et de soutien sans faille tout au long de ce travail de recherche.

Je remercie également mon codirecteur de recherche, Dr. Didier ROBERT qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche à l'ICPEES - Université de Strasbourg pour mon initiation à la synthèse et à la caractérisation des nanomatériaux. Je le remercie pour ses conseils judicieux durant mon stage en France, mais aussi pour le grand intérêt qu'il a porté au suivi de mes travaux.

Je tiens à témoigner mes vifs remerciements au Professeur Pierre Lafrance pour sa disponibilité, ses précieux conseils et explications sur les produits phytosanitaires qui m'ont été d'une aide précieuse dans ce projet, mais surtout sa précieuse collaboration dans la rédaction des articles.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur My Ali EI-Khakani et son équipe de recherche à l'INRS-EMT pour leurs implications et collaborations durant ce projet de recherche.

Mes remerciements aux membres du jury à savoir Professeur Manuel RODRIGUEZ, Professeure Céline Vaneeckaute, Professeur Rajeshwar Dayal Tyagi pour leur disponibilité et leurs commentaires pour améliorer la qualité du présent manuscrit.

Je suis reconnaissant envers le personnel des laboratoires de l'INRS-ETE: Stéphane Prémont, Lise Rancourt, Jean-François Dutil, Julie Perreault, Julie Fortin, et particulièrement à Stéphane Moise pour son expertise dans l'analyse de l'atrazine et ses sous-produits de dégradation. Je tiens à remercier également Jean-Daniel Bourgault et le personnel de la bibliothèque INRS-ETE.

J'exprime ma gratitude à mes collègues du laboratoire LEEPO-INRS : Ahmad Dirany, Nam, Oumar, Yassine, Anne, Medhi, Isbath, Touriya, Dany, Sokhna, Ali, Sanae, Bhagyashree, Marouane, Ahmed, Antonin et Cédric pour avoir partagé mes joies et peines durant ce projet de recherche.

Aux familles KOUNCHOU, YOUNG et NGUEFACK, soyez assurés de ma profonde reconnaissance pour vos multiples conseils et encouragements.

À mes frères et sœurs: Anne Marie, Arlette, Irène, Ulrich, Maurice, Audrey, Rufine, merci pour votre soutien, puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais.

Enfin, si j'ai résisté durant ces années d'études, avec des hauts et des bas, c'est bien grâce à mon épouse Hermine Lore, une femme dévouée et authentique. Avec beaucoup d'Amour, elle a toujours su me reconforter quand s'installait souvent le découragement. Un grand merci à mes enfants Alexandra et Marie-Cecilia, par vos sourires, vos rires, vous avez su me donner la motivation et le courage durant ces quatre longues années d'études, je vous aime infiniment.

AVANT-PROPOS

Les produits phytosanitaires rentrent pour la plupart, dans la catégorie des composés perturbateurs endocriniens, lesquels sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent de fait un risque pour la santé humaine. Dans l'optique d'un développement durable et avec des réglementations environnementales contraignantes, il devient de plus en plus urgent de soumettre les eaux contaminées par les produits phytosanitaires à des traitements plus poussés (dont certains restent à développer) afin de mieux protéger l'environnement de l'arrivée de ces contaminants nocifs pour la faune aquatique et la flore. Pour ce faire, la présente étude propose une approche technologique pour traiter les eaux de surface contaminées par des produits phytosanitaires par procédé photo-électrocatalyse (PEC) et par procédé photo-électro-Fenton (PEF). Ce manuscrit est composé de six chapitres.

Le premier chapitre présente à la synthèse des travaux. Il comprend une revue de littérature portant sur les produits phytosanitaires, le contexte et les enjeux justifiant l'intérêt de notre étude, les objectifs et le caractère novateur des travaux, la démarche méthodologique, les principaux résultats, ainsi que les recommandations de l'étude.

Le second chapitre met un accent particulier sur l'application des procédés d'oxydation avancée (POAs) pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides (produits phytosanitaires et biocides). Ce chapitre a fait l'objet d'un article synthèse publié dans la Revue des sciences de l'eau. **Komtchou, S.,**

Drogui, P., Dirany, A. and Lafrance, P. (2016) Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides - revue de littérature. Journal of Water Science 29 (3), 231-262. DOI : 10.7202/1038926ar.

Dans le troisième chapitre, les photoanodes préparées par la technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence ont été testées pour la dégradation de l'atrazine (herbicide fréquemment détecté dans les eaux de surface au Québec). Le caractère innovant de ces travaux réside dans l'utilisation de photoanodes en TiO_2 ayant des lacunes en oxygène (TiO_{2-x}). Les résultats de ces travaux ont été publiés dans Chemosphere. **Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Delegan, N., El Khakani, M.A., Robert, D. and Lafrance, P. (2016) Degradation of atrazine in aqueous solution with electro-photocatalytic using TiO_{2-x} photoanode. Chemosphere 157, 79-88. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.022.**

Le quatrième chapitre traite de l'efficacité d'une photoanode TiO_2 codopée à l'azote et au tungstène pour la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits sous lumière visible. Les résultats issus de ces travaux ont été valorisés sous forme d'article soumis dans Journal of Applied Electrochemistry. **Komtchou, S., Delegan, N., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D., El Khakani, M.A., (2018) Removal of atrazine by photoelectrocatalytic process under sunlight using WN-codoped TiO_2 photoanode.**

Le cinquième chapitre évalue l'efficacité du procédé PEC utilisant la photoanode TiO_2 codopée à l'azote et au tungstène ($\text{TiO}_2\text{:WN}$) sous lumière visible pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet (bassin versant agricole) artificiellement contaminée par l'atrazine. Les résultats de ces travaux ont fait l'objet d'un article soumis dans Chemical Engineering Journal. **Komtchou, S., Delegan, N., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D., ElKhakani, M.A., (2018) Visible light photo-electrocatalytic oxidation of atrazine using sputtered deposited NW-codoped TiO_2 photoelectrodes.**

Le sixième chapitre est consacré à la mise en œuvre du second procédé photo-électrocatalytique qui combine les réactions électrochimiques et photochimiques : il s'agit du procédé photo-électro-Fenton (PEF). Le procédé PEF a été appliqué pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet artificiellement contaminée par l'atrazine. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article publié dans Water Research. **Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D. and Lafrance, P. (2017) Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. Water Research 125, 91-103. DOI: 10.1016/j.watres.2017.08.036.**

RÉSUMÉ

Les produits phytosanitaires utilisés en agriculture sont responsables de la dégradation de l'environnement, notamment à travers la contamination des eaux superficielles et souterraines. Ces composés sont utilisés pour lutter contre les espèces nuisibles et les adventices qui causent des dommages aux cultures et produits agricoles. Les diverses études réalisées par des agences gouvernementales (Canada, Québec, etc.) révèlent la présence de nombreux produits phytosanitaires dans les eaux de surface. Au nombre des composés couramment retrouvés, l'on peut citer : l'atrazine, le glyphosate, le chlorpyrifos, carbaryl, etc. Ces composés ne participent globalement qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute (inférieur à 1% du carbone organique dissout), mais leur présence dans les eaux est à prendre en considération en raison de leur toxicité potentielle pour l'homme, la faune et la flore du milieu aquatique contaminé. Cependant, les technologies actuelles de décontamination des eaux polluées, notamment par les stations d'épuration ne sont pas toujours adaptées pour traiter ce type d'effluents contaminés par des pesticides (composés biorécalcitrants, grandes diversités de molécules, etc.).

Dans le cadre de cette étude, nous proposons une approche intégrée de traitement de ces polluants par des procédés photo-électro-catalyse (PEC) et photo-électro-Fenton (PEF). L'objectif global de ce projet est de développer, tester et comparer l'efficacité de ces procédés (PEC et PEF) pour le traitement d'une eau de surface contaminée par l'atrazine.

Le procédé PEC est une technologie basée sur l'irradiation d'une photoanode (semi-conducteur) avec source lumineuse ayant une énergie ($h\nu$) supérieure à la bande interdite (E_g) du semi-conducteur ($h\nu \geq E_g$). Cela entraîne le passage des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) de la photoanode, créant ainsi des paires électrons-trous (sièges des réactions d'oxydations) au niveau de la BV. L'application du potentiel externe réduit la recombinaison des électrons-trous et amplifie au niveau de la BV les réactions d'oxydation et la production des radicaux hydroxyles. Cette synergie des réactions photocatalytiques et électrochimiques justifie notre choix pour ce procédé.

Les photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} et $\text{TiO}_2:\text{WN}$) préparées par la technique de déposition par pulvérisation laser magnétron à haute fréquence ont été caractérisées par différentes techniques pour déterminer les propriétés de volume, de surface et optique. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des films calcinés à 470°C montre que le film TiO_{2-x} cristallise sous la forme rutile (polymorphe du TiO_2 à faible photoconductivité); tandis que les films TiO_2 et $\text{TiO}_2:\text{NW}$ cristallisent sous la forme anatase (polymorphe du TiO_2 le plus efficacité en photocatalyse). L'analyse par spectrophotométrie UV-visible DRIFT montre que le TiO_2 ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) absorbe dans le domaine de l'ultraviolet (UV), le film TiO_{2-x} ($E_g \approx 3.0 \text{ eV}$) absorbe légèrement dans le visible, alors que la présence de l'azote et du tungstène dans $\text{TiO}_2:\text{NW}$ permet une bonne absorption dans le visible et une réduction significative de la bande interdite ($E_g = 2.3 \text{ eV}$).

Par la suite, l'utilisation des photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} et $\text{TiO}_2:\text{WN}$) a permis d'évaluer l'efficacité du procédé PEC sous irradiation UV et visible pour le traitement d'une eau synthétique contaminée par l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). Cette concentration ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)

représente la valeur aiguë finale à l'effluent recommandée dans la province de Québec. Sous lumière UV, les résultats montrent une dégradation totale de l'atrazine après 30 min de traitement avec la photoanode TiO_{2-x} , alors que la dégradation est de 90.3% avec TiO_2 . Sous lumière visible, la bonne photosensibilité de $\text{TiO}_2:\text{WN}$ permet d'avoir une meilleure dégradation de l'atrazine (94.3%) par rapport à TiO_{2-x} (68.6%) après 180 min de traitement. D'autre part, le devenir des sous-produits de l'atrazine montrent que sous irradiation UV, les sous-produits sont principalement générés par un mécanisme de photodégradation qui passe par une déhalogénéation de l'atrazine avec substitution du chlore par le groupement OH (déchlorination), mais aussi par désalkylation avec rupture de la seconde fonction amine (liaison N-C). Cependant, sous lumière visible, la déchlorination est presque inexistante, et les sous-produits de l'atrazine proviennent essentiellement des réactions d'oxydation ayant lieu à la surface des photoanodes.

La suite des travaux a consisté à tester l'efficacité du procédé PEC sous lumière visible pour le traitement d'une eau réelle de surface en zone agricole. Les campagnes d'échantillonnages réalisées en automne 2016 et en été 2017 ont permis de déceler la présence de l'atrazine ($0.7 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ en été 2017) et de ses sous-produits comme le 2-hydroxyatrazine ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ en été 2017) dans l'eau de la rivière Nicolet. L'application du procédé PEC pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet artificiellement contaminée par l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) a été réalisée dans une unité pilote de volume 5 Litres. Les résultats obtenus montrent que la turbidité de cette eau de rivière associée à la présence de la matière en suspension, des colloïdes et des ions inorganiques ne permettent pas de traiter efficacement cette eau de surface avec le procédé PEC. De ce fait, un prétraitement préalable de type physico-chimique est

requis avant l'application du procédé PEC. L'étape de coagulation-floculation a permis une réduction de la turbidité (abattement de 75.7%) et du carbone organique dissous (abattement de 52.9%) en utilisant FeCl_3 (10 mg L^{-1} à $\text{pH} = 5.5$) suivi d'un flocculant cationique Zetag (20 mg L^{-1}). L'application subséquente du procédé PEC a permis d'obtenir une dégradation de l'atrazine (39.7%) après 300 min de traitement.

Au regard des résultats obtenus avec le procédé PEC pour le traitement de l'eau de rivière, le procédé photo-électro-Fenton (PEF) combinant les réactions électrochimiques et photochimiques a été utilisé. L'étude voltampérométrie linéaire (VL) a permis de choisir l'électrode anodique de bore dopé au diamant (BDD) comme l'électrode ayant la plus forte surtension en oxygène. Les travaux réalisés dans l'unité pilote de volume 5 litres ont permis de comparer l'efficacité du procédé PEF à d'autres procédés d'oxydation avancée (POAs) comme l'oxydation anodique ($\text{AO-H}_2\text{O}_2$), l'électro-Fenton (EF) et surtout le procédé PEC (utilisant la photoanode TiO_{2-x}). Après 300 min de traitement, les résultats de dégradation de l'atrazine ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) ont permis de classer ces POAs dans l'ordre d'efficacité suivant : $\text{AO-H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{PEC} < \text{PEF}$.

Par la suite, le procédé PEF a été appliqué pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet contaminée artificiellement par l'atrazine ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Les résultats obtenus (sans prétraitement) montrent une dégradation totale de l'atrazine. Afin d'optimiser la détection de l'acide cyanurique (CA) qui est un des sous-produits principaux de la dégradation de l'atrazine, l'eau de la rivière a été contaminée par 10 mg L^{-1} d'atrazine. Après 420 min de traitement, la concentration de CA est de $23 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ et le taux de minéralisation (dégradation ultime de l'atrazine en constituants tels que CO_2 et l'eau) est de 81,3%.

ABSTRACT

Phytosanitary products used in agriculture are responsible for the degradation of the environment, particularly through the contamination of surface and groundwater. These compounds are used to control harmful species and weeds that cause damage to crops and agricultural products. The various studies carried out by governmental agencies in Canada reveal the presence of numerous pesticides in surface water. The compounds commonly found include atrazine, glyphosate, chlorpyrifos, carbaryl, etc. These compounds globally participate in a very small proportion of dissolved organic matter (less than 1% of dissolved organic carbon), but their presence in water should be taken into consideration because of their potential toxicity for humans, the fauna and the flora of the contaminated aquatic environment. However, current technologies used especially wastewater treatment plants are not always adapted to treat this type of effluents (biorecalcitrant compounds, large diversities of molecules, etc.).

This study proposes an integrated approach for the treatment of these pollutants using photo-electro-catalysis (PEC) and photo-electro-Fenton (PEF) processes. The overall objective of this project is to develop, test and compare the efficiency of these processes (PEC and PEF) for the treatment of contaminated surface water.

The PEC process is a technology based on the irradiation of a photoanode (semiconductor) with a light source having an energy ($h\nu$) greater than the band gap (E_g) of the semiconductor ($h\nu \geq E_g$). This promotes the passage of electrons from the valence band (VB) to the conduction (CB) of the photoanode, thus creating electron-hole pairs (seats of the oxidation reactions) at the VB. The application of external potential

reduces electron/hole recombination and boosts the oxidation reactions and the production of hydroxyl radicals at the VB. This synergy of photocatalytic and electrochemical reactions justifies our choice for this process.

The photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$) were prepared by means of a radio frequency magnetron sputtering (RF-MS) deposition process. Thereafter, various techniques were used to determine the properties of volume, surface and optical. The X-ray diffraction analysis (XRD) of films calcined at 470°C shows that TiO_{2-x} crystallizes in rutile (polymorph of TiO_2 with low photoconductivity); while the TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{NW}$ films crystallize in anatase (polymorph of TiO_2 with high efficiency at photocatalysis). Furthermore, the UV-visible spectrophotometry analysis DRIFT shows that TiO_2 ($E_g \approx 3.2$ eV) absorbs in the ultraviolet range, the film TiO_{2-x} ($E_g \approx 3.0$ eV) absorbs slightly in the visible, while the presence of nitrogen and tungsten in $\text{TiO}_2:\text{NW}$ allows good absorption in the visible and a significant reduction in the bandgap ($E_g = 2.3$ eV).

Subsequently, the use of photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$) made it possible to evaluate the effectiveness of the PEC process under UV and visible irradiation for the treatment of a synthetic water contaminated with atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). This concentration ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) represents the final acute value for the effluent recommended in the province of Quebec. Under UV light, the results show a total degradation of atrazine after 30 min of treatment with the TiO_{2-x} photoanode while the degradation is 90.3% with TiO_2 . Under visible light, the good photosensitivity of $\text{TiO}_2:\text{WN}$ in the visible light, permits to have a better degradation of atrazine (94.3%) compared to TiO_{2-x} (68.6%) after 180 min of treatment. On the other hand, the fate of the by-products of atrazine show that under UV irradiation, the by-products are mainly generated by a

photodegradation mechanism that passes through a dehalogenation of atrazine with substitution of chlorine by the OH group (dechlorination), but also by dealkylation with rupture of the second amine function (N-C bond). However, under visible light, dechlorination is almost non-existent and the by-products of atrazine come mainly from the oxidation reactions taking place on the surface of photoanodes.

Additional experiments consisted in testing the effectiveness of the PEC process under visible light for the treatment of real surface water in agricultural areas. The sampling campaigns carried out in autumn 2016 and in summer 2017 made it possible to detect the presence of atrazine ($0.7 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ in summer 2017) and its by-products such as 2-hydroxyatrazine ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ in summer 2017) in Nicolet River. The application of the PEC process for the treatment of water from Nicolet River artificially contaminated with atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) was carried out in a pilot unit with a volume of 5 liters. The results obtained show that the turbidity of this river water associated with the presence of suspended matter, colloids and inorganic ions do not make it possible to effectively treat this surface water with the PEC process. As a result, prior pretreatment of the physico-chemical type is required before the application of the PEC method. The coagulation-flocculation step allowed a reduction in turbidity (75.7% abatement) and dissolved organic carbon (52.9% abatement) using FeCl_3 (10 mg L^{-1} at $\text{pH} = 5.5$) followed by a Zetag cationic flocculant (20 mg L^{-1}). Subsequent application of the PEC method resulted in degradation of atrazine (39.7%) after 300 min of treatment.

In view of the results obtained with the PEC process for the treatment agricultural surface water (ASW), the second process that combines the electrochemical, photochemical and Fenton's reactions was tested: photo-electro-Fenton (PEF).

The linear voltammetric (VL) study made it possible to choose the anode electrode diamond doped boron (DDB) as the electrode with the highest O₂ overpotential value. Moreover, the choice of DDB can be justified by their high quality and properties such as stability to corrosion and inert surface with low adsorption properties.

The works carried out in the pilot unit having 5 liters of working volume made it possible to compare the efficiency of the PEF process with other advanced oxidation processes (POAs) such as anodic oxidation (AO-H₂O₂), the electro-Fenton (EF) and especially the PEC process (using the TiO_{2-x} photoanode). After 300 min of treatment, the degradation results of atrazine (100 µg L⁻¹) made it possible to classify these POAs in the following order of effectiveness : AO-H₂O₂ < EF < PEC < PEF.

Subsequently, the PEF process was applied for the treatment of water from the Nicolet River artificially contaminated with atrazine (10 µg L⁻¹). The results obtained (without pretreatment) show a total degradation of atrazine. In order to optimize the detection of cyanuric acid (CA), which is the ultimate by-product of atrazine degradation, the river water was contaminated with atrazine (10 mg L⁻¹). After 420 min of treatment, the CA concentration was 23 µg L⁻¹ and the mineralization rate (complete degradation of atrazine into CO₂ and H₂O) was 81.3%.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
1 SYNTHÈSE.....	3
1.1 INTRODUCTION	3
1.2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.2.1 Classification des pesticides.....	6
1.2.2 Ventes et utilisation des pesticides.....	12
1.2.3 Sources d'émissions des pesticides dans l'environnement	18
1.2.4 Présence des pesticides dans l'environnement.....	20
1.2.5 Législations sur les pesticides : cas dans l'eau	22
1.2.6 Traitement des eaux contaminées par les pesticides	24
1.2.7 Traitement des eaux par photo-électro-catalyse (PEC).....	28
1.2.8 Techniques pour rendre le TiO ₂ actif dans le visible.....	37
1.3 PROBLÉMATIQUE, OBJECTIFS, HYPOTHÈSES, ET ORIGINALITÉ.....	43
1.3.1 Contexte et problématique.....	43
1.3.2 Objectifs de l'étude	44
1.3.3 Hypothèses.....	45
1.3.4 Originalité de l'étude	49
1.4 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE	50
1.4.1 Choix du pesticide : l'atrazine	50
1.4.2 Préparation de solutions synthétiques.....	52
1.4.3 Échantillonnage des eaux réelles	53

1.4.4	Conception et caractérisation des photoanodes.....	54
1.4.5	Mise en œuvre du procédé photo-électro-catalyse (PEC).....	59
1.4.6	Mise en œuvre du procédé photo-électro-Fenton (PEF)	61
1.4.7	Dispositifsexpérimentaux.....	63
1.4.8	Méthodes analytiques.....	71
1.5	PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	77
1.5.1	Dégradation de l'atrazine par Procédé PEC utilisant une photoanode TiO_{2-x} (TiO_2 à lacunes d'oxygène) avec production simultanée du H_2O_2 (chapitre 3)	77
1.5.2	Étude comparative de l'efficacité des photoanodes TiO_2 , TiO_{2-x} et $TiO_2:WN$ sous lumière visible pour la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits dans une eau synthétique (chapitre 4)	80
1.5.3	Efficacité du procédé PEC utilisant une photoanode $NW:TiO_2$ sous lumière visible pour dégrader l'atrazine et ses sous-produits dans une eau réelle de surface (chapitre 5)	83
1.5.4	Dégradation de l'atrazine et ses sous-produits dans une eau réelle de surface par procédé photo-électro-Fenton (PEF) (chapitre 6).	86
1.6	CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	89
1.7	RECOMMANDATIONS POUR LES TRAVAUX FUTURS.....	94
1.8	RÉFÉRENCES	96
	CHAPITRE 2.....	111
2	APPLICATION DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES PESTICIDES– REVUE DE LITTÉRATURE.....	112
2.1	RÉSUMÉ	112

2.2	MOTS CLÉS	113
2.3	INTRODUCTION	113
2.4	PRÉSENCE DES PESTICIDES DANS L'EAU: CAS DU CANADA	116
2.4.1	Eau de surface	119
2.4.2	Eaux souterraines.....	123
2.5	TOXICITÉ DES PESTICIDES	124
2.5.1	Impacts sur les Hommes	124
2.5.2	Espèces aquatiques	127
2.6	ÉLIMINATION DES PESTICIDES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE	128
2.6.1	Élimination des pesticides par procédés électrochimiques.....	133
2.6.2	Élimination des pesticides par procédés photochimiques.....	144
2.6.3	Élimination des pesticides par procédés électro-photochimiques.....	153
2.7	COMPARAISON CHIFFRÉE DES PERFORMANCES DE POAs : CAS DE L'ATRAZINE.....	160
2.8	PERSPECTIVES DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE POUR LE TRAITEMENT DES PESTICIDES DANS L'EAU	162
2.9	CONCLUSION.....	164
2.10	RÉFÉRENCES	165
CHAPITRE 3.....		189
3	DEGRADATION OF ATRAZINE IN AQUEOUS SOLUTION WITH ELECTROPHOTOCATALYTIC PROCESS USING TiO_{2-x} PHOTOANODE.....	190
3.1	ABSTRACT	190
3.2	KEYWORDS.....	191
3.3	INTRODUCTION	191

3.4	MATERIALS AND METHODS.....	194
3.4.1	Preparation and characterization of TiO ₂ and TiO _{2-x} photoanodes.....	194
3.4.2	Chemicals.....	195
3.4.3	Electrophotochemical reactor	196
3.4.4	Experimental procedure.....	197
3.4.5	Analytical methods	198
3.4.6	Economic aspect	200
3.5	RESULTS AND DISCUSSION	201
3.5.1	Characterization of TiO ₂ and TiO _{2-x} photoanodes.....	201
3.5.2	Hydrogen peroxide production.....	206
3.5.3	Preliminary experiments for the ATZ removal from water.....	208
3.5.4	Photoelectrocatalytic treatment of the atrazine solution	211
3.5.5	By-products identification and proposed mechanisms of ATZ oxidation..	218
3.6	CONCLUSIONS.....	226
3.7	ACKNOWLEDGMENTS	226
3.8	REFERENCES	227
	CHAPITRE 4.....	231
4	REMOVAL OF ATRAZINE BY PHOTO-ELECTROCATALYTIC PROCESS UNDER SUNLIGHT USING WN-CODOPED TiO ₂ PHOTOANODE.....	232
4.1	ABSTRACT	232
4.2	KEYWORDS.....	233
4.3	INTRODUCTION	233
4.4	MATERIALS AND METHODS.....	235

4.4.1	Preparation and characterization of photoanodes	235
4.4.2	Preparation of the synthetic solution of atrazine	236
4.4.3	Photoelectrocatalytic reactor	237
4.4.4	Photo-electrocatalytic activity measurements.....	238
4.4.5	Measurement of ATZ concentration and its by-products	238
4.5	RESULTS AND DISCUSSION	239
4.5.1	Characterization of photoanodes.....	239
4.5.2	Photoanodes effectiveness to treat water contaminated by ATZ.....	242
4.5.3	Evolution of ATZ by-products during degradation under visible light	245
4.6	CONCLUSION.....	247
4.7	ACKNOWLEDGMENTS	247
4.8	REFERENCES.....	248
CHAPITRE 5.....		253
5 VISIBLE LIGHT PHOTO-ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ATRAZINE POLLUTANT		
USING WN-CODOPED TiO ₂ SPUTTERED DEPOSITED ELECTRODES		254
5.1	ABSTRACT	254
5.2	KEYWORDS.....	255
5.3	INTRODUCTION	255
5.4	MATERIALS AND METHODS.....	258
5.4.1	Preparation and characterization of photoanodes	258
5.4.2	Preparation of the synthetic water (SW) of atrazine	259
5.4.3	Surface water sampling and atrazine spiking	260
5.4.4	Coagulation-flocculation: Jar test procedure.....	260

5.4.5	Photo-electrocatalytic reactor	261
5.4.6	Experimental procedure.....	263
5.4.7	Measurements of ATZ concentration and its by-products.....	264
5.5	RESULTS AND DISCUSSION	265
5.5.1.	Characterization of TiO_{2-x} and $TiO_2:WN$ photoanodes	265
5.5.2.	Comparison efficiency of TiO_{2-x} and $TiO_2:WN$ to treat synthetic solution of ATZ	270
5.5.3.	Application of PEC using $TiO_2:WN$ photoanode for the treatment of real agricultural surface water (ASW) artificially contaminated by ATZ.....	273
5.5.4.	Effectiveness of PEC process to remove low ATZ concentration from surface water	285
5.6	CONCLUSION.....	287
5.7	ACKNOWLEDGMENTS	288
5.8	RÉFÉRENCES	289
CHAPITRE 6	295
6	REMOVAL OF ATRAZINE AND ITS BY-PRODUCTS FROM WATER USING ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES.....	296
6.1	ABSTRACT	296
6.2	KEYWORDS.....	297
6.3	INTRODUCTION	297
6.4	MATERIALS AND METHODS.....	301
6.4.1	Preparation of the synthetic solution of atrazine	301
6.4.2	Surface water sampling and atrazine spiking	302

6.4.3	Electrolytic reactor setup	303
6.4.4	Experimental procedure.....	304
6.4.5	Analytical methods	306
6.5	RESULTS AND DISCUSSION	311
6.5.1	Linear voltammetry	311
6.5.2	Hydrogen peroxide production.....	312
6.5.3	Comparison between electrochemical advanced oxidation processes in treating water contaminated by ATZ.....	315
6.5.4	Optimization of PEF process for the treatment of water contaminated by ATZ	319
6.5.5	Application of PEF process for the treatment real agricultural surface water 328	
6.6	CONCLUSION.....	340
6.7	ACKNOWLEDGMENTS	341
6.8	REFERENCES	342
7	ANNEXES	349

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Classes fédérales et québécoises des pesticides	11
Tableau 1-2	Évolution de l'utilisation des pesticides dans la province de Québec – Canada en fonction des groupes chimiques	17
Tableau 1-3	Concentration de l'atrazine, métolachlore et glyphosate détectées dans l'eau au Canada	21
Tableau 1-4	Recommandations sur la qualité de l'eau potable pour les pesticides ...	23
Tableau 1-5	Propriétés cristallographiques, thermodynamiques, et optiques des polymorphes du TiO ₂ , d'après (Pelaez et al., 2012; Stride et al., 2010).	36
Tableau 1-6	Propriétés physico- chimiques de l'atrazine (IUPAC, 2015)	51
Tableau 2-1	Présence et quantification des pesticides dans l'eau de certains pays	117
Tableau 2-2	Effets de l'exposition aux pesticides sur la santé humaine.....	126
Tableau 2-3	Procédés utilisés pour le traitement de l'eau contaminée par les pesticides.....	129
Tableau 2-4	Synthèse des principaux avantages et inconvénients des POAs examinés.....	159
Tableau 3-1	Efficiencias of ATZ removal with photoanodes after 30 min treatment	212
Tableau 3-2	Efficiencias of ATZ removal with different current density	213
Tableau 3-3	Identified intermediates compounds by LC-MS-MS with their corresponding m/z values	220
Tableau 4-1	Effect of characteristic of photoanodeto removal ATZ after 180 min of treatment.....	245

Tableau 5-1	Characteristics and chemical analysis of surface water (SW)	273
Tableau 5-2	Turbidity and suspended solids in SWE samples before and after filtration	277
Tableau 5-3	Coagulation results at different initial pH values.....	280
Tableau 5-4	Coagulation results at different initial coagulant doses with optimal pH282	
Tableau 6-1	Current density effect to the removal of ATZ after 15 min of treatment	322
Tableau 6-2	Chemicals analysis of the water of the river	329

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Marchés de pesticides dans six pays à fort potentiel agricole durant la période allant de 2005 à 2015: (a) évolution des importations; (b) évolution des exportations. Données provenant de FAO (2017).....	13
Figure 1-2	Évolution de vente des pesticides au Canada et comparaison avec d'autres pays membres de l'OCDE Données provenant de l'OCDE statistiques (OECD, 2017).	15
Figure 1-3	Évolution de la vente des pesticides au Canada, en fonction de leurs modes d'actions pour la période allant de 2008 à 2014. Données issues de l'OCDE statistiques(OECD, 2017).....	15
Figure 1-4	Présence des pesticides dans l'environnement et milieux d'exposition chez l'Homme	19
Figure 1-5	Mécanismes et réactions de surface du procédé. D'après Bessegato et al. (2014), modifié.	29
Figure 1-6	Couplage TiO_2/WO_3 , d'après (Choi <i>et al.</i> , 2016).....	38
Figure 1-7	Diagramme des bandes d'énergies des films TiO_2 non dopé, TiO_2 dopé à l'azote (N), TiO_2 dopé au tungstène (W), et TiO_2 co-dopé au tungstène/azote (WN). D'après Pandiyan et al. (2016).....	42
Figure 1-8	Échantillonnage d'eau de surface (rivière Nicolet)	53
Figure 1-9	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre DRUV-visible à sphère intégrante, d'après (Akinay et al., 2012).....	56
Figure 1-10	Principe de la DRX, d'après la loi de reflection de Bragg.....	57

Figure 1-11	Schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEC... 60
Figure 1-12	Schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEF.... 62
Figure 1-13	Cellule et dispositif électrochimique 64
Figure 1-14	Dispositif extraction de l'atrazine et ses sous-produits de l'eau réelle de surface 65
Figure 1-15	Photographie des photoanodes TiO_{2-x} (a) et TiO_2 (b), de l'électrode (cathode) en plaque de graphite (c) 67
Figure 1-16	Structure schématique dispositif 1 du procédé PEC 67
Figure 1-17	Photographie dispositif 2 du procédé PEC..... 68
Figure 1-18	Photographie du dispositif pour l'application du procédé PEF 69
Figure 1-19	Photographie du dispositif coagulation-floculation 70
Figure 1-20	LC-MS-MS utilisé pour l'analyse de l'atrazine et sous-produits 72
Figure 1-21	Spectromètre UV/visible utilisé pour la mesure de la couleur vraie 74
Figure 1-22	Shimadzu TOC 5000A utilisé pour les mesures du TOC et DOC 75
Figure 1-23	LACHAT Instrument utilisé pour la mesure de l'azote ammoniacal 76
Figure 2-1	Variations des concentrations maximales annuelles des herbicides dans quatre rivières du Québec (Canada) : a) atrazine, b) glyphosate etc) métolachlore. 122
Figure 3-1	Typical cross-sectional SEM micrograph of the sputter deposited TiO_{2-x} film. The thickness of the film presented is larger than those used as to highlight the morphological features 201
Figure 3-2	Typical XRD spectra of the sputter deposited TiO_2 and TiO_{2-x} films on quartz substrate. Anatase polymorph (A) and Rutile polymorph (R) 202

Figure 3-3	High-resolution XPS spectra of the O 1s and Ti 2p core levels of the TiO _{2-x} films	204
Figure 3-4	UV-Vis spectra of the sputter-deposited TiO ₂ and TiO _{2-x} films, inset showing Tauc plot extrapolation of the optical band gap	205
Figure 3-5	Residual production of H ₂ O ₂ in situ under irradiation using UV light at different current density.....	206
Figure 3-6	Degradation efficiencies of [ATZ] ₀ = 100 µg L ⁻¹ with EO, PD, PC and EPC processes.....	208
Figure 3-7	Effect of initial pH values on reaction rate constants of ATZ degradation using TiO _{2-x} photoanode after 60 min of treatment.....	215
Figure 3-8	ATZ removal efficiency at various initial concentrations.....	217
Figure 3-9	LC-MS-MS chromatogram analysis of atrazine and intermediates with EPC degradation after 0 min (1), 60 min (2), 120 min (3) and 180 min (4) of treatment time	219
Figure 3-10	Evolution of ATZ and its major primary products of degradation at different time intervals during the EPC treatment.....	221
Figure 3-11	Evolution of the concentration of inorganic ions during the EPC treatment	222
Figure 3-12	Dissolved organics carbon abatement during the 180 min of the EPC treatment.....	223
Figure 3-13	Possible pathways of ATZ degradation with EPC process.....	225
Figure 4-1	High-resolution XPS spectra of the TiO ₂ (a), TiO _{2-x} (b) and TiO ₂ :NW films	241

Figure 4-2	UV-Vis transmittance spectra of the sputter-deposited TiO ₂ , TiO _{2-x} and TiO ₂ :NW films.....	242
Figure 4-3	Removal of atrazine (100 µg L ⁻¹) in solution (1 L) at pH 6.0 with direct photolysis (PD) and photo-electrocatalytic oxidation (PEC) using 2 mA cm ⁻² (a): (■) PD, (◆) PEC with TiO ₂ , (●) PEC with TiO _{2-x} , and (▼) PEC with TiO ₂ :NW. Evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA, (◇) DEA and (Δ) ATZ-OH during the PEC process with photoanode TiO ₂ (b), TiO _{2-x} (c) and TiO ₂ :NW (d). The bars represent standard deviation	243
Figure 5-1	Spectra of fluorescent lamp	262
Figure 5-2	SEM micrograph of a typical TiO ₂ sample (both doped, substoichiometric, and undoped).....	265
Figure 5-3	XRD scans of the studied photoanodes. From bottom-to-top we see the undoped TiO ₂ , sub-stoichiometric TiO _{2-x} , and WN-doped thin films with the main Anatase (A) and Rutile (R) peaks identified.	266
Figure 5-4	High-resolution XPS spectra of the O 1s, Ti2p, N 1s, and W 4f core levels (from left-to-right)	268
Figure 5-5	UV-Vis transmittance spectra of the sputter-deposited TiO ₂ films.....	269
Figure 5-6	Removal of atrazine (100 µg L ⁻¹) in synthetic solution with direct photolysis (PD) and photocatalytic process (PC) (a): (■) PD, (●) PC with TiO _{2-x} and (◆) PC with TiO ₂ :NW. Removal of atrazine (100 µg L ⁻¹) in synthetic solution with photo-electrocatalytic oxidation (PEC) (b): (●) PEC with TiO _{2-x} and (◆) PEC with TiO ₂ :NW. Evolution of by-products of	

atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA and (◇) DEA during the PEC process with photoanode TiO_{2-x} (c) and TiO₂:NW (d). The bars represent standard deviation..... 272

Figure 5-7 Efficiency of PEC process using TiO₂:NW photoanode to remove ATZ (a): in synthetic solution (◆) and real agricultural surface water without filtration. Efficiency of PEC process using TiO₂:NW photoanode to remove ATZ (b): in real agricultural surface water without filtration (●) and real agricultural surface water after only filtration (■). The bars represent standard deviation..... 277

Figure 5-8 Effect of pH value to remove turbidity (a) and DOC (b) using coagulation with 10 mg L⁻¹ ferric chloride dose (●) and 20 mg L⁻¹ alum dose (■). Effect of coagulant dose to remove turbidity (c) and DOC (d) from surface water (SW) using iron chloride (●) at pH = 5.5 and alum at pH = 6.5 (■). The bars represent standard deviation..... 279

Figure 5-9 Removal of atrazine (100 µg L⁻¹) in surface water with photoelectrocatalytic oxidation (PEC) using TiO₂:NW (a): (■) after only filtration real surface water, (▲) after coagulation using alum (15 mg L⁻¹ at pH 6.5) and (◄) after coagulation using ferric chloride (7.5 mg L⁻¹ at pH = 5.5). Evolution of by-products of atrazine: (Δ) ATZ-OH, (□) DEDIA, (○) DIA and (◇) DEA during the PEC process with TiO₂:NW photoanode in real agricultural surface water after only filtration (b), after coagulation using alum (c), and after coagulation using ferric chloride (d). The bars represent standard deviation..... 285

- Figure 5-10 Effectiveness of photo-electrocatalytic oxidation (PEC) with $\text{TiO}_2\text{:NW}$ to remove various initial concentrations of atrazine: (\blacktriangleleft) 100, (\bullet) 10 and (\blacktriangle) $5 \mu\text{g L}^{-1}$ from surface water after coagulation using ferric chloride. The bars represent standard deviations..... 287
- Figure 6-1 Current potential curves (linear voltammetry) obtained using different anode electrodes Nb/BDD, Ti/Pt, and Ti/PbO₂; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 1 \text{ g L}^{-1}$, scan rate $=2 \text{ mv s}^{-1}$, rotating speed $=1000 \text{ rpm}$ and room temperature..... 312
- Figure 6-2 Production of H_2O_2 during the electrolysis of 5.0 L containing 0.03 M of Na_2SO_4 at pH 3.0 with different current density: (a) 2 mA cm^{-2} , (b) 9.1 mA cm^{-2} , (c) 18.2 mA cm^{-2} and (d) 18.2 mA cm^{-2} under UV light at 254 nm. The bars represent standard deviations..... 313
- Figure 6-3 Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in solution (5 L) at pH 3.0 with 2 mA cm^{-2} using the electrochemical advanced oxidation processes (a): (\blacksquare) AO- H_2O_2 , (\bullet) EF and (\blacktriangledown) PEF. Evolution of by-products of atrazine : (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and(\diamond) ATZ-OH during electrolysis by AO- H_2O_2 (b), EF (c) and PEF (d). The bars represent standard deviations 316
- Figure 6-4 Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in solution (5 L) using PEF process at pH 3.0 with different wavelength lights (a): (\blacktriangledown) 254 nm, (\blacktriangleright) 365 nm and (\blacklozenge) 567 nm. Evolution of by-products of atrazine : (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during electrolysis using 254 nm (b), 365 nm (c) and 567 nm (d). The bars represent standard deviations..... 321
- Figure 6-5 Evolution of by-products of atrazine: (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process with 1 mA cm^{-2} (a), 4.5 mA cm^{-2} (b) and 9.1

mA cm⁻² (c) by PEF process using 254 nm. The bars represent standard deviations..... 324

Figure 6-6 Removal of atrazine (100 µg L⁻¹) in solution (5 L) at pH 3.0 without humic acids(▼), with 5.0 mg L⁻¹(◆) and with 10.0 mg L⁻¹ (■) of humic acids at 18.2 mA cm⁻² by PEF process using 254 nm. Evolution of by-products of atrazine : (□) DEDIA, (○) DIA, (Δ) DEA and (◇) ATZ-OH during PEF process without humic acids(b), with 5.0 mg L⁻¹ (c) and 10.0 mg L⁻¹ of humic acids (d). The bars represent standard deviations..... 326

Figure 6-7 Removal of atrazine (10 µg L⁻¹) in river water (5 L) using 18.2 mA cm⁻² at pH 3 in plot (a), (▼) with 0.1 mM of iron and (■) without iron adjustment. At pH 6.7 in plot (b), (●) with 0.1 mM of iron and (◆) without iron adjustment. In plot (c) evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (Δ) DEA and (◇) ATZ-OH during PEF process with 0.1 mM of iron at pH 3.1. In plot (d) evolution of by-products of atrazine: (Δ) DEA and (◇) ATZ-OH during PEF process without iron adjustment at pH 3.1. The bars represent standard deviations..... 331

Figure 6-8 Degradation of atrazine (10 mg L⁻¹) in river water (5 L) using 18.2 mA cm⁻² at pH 3.1 (a). Evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA, (Δ) DEA and (◇) ATZ-OH during PEF process (b). Evolution of cyanuric acid during PEF process (c). The bars represent standard deviations. 334

Figure 6-9 LC-MS/MS chromatogram analysis of unidentified intermediates compounds : (a) m/z = 210, (b) m/z = 146, (c) m/z = 391 during the ATZ

degradation with PEF process after 0 min (1), 120 min (2), 300 min (3) and 420 min (4) of treatment time 337

Figure 6-10 Total organic carbon abatement (a), evolution of mineralization current efficiency (b), NH_4^+ (c) and energy consumption (d) during the electrolysis of river water (5 L) using 18.2 mA cm^{-2} at pH 3.1. The bars represent standard deviations..... 339

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1-1	$R-H + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	27
Équation 1-2	$ArX + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet}$	27
Équation 1-3	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	30
Équation 1-4	$TiO_2(h_{VB}^+) + H_2O_{ads} \rightarrow HO_{ads}^{\bullet} + TiO_2 + H^+$	30
Équation 1-5	$TiO_2(h_{VB}^+) + OH_{ads}^- \rightarrow HO_{ads}^{\bullet} + TiO_2$	30
Équation 1-6	$TiO_2(h_{VB}^+) + RH_{ads} \rightarrow R_{ads}^{\bullet+} + H^{\bullet} + TiO_2$	30
Équation 1-7	$TiO_2(e_{CB}^-) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + TiO_2$	30
Équation 1-8	$O_2 (g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	30
Équation 1-9	$pH < pH_{PZC} \quad TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+$	32
Équation 1-10	$pH > pH_{PZC} \quad TiOH + OH^- \rightarrow TiO^- + H_2O$	32
Équation 1-11	$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet}$	32
Équation 2-1	$H_2O + M \rightarrow M(OH^{\bullet}) + H^+ + e^-$	134
Équation 2-2	$R + M(OH^{\bullet}) \rightarrow M + RO^{\bullet} + e^-$	134
Équation 2-3	$R + M(OH^{\bullet}) \rightarrow M + m CO_2 + n H_2O + H^+ + e^-$	134
Équation 2-4	$H_2O + M(OH^{\bullet}) \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^-$	137
Équation 2-5	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-$	138
Équation 2-6	$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	138
Équation 2-7	$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	138
Équation 2-8	$O_2 (g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	138
Équation 2-9	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	138
Équation 2-10	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow OH^- + HO_2^-$	140

Équation 2-11	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	141
Équation 2-12	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	141
Équation 2-13	$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	142
Équation 2-14	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + H_2O^\bullet$	142
Équation 2-15	$2 H_2O_2 \rightarrow O_2(g) + 2 H_2O$	143
Équation 2-16	$2O_3 + H_2O + h\nu (\lambda < 300 \text{ nm}) \rightarrow 2HO^\bullet + 3O_2$	144
Équation 2-17	$O_3 + H_2O + h\nu (\lambda < 300 \text{ nm}) \rightarrow H_2O_2 + O_2$	144
Équation 2-18	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO^\bullet$	144
Équation 2-19	$HO^\bullet + \text{pesticides} \rightarrow \text{sous - produits}$	145
Équation 2-20	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet -}$	145
Équation 2-21	$HO_2^\bullet \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	145
Équation 2-22	$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$	145
Équation 2-23	$O_3^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + OH^- + O_2$	145
Équation 2-24	$2O_3 + h\nu (\lambda \leq 310 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O$	146
Équation 2-25	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^\bullet$	146
Équation 2-26	$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^\bullet$	147
Équation 2-27	$H_2O_2 + 2 h\nu \rightarrow 2 OH^\bullet$	147
Équation 2-28	$h\nu + (SC) \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$	149
Équation 2-29	$A_{ads} + e^-_{BC} \rightarrow A^-_{ads}$	149
Équation 2-30	$D_{ads} + h^+_{BV} \rightarrow D^+_{ads}$	149
Équation 2-31	$e^-_{BC} + h^+ \rightarrow \text{Chaleur}$	149
Équation 2-32	$Fe(OOCR)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^\bullet$	154
Équation 2-33	$2 Fe(C_2O_4)_n^{(3-2n)} + h\nu \rightarrow 2 Fe^{2+} + (2n - 1)C_2O_4^{2-} + 2 CO_2$	154

Équation 2-34	$2 \text{BDD}(\text{OH}\cdot) \rightarrow 2 \text{BDD} + \text{H}_2\text{O}_2$	156
Équation 3-1	$E_c \text{ (kWh)} = \frac{U_c \cdot I \cdot t}{1000}$	200
Équation 3-2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$	207
Équation 3-3	$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	207
Équation 3-4	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$	207
Équation 3-5	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}[\text{OH}\cdot] + \text{H}^+ + \text{e}^-$	209
Équation 3-6	$\text{ACl}^* \rightarrow \text{A}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{A}^+ + \text{Cl}^-$	209
Équation 3-7	$\text{A}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{A}^+ + \text{Cl}^-$	210
Équation 3-8	$\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AOH} + \text{H}^+$	210
Équation 3-9	$\text{ACl}^* \rightarrow \text{A}^+ + \text{Cl}^-$	210
Équation 3-10	$v = \frac{d[\text{ATZ}]}{dt} = k_{\text{abs, ATZ}}[\text{HO}\cdot][\text{ATZ}] = k_{\text{app}}[\text{ATZ}]$	212
Équation 3-11	$\ln \frac{C_0}{C} = k_{\text{app}}t$	212
Équation 5-1	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{h}^+$	271
Équation 5-2	$\text{W}^{6+} + \text{e}^- \rightarrow \text{W}^{5+}$	271
Équation 5-3	$\text{W}^{5+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{W}^{6+} + \text{O}_2\cdot^-$	271
Équation 5-4	$\text{HO}\cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	275
Équation 5-5	$\text{HO}\cdot + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClOH}\cdot^-$	275
Équation 5-6	$\text{HO}\cdot + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{OH}^-$	275
Équation 5-7	$\text{SO}_4^{2-} + \text{h}^+ \rightarrow \text{SO}_4\cdot^-$	275
Équation 5-8	$\text{Cl}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{Cl}\cdot$	275
Équation 5-9	$\text{NOM}_{\text{aq}} + h\nu \rightarrow \text{NOM}_{\text{aq}}^*$	275
Équation 6-1	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$	300

Équation 6-2	$EC \text{ (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{E_{\text{cell}} I t}{V_s}$	310
Équation 6-3	$MCE(\%) = \frac{nFV_s(\Delta\text{TOC})}{4.32 \times 10^7 \text{ mIt}}$	310
Équation 6-4	$C_8H_{14}ClN_5 + 31H_2O \rightarrow 8CO_2 + Cl^- + 5NO_3^- + 76H^+ + 70e^-$	310
Équation 6-5	$EC_{\text{TOC}} \text{ (kWh mg}^{-1}\text{ TOC)} = \frac{E_{\text{cell}} I t}{(\Delta\text{TOC})V_s}$	311
Équation 6-6	$2 SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$	311
Équation 6-7	$BDD + H_2O \rightarrow BDD(HO^\bullet) + H^+ + e^-$	315
Équation 6-8	$S_2O_8^{2-} + h\nu_{(248 \text{ to } 351 \text{ nm})} \rightarrow 2SO_4^{\bullet-}$	318
Équation 6-9	$ACl + h\nu \rightarrow ACl^*$	318
Équation 6-10	$ACl^* \rightarrow A^+ + Cl^-$	323
Équation 6-11	$A^+ + H_2O \rightarrow AOH + H^+$	323
Équation 6-12	$HA + h\nu \rightarrow HA^*$	327
Équation 6-13	$HA^* + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	327
Équation 6-14	$2 HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2$	327
Équation 6-15	$Fe(III) - HA + h\nu \rightarrow HA^{\bullet+} + Fe^{2+}$	327

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATZ	Atrazine
ATZ-OH	2-hydroxy-atrazine
BDD	Bore dopé au diamant
CAG	Charbon actif en grain
CdS	Sulfure de Cadmium
CdSe	Sélénure de cadmium
4-CPA	acide 4-Chlorophénoxyacétique
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
2,4-DCP	2,4-Dichlorophénol
DEA	Déséthylatrazine
DEDIA	Déséthyl-désisopropylatrazine
DIA	Désisopropylatrazine
2,4-DP	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
ENH	Électrode normale à hydrogène
EF	Électro-Fenton
EO	Électro-oxydation
EORs	Espèces oxygénés réactives
EPA	Agence de protection de l'environnement
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer

GaAs	Arséniure de gallium
GaP	phosphore de gallium
OMS	Organisation mondiale de la santé
PC	Photocatalyse hétérogène
PD	Photolyse directe
PEC	Photo-électro-catalyse
PEF	Photo-électro-Fenton
POA	Procédés d'oxydation avancée
PZC	Point de charge zéro
SEM	microscopie électronique à balayage
SnO ₂	Dioxyde d'étain
UCV	Unité de couleur vraie
UV-Vis	Spectrophotométrie ultraviolet visible
VL	Voltampérométrie linéaire
WO ₃	Trioxycide de tungstène
XPS	Spectroscopie photoélectronique
XRD	Diffraction X-ray
ZnO	Oxyde de zinc
ZnS	Sulfure de zinc

CHAPITRE 1
SYNTHÈSE

1 SYNTHÈSE

1.1 Introduction

La forte croissance démographique des dernières décennies a entraîné une hausse importante des besoins alimentaires. Pour satisfaire à ces besoins alimentaires, l'utilisation des pesticides représente une solution efficace car les pesticides protègent les cultures contre les insectes ravageurs et les adventices qui sont à l'origine des pertes de la production agricole (Pimentel, 2009). Ainsi, le marché de la vente et de la consommation mondiale des pesticides (produits phytosanitaires et biocides) ne cesse d'augmenter (Drogui *et al.*, 2012). Parmi les pesticides, les herbicides sont les plus utilisés en agriculture, mais aussi pour l'entretien des voiries, jardins, terrains de golf (Blanchoud *et al.*, 2007) et des voies ferrées (Ramwell *et al.*, 2004). Cependant, l'utilisation abusive des herbicides peut être à l'origine du développement des formes de résistances chez les adventices (Délye *et al.*, 2013). À la suite de cette utilisation abusive, le ruissellement et le lessivage des terres agricoles entraînent les résidus de pesticides dans les eaux de surface (Ensminger *et al.*, 2013) et les eaux souterraines (Lamers *et al.*, 2011).

Cette présence de pesticides dans l'environnement a des impacts néfastes sur la santé publique, et chez les organismes aquatiques (Annett *et al.*, 2014). En dehors de ces conséquences sanitaires, Pimentel *et al.* (2014) estiment que l'application de pesticides aux États-Unis génère les pertes économiques annuelles suivantes : 1.1 milliard US \$ pour la santé publique, 2 milliards US \$

pour la contamination des eaux souterraines et 1.5 milliards US \$ pour la résistance des ravageurs face aux pesticides.

Au regard des conséquences environnementales, sanitaires et économiques liées à l'utilisation des pesticides, la mise en œuvre de techniques efficaces de dépollution des eaux contaminées par les pesticides s'avère nécessaire. Parmi les technologies conventionnelles de traitement des eaux, on peut citer des exemples comme l'adsorption sur charbon actif du S-métolachlore (Otero *et al.*, 2014), la chloration de l'atrazine (Ormad *et al.*, 2008), l'ozonation du glyphosate (Brosillon *et al.*, 2006). Cependant, le procédé sur charbon actif ne permet pas la dégradation des pesticides, mais un transfert des pesticides de l'absorbat (eau à traiter) vers la surface de l'adsorbant (charbon actif). D'autre part, la dégradation de polluants organiques par des oxydants chimiques (chlore et l'ozone), implique des risques de formation de sous-produits toxiques et cancérigènes en présence de la matière organique dans l'eau comme les trihalomethanes avec le chlore (Florentin *et al.*, 2011).

Face à cette situation et dans la perspective d'un durcissement réglementaire, une approche de traitement de l'eau de surface contaminée par des phytosanitaires à l'aide de procédés d'oxydation avancée (POAs) peut être envisagée. Les POAs permettent la production des radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) qui sont des oxydants puissants et non sélectifs (Sievers, 2011). De plus, l'utilisation des POAs présente de nombreux atouts comme la faible emprise au sol, l'ajout de faibles quantités de réactifs, et la réduction de la pollution secondaire (réduction de sous-produits d'oxydation).

La présente étude a pour but de développer et d'évaluer les performances épuratoires des procédés photo-électro-catalyse (PEC) et l'électro-photo-Fenton (PEF) pour le traitement d'une eau de rivière contaminée par l'atrazine avec des concentrations relativement faibles (100, 10 et 5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Cependant, l'application des procédés PEC et PEF dans une eau réelle de surface présente certaines incertitudes : i) l'encrassement des électrodes ; ii) l'impact de la turbidité de l'eau sur l'absorption des photons au niveau de la photoanode et; iii) l'impact des colloïdes et ions inorganiques sur l'activité des radicaux hydroxyles.

Des matériaux nanostructurés ont été préparés par la technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence. L'étape de caractérisation a permis de déterminer les propriétés de volume, de surface et optique des photoanodes. Par la suite, l'impact de quelques paramètres opératoires (pH, densité de courant, la source lumineuse, etc.) et les incertitudes liées à l'application des procédés PEC et PEF ont été étudiés. Dans l'optique d'adapter ces procédés (PEC et PEF) pour le traitement des eaux réelles de surface, l'utilisation d'un prétraitement physico-chimique (coagulation-floculation) est requise avant l'application du traitement photo-électro-oxydatif. Toutefois, une étude technico-économique sur le coût des procédés PEC et PEF est cruciale afin d'avoir toutes les informations nécessaire pour orienter le choix opérationnel et technologique.

1.2 Synthèse bibliographique

1.2.1 Classification des pesticides

La classification des pesticides peut se faire en fonction du mode d'action, du groupe chimique, de la structure chimique, et même du cadre législatif.

1.2.1.1 En fonction du mode d'action

Suivant la nature des espèces nuisibles contre lesquelles les pesticides sont destinés, on distingue les herbicides, fongicides, insecticides, nématicides, rodenticides, etc.

❖ Herbicides

Les herbicides sont utilisés pour détruire le développement des plantes adventices. En fonction du mode d'action, on distingue:

- les herbicides qui inhibent la photosynthèse comme l'atrazine, le diuron (Duke, 1990);
- les herbicides qui inhibent la synthèse des acides gras comme le s-métolachlore, l'alachlore (Weisshaar *et al.*, 1988);
- les herbicides qui inhibent la synthèse des acides animés comme le glyphosate (Duke *et al.*, 2008);
- les herbicides qui inhibent la synthèse de la cellulose comme le triazofenamide (Heim *et al.*, 1998);

❖ Fongicides

Les fongicides utilisés en agriculture servent à prévenir (fongicides de surface, de contact) ou à détruire (fongicides pénétrants) le développement des champignons phyto-pathogènes et des maladies cryptogamiques chez les végétaux. On distingue :

- les fongicides à actions multi-sites comme le mélange cuprique (Leroux, 2003) encore appelé «bouillie bordelaise»;
- les fongicides qui inhibent la respiration comme l'azoxystrobine (Petit *et al.*, 2012);
- les fongicides qui inhibent la biosynthèse des acides aminés comme le Pyrimethanil (Fritz *et al.*, 1997);
- les fongicides qui inhibent la biosynthèse des stérols comme le triadimefon (Debieu *et al.*, 1995);

❖ Insecticides

Les insecticides sont des produits utilisés pour lutter contre les insectes. De manière générale, les insecticides sont les pesticides les plus toxiques car ils peuvent affecter les muscles et le système nerveux de l'Homme. On distingue :

- les insecticides neurotoxiques comme le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) (Soderlund *et al.*, 1989), l'endosulfan (Silva *et al.*, 2009), le chlordecone (End *et al.*, 1981);

- les insecticides qui inhibent la respiration cellulaire comme le pyridabène (Louat, 2013);
- les insecticides inhibiteurs de la croissance des insectes comme diflubenzuron (Clarke *et al.*, 1990).

❖ **Nématicides**

Les nématicides sont des produits chimiques utilisés en agriculture pour détruire les nématodes (petits vers non segmentés) nuisibles aux cultures. On distingue les nématicides inhibant l'acétylcholinestérase comme le fosthiazate (Lin *et al.*, 2007), le phénamiphos (Cavelier, 1987).

1.2.1.2 En fonction des groupes chimiques

Les pesticides peuvent être subdivisés en deux principales familles chimiques à savoir les composés inorganiques et les composés organiques de synthèse. Dans la famille des composés organiques de synthèse, l'on peut citer les groupes chimiques suivants:

- **Triazines** (atrazine, simazine, cyanazine, etc.) sont les dérivés de la triazines auxquels sont greffés divers radicaux. Les triazines sont efficaces contre la prolifération des plantes adventices car ils agissent par adsorption radicalaire et non par contact foliaire;

- **Chloroacétamides** (alachlor, s-métolachlore, etc.) sont les dérivés de l'acide chloroacétique dans lequel le groupement OH est remplacé par un groupement amine (Ramade, 2011);
- **Urées substituées** (diuron, linuron, etc.) sont les dérivés organiques de l'urée;
- **Phosphonates** (glyphosate) sont les dérivés de l'acide ortho-phosphorique dans lequel un groupement OH a été remplacé par un radical organique (Ramade, 2011). Ils agissent par contact foliaire sur les plantes;
- **Organophosphorés** (chlorpyrifos, parathion, le malathion, le diazinon, etc.) possèdent un atome de phosphore central qui est pentavalent. Les organophosphorés sont toxiques et peuvent affecter le système nerveux de l'Homme (Rosenstock *et al.*, 1991);
- **Organochlorés** (DDT, dieldrin, lindane, etc.) sont des dérivés obtenus par chloration de divers hydrocarbures. Les organochlorés sont très peu solubles dans l'eau, et sont bannis dans la plupart des pays.

1.2.1.3 En fonction de la structure chimique de l'ingrédient actif

Au Québec (Canada), la classification des pesticides repose sur une méthodologie considérant la structure chimique de l'ingrédient actif. Cette méthodologie permet de distinguer 57 groupes chimiques grâce à la structure de l'ingrédient actif (Dion, 2007). Avec cette classification, des herbicides,

insecticides et fongicides peuvent se retrouver dans un même groupe chimique.

Parmi les groupes chimiques les plus utilisés, on peut citer:

- **Acides phosphoniques et dérivés** : dans ce groupe, l'atome de phosphore doit être lié à au moins un atome d'hydrogène ou à un atome de carbone. On retrouve dans ce groupe chimique le glyphosate ($C_3H_8NO_5P$), le fonofos ($C_{10}H_{15}OPS_2$), l'éthephon ($C_2H_6ClO_3P$);

- **Anilides** : ce sont les pesticides où l'ingrédient actif possède une fonction amide ($R-CONH_2$) et dont au moins un substituant de l'azote est un noyau aromatique. On retrouve dans ce groupe le métolachlore et s-métolachlore ($C_{15}H_{22}ClNO_2$), le penthiopyrade ($C_{16}H_{20}F_3N_3OS$);

- **Chlorotriazines** : ce sont les molécules ayant un cycle à six membres contenant trois atomes d'azote. De plus, au moins un atome d'hydrogène du cycle doit aussi être substitué par un atome de chlore. On retrouve dans ce groupe l'atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$), l'anilazine ($C_9H_5Cl_3N_4$);

- **Thiophosphates** : ce sont les molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et dont l'atome de phosphore a trois atomes d'oxygène et un atome de soufre comme substituants. On retrouve dans ce groupe le diazinon ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$), le chlorpyrifos ($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$), le parathion ($C_{10}H_{14}NO_5PS$);

- **Urées** : ce sont les molécules possédant un groupement urée (H_2NCONH_2) pouvant se trouver à l'intérieur d'un cycle. Dans ce groupe, on retrouve le diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), linuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$), cyazofamide ($C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$).

1.2.1.4 En fonction du cadre législatif: cas du Canada et du Québec

Du point de vue législatif, la classification des pesticides au niveau fédéral diffère de celle de la province de Québec. Toutefois, il existe des correspondances entre ces deux systèmes (Tableau 1-1).

Dans la classification fédérale, les pesticides sont regroupés selon leur catégorie d'usage à savoir : les pesticides à usage restreint, les pesticides à usage commercial qui sont eux même subdivisés en deux sous-catégories (industrielle et agricole), et les pesticides à usage domestique. Alors que dans la province de Québec, les pesticides sont regroupés en fonction de différents niveaux de risque pour l'environnement et pour la santé. D'après cette classification québécoise, plus le risque présenté par un pesticide est élevé, plus l'exigence liée à sa vente est restrictive. Par exemple, les exigences les plus sévères s'appliquent à la classe 1 (MDDELCC, 2017b).

Tableau 1-1 Classes fédérales et québécoises des pesticides

Classification Fédérale	Classification Québécoise
-	Classe 1
Restreinte	Classe 2
Commerciale (industrielle ou agricole)	Classe 3
Domestique	Classe 4 et 5

1.2.2 Ventes et utilisation des pesticides

Actuellement, la consommation mondiale des pesticides est estimée à plus de 3 milliards de tonnes (Pimentel, 2009) dont 25% sont utilisés aux États-Unis et 45% en Europe (De *et al.*, 2014).

1.2.2.1 États des marchés importations et exportations des pesticides

Grâce à la base de données FAOSTAT (FAO, 2017), un échantillon de six pays à fort potentiel agricole (États-Unis, Chine, France, Inde, Canada et Afrique du sud) a été choisi pour une étude comparative du marché de l'importation et de l'exportation des pesticides pour la période allant de 2005 à 2015. De manière générale, on constate que l'importation de pesticides est importante dans les pays comme la France, le Canada et les États-Unis (figure 1-1a). Cette situation peut s'expliquer par la volonté de ces pays d'accroître leurs productions agricoles; mais aussi pour la production des biocarburants (CAAAQ, 2008). Par ailleurs, les faibles valeurs d'importations dans les pays comme la Chine ou l'Inde peuvent s'expliquer par une forte production au niveau local.

S'agissant des exportations, la Fig. 1-1b montre une hausse croissante respectivement en France, aux États-Unis, en Chine et en Inde. Cette hausse de l'exportation des pesticides dans ces pays peut être liée aux ventes dans les pays à faibles revenus qui veulent accroître leurs productions agricoles face à l'érosion des sols, la désertification, ce afin de cesser d'être de gros importateurs de produits alimentaires (Godfray *et al.*, 2010).

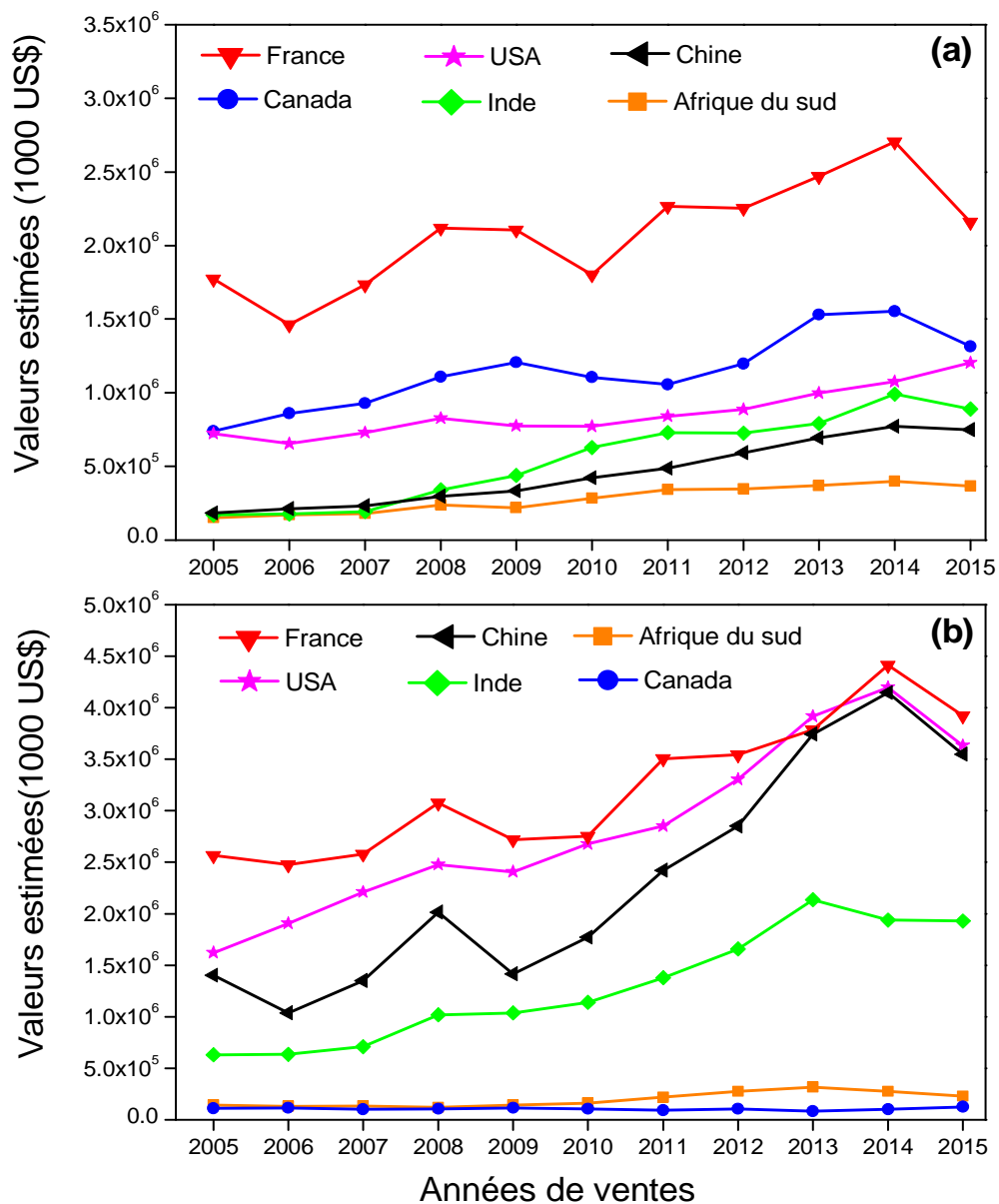


Figure 1-1. **Marchés de pesticides dans six pays à fort potentiel agricole durant la période allant de 2005 à 2015: (a) évolution des importations; (b) évolution des exportations. Données provenant de FAO (2017).**

1.2.2.2 Ventes des pesticides au Canada

La base de données OCDE Statistiques (OECD, 2017), a permis de comparer la vente de pesticides pour la période allant de 2010 à 2014. La figure 1-2, montre que la vente des pesticides au Canada est croissante de 2010 à 2013, puis elle décroît d'environ 7% en 2014 (75122 tonnes). De même, la figure 1-2 montre que les ventes de pesticides au Canada sont supérieures à celles d'autres pays membres de l'OCDE comme le Pays-Bas; ceci pouvant s'expliquer par la législation très stricte au sein de l'Union Européenne qui interdit l'usage de nombreuses substances encore en vigueur au Canada comme l'atrazine. D'autre part, les ventes de pesticides au Canada sont inférieures à celle du Mexique (pays à forte activités agricoles avec une législation moins contraignante).

En fonction du mode d'action des pesticides, la figure 1-3 montre que les herbicides sont les plus vendus, suivis des fongicides et des insecticides. De 2008 à 2014, la vente des herbicides, fongicides et insecticides représentent respectivement 78.12%, 10.71% et 4.77% des ventes des pesticides au Canada. La forte vente et/ou utilisation des herbicides au Canada est liée à production des principales cultures de rentes que sont les céréales (maïs), les graines oléagineuses (colza, soja) et les plantes maraichères.

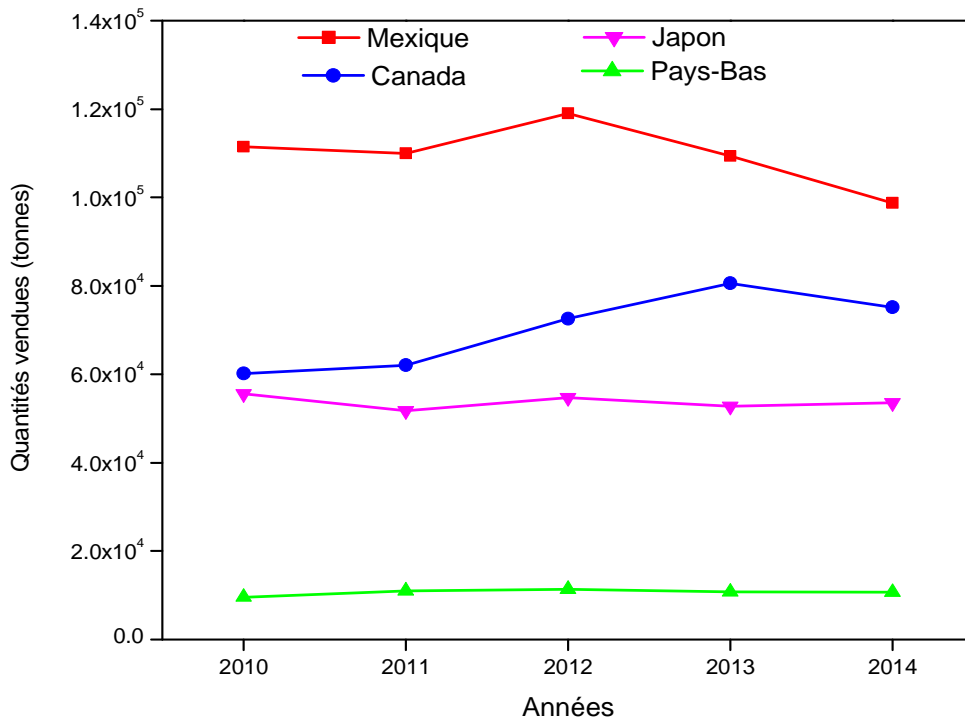


Figure 1-2. Évolution de vente des pesticides au Canada et comparaison avec d'autres pays membres de l'OCDE Données provenant de l'OCDE statistiques (OECD, 2017).

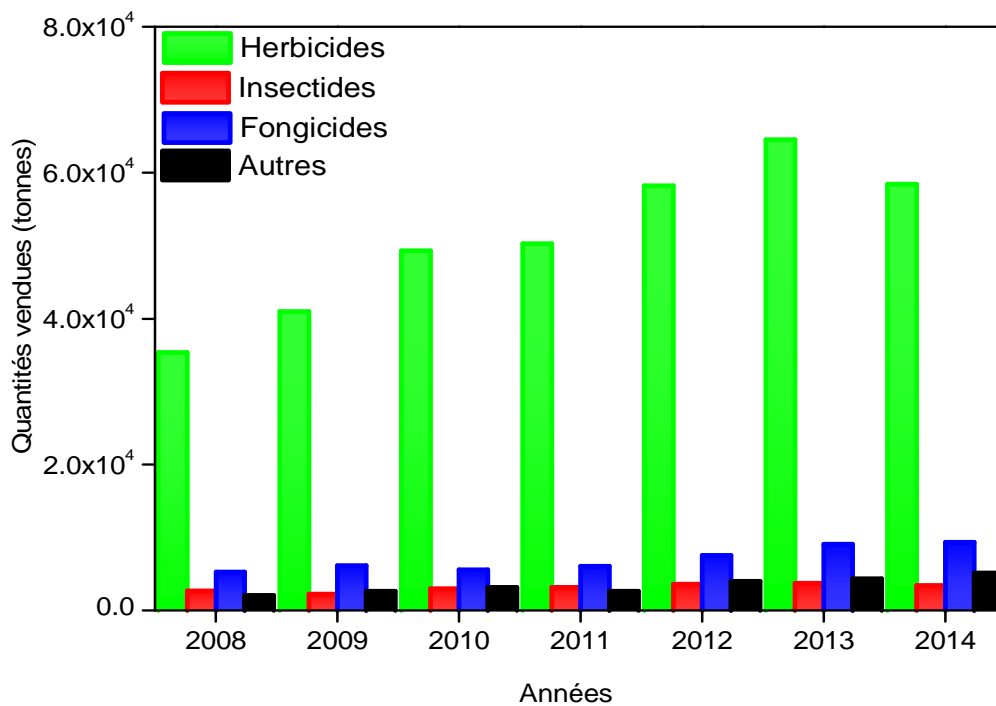


Figure 1-3. Évolution de la vente des pesticides au Canada, en fonction de leurs modes d'actions pour la période allant de 2008 à 2014. Données issues de l'OCDE statistiques(OECD, 2017).

1.2.2.3 Utilisation des pesticides au Québec

La synthèse de données MDDELCC (2017a) a permis d'élaborer le Tableau 1-2 qui montre l'évolution de l'utilisation des pesticides en fonction du groupes chimiques pour la période allant de 2005 à 2015.

On constate que le groupe chimique des acides phosphoniques et ses dérivés dans lequel se trouve le glyphosate est le plus utilisé au Québec. De 2005 à 2012, la hausse de l'utilisation de ce groupe chimique est d'environ 43%, et, la plus forte utilisation a été enregistrée en 2014 (1858378 kg i.a.). Le groupe chimique des biscarbamates où sont classés les fongicides comme le mancozèbe et le métirame occupe la seconde place, avec une forte utilisation est observée en 2010 (585 663 kg i.a.). La troisième place est occupée par le groupe chimique des anilides dans lequel est classé le s-métolachlore, l'évolution ce groupe chimique est très fluctuante et la plus forte utilisation a été observée en 2014 (325 168 kg i.a.). Par ailleurs, l'utilisation du groupe chimique des chlorotriazines où l'on retrouve l'atrazine est en baisse d'environ 30% de 2005 à 2011; de même que les carbamates (72%) de 2007 à 2013, et des organochlorés (87%) de 2008 à 2015.

Les différentes baisses observées peuvent s'expliquer par les risques élevés pour la santé et l'environnement de certains ingrédients actifs comme l'endosulfan chez les organochlorés ou l'atrazine chez les chlorotriazines (MDDELCC, 2017a).

Tableau 1-2 Évolution de l'utilisation des pesticides dans la province de Québec – Canada en fonction des groupes chimiques

GROUPES CHIMIQUES	Utilisation de pesticides au Québec (kg i.a.)										
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
*Phosphoniques	978511	999584	1009156	1469317	1388263	1395134	1511302	1712684	1560213	1858378	1655422
Biscarbamates	530183	356571	555401	396127	443052	585663	275283	424736	209333	327694	314865
Anilides	197317	173402	152662	207598	197908	239207	245630	252734	216223	325168	273124
*Aryloxy-carboxyliques	228227	185708	163083	154836	150598	125361	144890	152637	187712	152418	178953
Inorganiques	41101	47562	48853	46993	63665	55342	50746	67052	81865	83585	93651
Chlorotriazines	258638	199095	230355	225622	198992	187041	156719	163289	145663	145542	118818
Benzonitriles	121723	112858	89242	101724	137570	135380	131840	118839	107484	105450	96840
*Acides Phtaliques	60209	92472	79952	79184	70051	72851	36811	72549	64937	63168	56096
Urées	27410	39246	29423	24967	26120	3949	31328	26657	25962	20485	24922
Organochlores	8919	7357	6930	33092	27409	6867	7392	5146	4232	4127	4116
Carbamates	19175	17315	23660	15729	15819	12327	9530	8025	6698	8613	51499

* Acides et dérivés

1.2.3 Sources d'émissions des pesticides dans l'environnement

Au cours de la fabrication, du transport et de l'utilisation des pesticides, il y a des risques d'émissions de ces composés chimiques dans l'environnement.

1.2.3.1 Sources ponctuelles

Les explosions d'usines à pesticides comme celle de Bhopal en Inde (décembre 1984), de Córdoba au Mexique (mai 1991) ou de Toulouse en France (juin 2005) sont les sources ponctuelles majeures. Parmi les sources ponctuelles mineures, l'on peut citer le nettoyage des appareils utilisés pour l'épandage des pesticides, la gestion inadéquate des contenants et des fonds de cuve.

1.2.3.2 Sources diffuses

Il s'agit du traitement de semences qui émet des poussières, des techniques d'épandage des pesticides (procédé pneumatique, aérien, traitement par micro-irrigation, etc.), et surtout du lessivage des terres agricoles qui entraîne les résidus de pesticides dans l'eau de surface et souterraine.

La figure 1-4, montre les voies de transfert des pesticides dans l'environnement et les milieux d'exposition chez l'Homme. D'après cette figure, on distingue les voies de transferts comme le lessivage, le ruissellement, l'érosion, etc. S'agissant des milieux d'exposition on a les milieux directs comme l'air et le sol, alors que les milieux d'exposition indirects sont l'eau potable et les aliments.

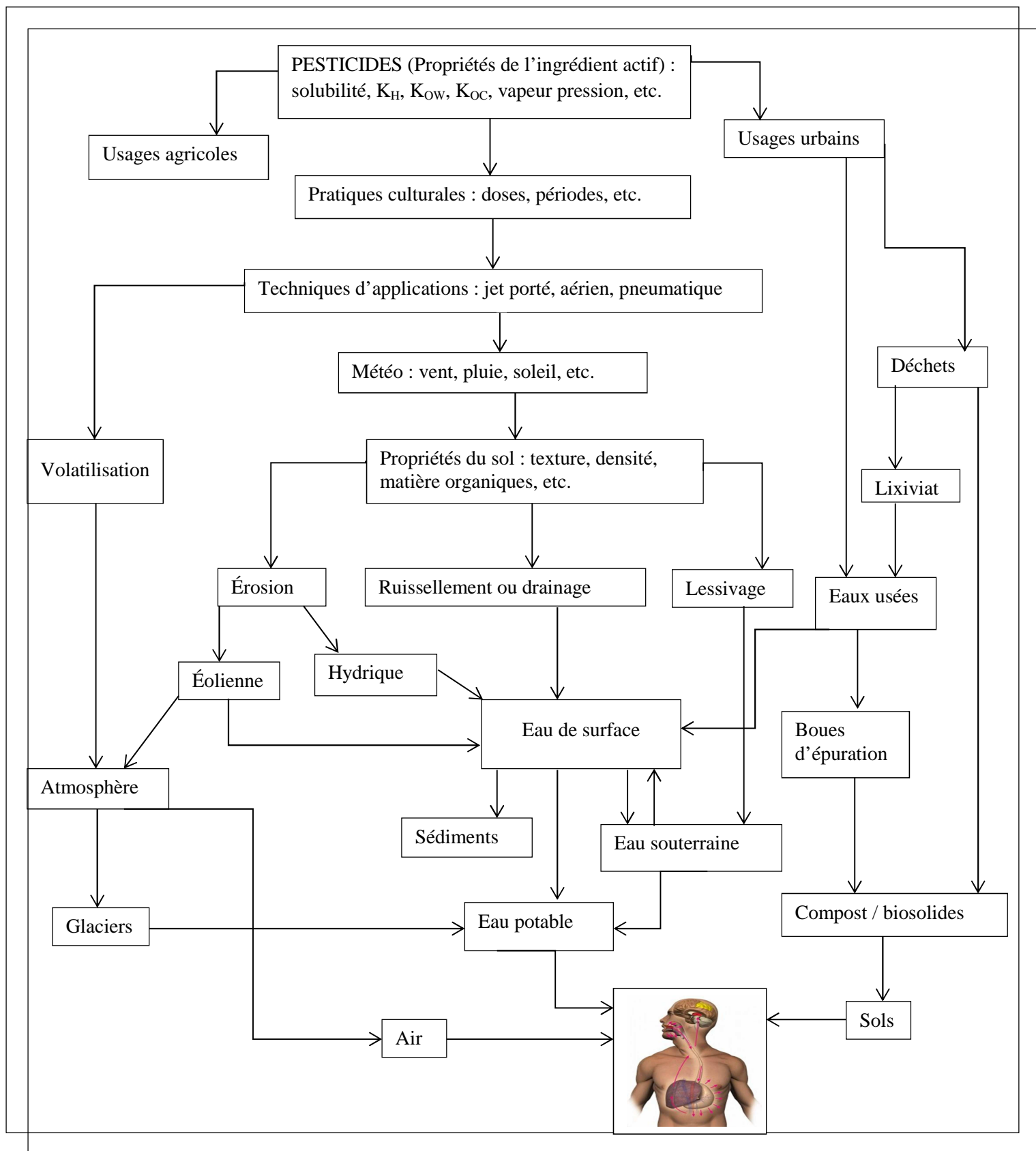


Figure 1-4. Présence des pesticides dans l'environnement et milieux d'exposition chez l'Homme

1.2.4 Présence des pesticides dans l'environnement

Les pesticides et leurs sous-produits de dégradation sont présents dans divers compartiments de l'environnement à savoir l'air (Aulagnier *et al.*, 2008); les eaux de ruissellement (Caron *et al.*, 2012), de surface (Williams *et al.*, 2014), souterraines (Van Stempvoort *et al.*, 2014), l'eau potable (Segura *et al.*, 2011); l'eau usée (Ghanem *et al.*, 2007a); les sols et sédiments (Devault *et al.*, 2009), les lixiviats de décharges (Kjeldsen *et al.*, 2002) et même dans les glaciers en arctique (Weber *et al.*, 2010).

Au Canada, les herbicides comme l'atrazine, le glyphosate, et métolachlore, figurent parmi les pesticides les plus souvent détectés dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans la province de Québec, la fréquence de détection de ces herbicides est généralement supérieure à 80% dans les rivières situées en zones de fortes productions de maïs et soja (Giroux, 2015; Giroux *et al.*, 2012). Le tableau 1-3 présente les différentes concentrations des herbicides (atrazine, métolachlore et glyphosate) détectées dans l'eau de surface, souterraine, et souvent dans l'eau potable au Canada.

Cette présence de pesticides dans l'environnement a des impacts sur la sante publique. D'après Eddleston *et al.* (2002), l'Organisation mondiale pour la santé (OMS) estime qu'il y a chaque année trois millions de cas d'empoisonnement et 220 000 morts à causes des pesticides. De même, la manipulation et l'exposition aux pesticides peuvent causer des maladies neurodégénératives (Parrón *et al.*, 2011), congénitales (Shaw *et al.*, 1999), et même provoquer la naissance de prématurés (Rinsky *et al.*, 2012). D'autre part, la présence des pesticides peut causer une toxicité aiguë et même chronique chez les espèces aquatiques (Annett *et al.*, 2014), les amphibiens (Koprivnikar, 2010), et les insectes pollinisateurs comme les abeilles (Sanchez-Bayo *et al.*, 2014)

Tableau 1-3 Concentration de l'atrazine, métolachlore et glyphosate détectées dans l'eau au Canada

Pesticide	Matrice	Localisation	Pays	Concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Références
				Minimum	Maximum	Moyenne	
Atrazine	Eau de surface	Ontario	Canada	ND	3.91	0.27	Byer <i>et al.</i> (2011)
		Montréal		-	0.225	0.024	Daneshvar <i>et al.</i> (2012)
		Yamaska, Québec		0.045	0.24	-	Aulagnier <i>et al.</i> (2008)
	Eau souterraine	Colombie Britannique	Canada	0.007	0.011	-	Woudneh <i>et al.</i> (2009)
	Eau usée	Montréal	Canada	-	0.033	0.014	Daneshvar <i>et al.</i> (2012)
Métolachlore	Eau de surface	Ontario	Canada	0.024	5.29	0.37	Kurt-Karakus <i>et al.</i> (2008)
				ND	1.83	0.19	Byer <i>et al.</i> (2011)
		Yamaska, Québec		0.003	0.644	-	Aulagnier <i>et al.</i> (2008)
Glyphosate	Eau de surface	Ontario	Canada	17.0	40.8	-	Struger <i>et al.</i> (2008)
	Eau souterraine	Georgian Bay, Ontario	Canada	0.060	12.5	-	Crowe <i>et al.</i> (2011)
		Jasper, Alberta		-	0.042	-	Van Stempvoort <i>et al.</i> (2014)

ND = Non déterminée ; (-) = Données non précisées par les auteurs

Au regard de la présence et de la persistance des pesticides dans l'environnement, de leurs toxicités chez l'Homme et chez les autres êtres vivants; l'application des stratégies de mitigation visant à réduire la contamination des eaux de surface par les pesticides agricoles s'avère être essentielle. Parmi ces stratégies, on peut citer la réduction à la source, en limitant l'utilisation ou la consommation de certaines molécules; l'implantation de pratiques de gestion bénéfiques d'ordre structurel, telle que la présence de bandes riveraines végétalisées, permet de réduire jusqu'à 90-95% la concentration en herbicides parvenant aux cours d'eau par ruissellement de surface (Lafrance *et al.*, 2013). D'autre part, il existe des législations à portée nationale, sous régionale et même internationale ayant pour but de fixer les concentrations maximales admissibles des pesticides dans l'environnement. Ces actions sont entreprises par les gouvernements en appliquant le principe de précaution envers les pesticides afin d'assurer la protection des Hommes et de l'environnement.

1.2.5 Législations sur les pesticides : cas dans l'eau

La législation environnementale sur la présence des pesticides dans l'eau devient de plus en plus restrictive. En fonction du type de pesticide, de ses effets connus sur la santé et des effets esthétiques sur la qualité de l'eau (goût, odeur, etc.), la concentration maximale admise dans l'eau est fixée. Le tableau 1-4 présente les recommandations de l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour certains pesticides dans l'eau potable. Dans ce tableau 1-4, les valeurs fixées par l'OMS sont comparées avec la réglementation sur la qualité de l'eau

potable au Canada, aux États-Unis et en Nouvelle Zélande. On constate par exemple pour l'atrazine qu'une valeur maximale de 2.0 µg L⁻¹ est recommandée par l'OMS, alors qu'au Canada cette valeur est fixée à 5.0 µg L⁻¹ et aux États-Unis cette valeur est 3.0 µg L⁻¹.

Tableau 1-4 Recommandations sur la qualité de l'eau potable pour les pesticides

Pesticides (µg L ⁻¹)	OMS ^(a)	Pays		
		Canada ^(b)	USA ^(c)	Nouvelle-Zélande ^(d)
2,4-D	30	100	70	40
Atrazine	2.0	5	3	2.0
Carbaryl	-	90	-	-
Carbofurane	7.0	90	40	8.0
Chlorpyrifos	30	90	-	40
Diazinon	-	20	-	10
Diquat	10	70	20	10
Diuron	-	150	-	20
Glyphosate	900	280	700	370
Lidane	2.0	-	0.2	2.0
Métolachlore	10	50	-	10
Pentachlorophenol	9.0	60	1.0	10
Picloram	-	190	500	20
Simazine	2.0	10	4.0	2.0

(a) (Organisation Mondiale de la Santé, 2008)

(b) (Santé Canada, 2014)

(c) (EPA, 2013)

(d) (Ministère de la Santé Nouvelle-Zélande, 2015)

Afin de respecter les normes et règlements sur la qualité des eaux, il est nécessaire d'assurer un traitement adéquat de l'eau contaminée par les pesticides.

1.2.6 Traitement des eaux contaminées par les pesticides

Dans le traitement des eaux contaminées par les pesticides, il existe des procédés conventionnels et des procédés d'oxydation avancée qui peuvent être appliqués ou combinés suivants les objectifs recherchés.

1.2.6.1 Traitement par procédés conventionnels

Il s'agit des procédés biologiques pouvant être aérobies ou anaérobies, des procédés physiques comme la filtration, et des procédés chimiques.

1.2.6.1.1 Traitement biologique

C'est un traitement relativement peu coûteux et adéquat pour traiter à grande échelle l'eau contenant des polluants organiques biodégradables. Dans ce procédé, les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation. Ces microorganismes peuvent être mobiles ou fixer sur des supports. Pour des exemples d'application du procédé biologique, on peut citer Ghanem *et al.* (2007b) qui dégradent le Chlorpyrifos et obtiennent un taux d'élimination de 48% après 4 jours de traitement à l'aide des boues activées. De même, avec un bioréacteur à membrane, Ghoshdastidar *et al.* (2013) dégradent le mécoprop et obtiennent après 112 jours de traitement un taux d'élimination de 69%.

On constate que le traitement biologique des eaux contaminées par des produits phytosanitaires nécessite plusieurs jours, et les taux d'élimination sont faibles car les produits phytosanitaires sont en général des composés organiques non biodégradables.

1.2.6.1.2 Traitement physique : la filtration

La filtration est le processus physique le plus utilisé pour l'élimination des pesticides dans l'eau. Ce processus consiste à faire circuler l'eau à travers des membranes ou des matériaux comme le sable et le charbon actif.

❖ Filtration gravitaire

Le charbon actif en grain (CAG) est très utilisé pour la filtration gravitaire de l'eau car sa structure poreuse permet l'adsorption d'une large gamme de polluants organiques (Suhas *et al.*, 2007). Cependant, à cause du prix de vente souvent élevé du CAG, des matériaux à faible coût comme le biochar ont été développés et permettent une adsorption efficace des pesticides. Par exemple, les travaux de Cao *et al.* (2010) sur l'atrazine (10 mg L^{-1}) montrent une adsorption de 77% après 4 heures de traitement. L'utilisation des cendres de combustion des déchets agricoles (Singh, 2009) et industriels (Gupta *et al.*, 2006), des déchets de pneus en caoutchouc Gupta *et al.* (2011) permettent également d'éliminer les produits phytosanitaires dans l'eau par adsorption.

Toutefois, la saturation des sites actifs l'adsorbant (charbon actif, biochar, etc.) par l'adsorbat (polluant, matière organique, etc.), le coût de la régénération de l'adsorbant contaminé par traitement thermique, chimique ou biologique sont les inconvénients majeurs de la filtration gravitaire.

❖ Filtration membranaire

Les membranes utilisées pour faire circuler l'eau sous pression peuvent être de nature organique ou minérale, et sont classés en fonction du diamètre des pores sur les parois des fibres. On distingue les membranes de microfiltration (de l'ordre de 100 nanomètres), les membranes d'ultrafiltration (de l'ordre de 10 nanomètres), les membranes de nanofiltration (de l'ordre de 1 nanomètre) et les membranes d'osmose inverse (de l'ordre de 0.1 nanomètre). Van der Bruggen *et al.* (1998) utilisent une membrane de nanofiltration (seuil de coupure de la masse molaire 200 Da) pour l'élimination de l'atrazine (2.5 mg L^{-1}), ils obtiennent une rétention de 92% sous une pression de 15 bars. Alors que les travaux de Comerton *et al.* (2008) comparent l'efficacité de la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO) pour l'élimination du métolachlore, de l'alachlore et de l'atratone. Malgré l'efficacité des membranes pour la rétention des pesticides, le coût du procédé (comme la consommation énergétique), la gestion du concentrât et le risque de colmatage sont les inconvénients majeurs du procédé. De plus, il faut tenir compte du caractère hydrophobe ou hydrophile des ingrédients actifs du pesticide.

1.2.6.1.3 Traitement chimique

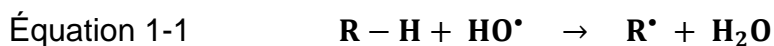
Les oxydants chimiques comme le chlore et l'ozone peuvent aussi servir à dégrader les pesticides. On peut citer la chloration pour l'oxydation du glyphosate (Brosillon *et al.*, 2006), de l'atrazine (Ormad *et al.*, 2008), du diuron et isoproturon (Acero *et al.*, 2007). L'ozonation pour l'oxydation du métolachlore,

alachlore (Hladik *et al.*, 2005). La dégradation des pesticides par les oxydants chimiques peut être une solution prometteuse. Cependant en présence de la matière organique dans l'eau, l'utilisation du chlore ou de l'ozone, implique des risques de formation de sous-produits toxiques et cancérigènes comme les trichlorométhanes avec le chlore (Florentin *et al.*, 2011) ou les bromates avec l'ozone (von Gunten *et al.*, 1994).

1.2.6.2 Traitement par procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) génèrent des espèces radicalaires très réactives et non sélectifs appelés radicaux hydroxyles (Glaze *et al.*, 1987). Dans le traitement des eaux, le radical hydroxyle (HO^\bullet) est l'oxydant le plus puissant que l'on puisse utiliser (Kraft *et al.*, 2003). Les radicaux hydroxyles dégradent les Polluants Organiques Persistants (POPs) ainsi que leurs sous-produits de dégradation (Guinea *et al.*, 2008; Sievers, 2011).

D'après Zaviska *et al.* (2009), les réactions d'oxydation de composés organiques impliquant les radicaux hydroxyles sont des réactions d'abstraction d'hydrogène des liaisons (équation 1-1) ou des réactions d'addition électrophile (équation 1-2).



De manière globale, les différentes techniques de POAs peuvent être regroupées en procédés électrochimiques, photochimiques et photo-électrochimiques. Le chapitre 2 présente les avantages et inconvénients des POAs, ainsi que la comparaison de l'efficacité des POAs pour la dégradation d'un pesticide (atrazine) à concentration initiale identique ($C_0 = 0.1 \text{ mM}$).

Dans le cadre de nos travaux, les POAs ont été retenus pour le traitement des eaux de surface contaminées par l'atrazine. Parmi les POAs appliqués, un procédé combinant la photolyse, la photocatalyse hétérogène et l'électrochimie a été développé : il s'agit de la photo-électro-catalyse (PEC).

1.2.7 Traitement des eaux par photo-électro-catalyse (PEC)

Le procédé photo-électro-catalyse (PEC) peut être décrit comme étant le procédé photocatalytique hétérogène assisté par l'électrochimie (XU *et al.*, 2001). Cette partie décrit son mécanisme et les facteurs pouvant affecter son efficacité.

1.2.7.1 Principe du procédé PEC : cas d'une photoanode TiO_2

L'irradiation d'une photoanode (cas du TiO_2) permet l'absorption des photons ayant une énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite ($h\nu \geq 3.2 \text{ eV}$). Cette photo-excitation du semi-conducteur permet de promouvoir le passage des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette migration d'électrons génère des paires électrons-trous (e_{CB}^- / h_{VB}^+) au niveau de la BV (figure 1-5).

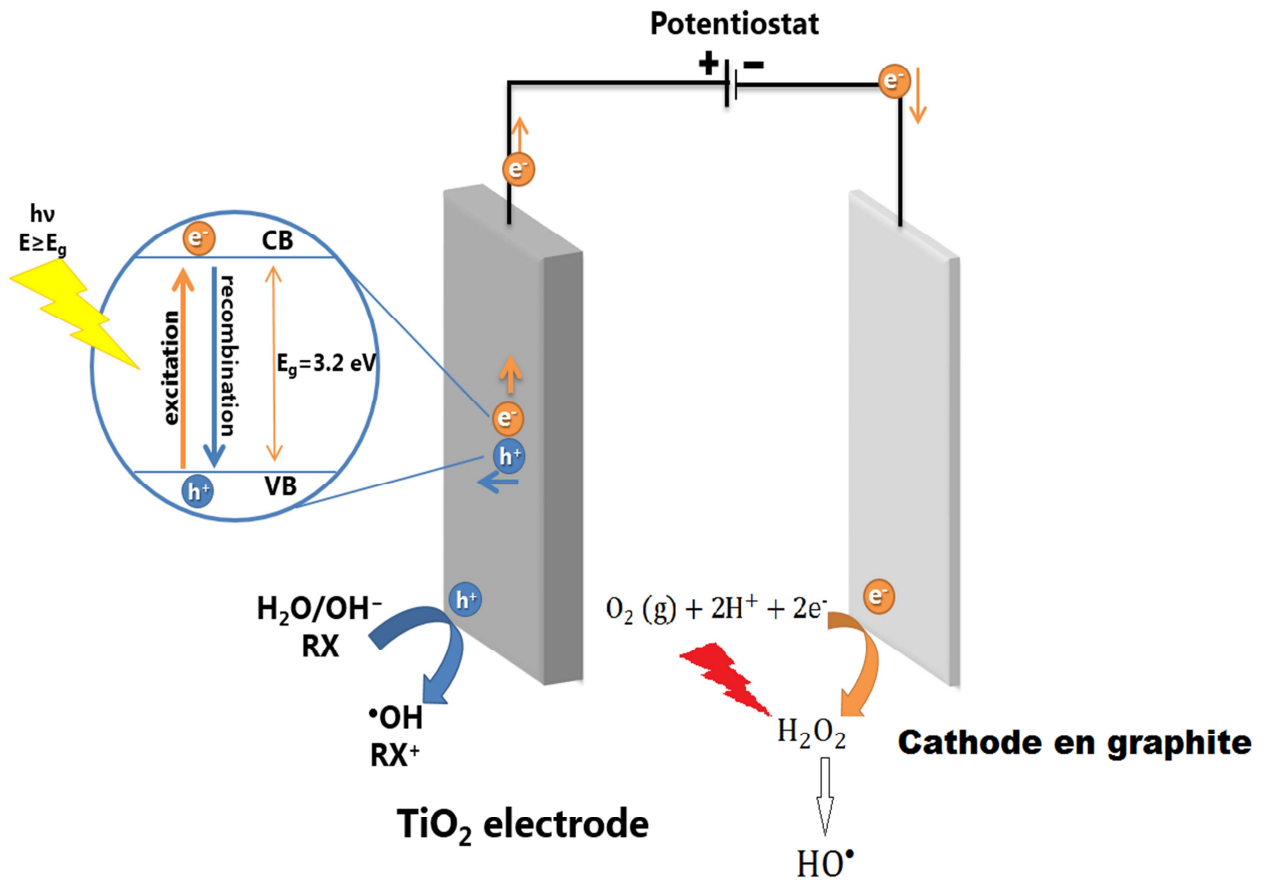
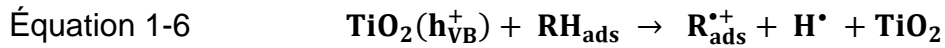
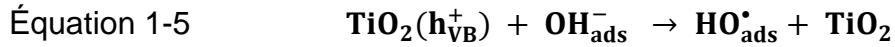
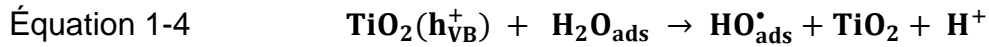
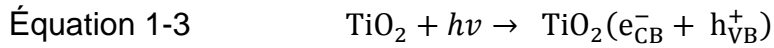
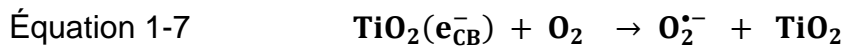


Figure 1-5. Mécanismes et réactions de surface du procédé. D'après Bessegato *et al.* (2014), modifié.

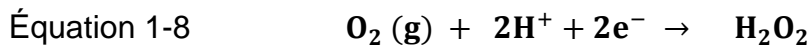
D'après Yang *et al.* (2009), Les trous photogénérés au niveau de la BV permettent l'oxydation des molécules d'eau et des ions hydroxydes en radicaux hydroxyles (équations 1-3 à 1-5). Ces trous sont également le siège de l'oxydation des polluants (RH_{ads}) à la surface de la photoanode (équation 1-6).



Les photoélectrons ayant migrés vers la BC réagissent avec des accepteurs d'électrons comme l'oxygène dissous pour former des espèces oxygénées réactives tels que les radicaux superoxydes (équation 1-7).



Par ailleurs, l'apport d'une cathode en graphite ou en carbone vitreux permet la production *in situ* du peroxyde d'hydrogène (équation 1-8) qui empêche la recombinaison des électrons-trous (Xie *et al.*, 2006).



De plus sous irradiation UV ≤ 300 nm, H_2O_2 subit une scission homolytique pour donner des radicaux hydroxyles (Oturán *et al.*, 2014). Ce qui permet d'améliorer l'efficacité du procédé PEC.

1.2.7.2 Paramètres opératoires d'efficacité du procédé PEC

L'efficacité dépend de nombreux paramètres comme la nature de la photoanode (Zhang *et al.*, 2009), le potentiel externe appliqué, l'intensité lumineuse, le pH et la nature des électrolytes (Wang *et al.*, 2009).

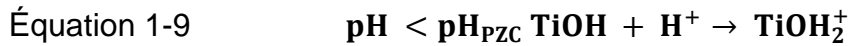
❖ Potentiel externe

Le potentiel externe appliqué permet d'éviter la recombinaison des électrons / trous. Cela amplifie au niveau de la BV, les réactions d'oxydation directe des polluants adsorbés à la surface de la photoanode et la production des radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau et des ions hydroxydes. Les travaux de Wang *et al.* (2009) sur la dégradation du 4-chlorophenol montrent l'influence du potentiel externe sur l'efficacité du procédé PEC. Pour des valeurs de potentiel allant de 0 à 0.6 V, ils obtiennent des taux de dégradation croissants de 80.7 à 95.1%. Cependant, il existe un potentiel optimal, et au-dessus de cette valeur l'efficacité du procédé PEC décroît car un courant de saturation se forme lorsque le potentiel externe atteint une certaine valeur. De nombreux auteurs attestent qu'on a une oxydation du TiO_2 avec un potentiel externe supérieure à 3V (Torresi *et al.*, 1987; Yang *et al.*, 2009).

❖ Valeur du pH

Le pH est un paramètre qui affecte la capacité d'adsorption et de désorption du polluant organique à la surface de la photoanode. Dans le cas d'une photoanode en TiO_2 , à des valeurs de pH inférieures au point de charge zéro ($\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6.25$)

la surface du TiO₂ est chargée positivement et on assiste à la désorption ou à la répulsion des composés de charges positives (équation 1-9). À des valeurs de pH supérieures au pH_{PZC}, la surface du TiO₂ est chargée négativement et l'on assiste à la répulsion des composés de charges négatives (équation 1-10).



Les travaux de Yang *et al.* (2009) attestent que l'efficacité optimale du procédé PEC est obtenue à des valeurs de pH basique car la présence en concentration élevée des ions hydroxydes favorisent la formation des radicaux hydroxyles (équation 1-11).



Par contre, de nombreuses études sur la dégradation du pentachlorophenol (Quan *et al.*, 2007), du 4-chlorophenol (Wang *et al.*, 2009), et de l'atrazine (Parra *et al.*, 2004) montrent une meilleure efficacité du procédé PEC à pH acide. Toutefois, cela dépend aussi de la structure des molécules et de leur pKa.

❖ Effet de l'intensité lumineuse

L'augmentation de l'intensité lumineuse favorise une meilleure excitation du catalyseur et par conséquent une importante dégradation du polluant. Wang *et al.* (2009) obtiennent après 3 heures de traitement une dégradation croissante et proportionnelle du 4-chlorophenol dans l'ordre des intensités suivantes :

$0.7 \text{ mW cm}^{-2} < 1.2 \text{ mW cm}^{-2} < 2.5 \text{ mW cm}^{-2}$. Cependant, le spectre d'adsorption du polluant à dégrader est un indice pour déterminer l'intensité lumineuse optimale appropriée pour la dégradation de ce polluant. Ce qui permet de minimiser le coût des lampes et la consommation énergétique.

❖ **Concentration initiale du polluant**

De fortes concentrations de polluants organiques peuvent saturer la surface et les sites actifs de la photoanode, et, aussi réduire l'absorption des photons lumineux nécessaires à l'excitation du photocatalyseur (Chong *et al.*, 2010). De plus, dans un réacteur la production des oxydants totaux (radicaux hydroxyles et autres espèces oxygénées réactives) varie peu. De ce fait, face à de fortes concentrations en polluants, l'efficacité du procédé PEC est réduite car la quantité des espèces oxydantes peut devenir limitant (Zhao *et al.*, 2007).

Toutefois d'après Konstantinou *et al.* (2004), dans le procédé PEC, la dégradation du polluant résulte d'une part de la probabilité que les oxydants se forment sur la surface de la photoanode et, d'autre part de la probabilité que les oxydants formés réagissent avec le polluant organique en solution. Ainsi, il peut arriver que la probabilité de réaction entre le polluant organique et les espèces oxydantes soit faible à cause de la présence des ions inorganiques (piégeurs d'oxydants) qui réagissent aussi avec les trous positifs "h⁺" au niveau de la BV de la photoanode; inhibant ainsi la formation des radicaux hydroxyles (Malato *et al.*, 2009). De ce fait, en présence de faible concentration initiale du polluant organique (micro à nanogrammes), l'efficacité du procédé PEC peut être réduite

dans une eau de surface alors qu'elle sera optimale dans une eau synthétique contenant uniquement la molécule à éliminer.

❖ Influence de la température

À de basses températures, il y a augmentation de l'énergie d'activation apparente, alors qu'à des hausses de température supérieures à 80°C, l'adsorption exothermique de réactifs tend à devenir l'étape de limitation. Par conséquent l'énergie d'activation apparente devient négative. Ainsi, pour avoir une meilleure photo-dégradation des polluants, la température du milieu réactionnel doit être comprise entre 20 et 80°C. De plus, la solubilité de l'oxygène diminue lorsque la température augmente. Ce qui affecte la cinétique de la dégradation (Malato *et al.*, 2009).

❖ Influence de l'oxygène dissous

En agissant comme accepteur d'électrons, l'oxygène dissous permet de réduire la vitesse de la recombinaison des électrons-trous. De plus l'oxygène dissous contribue à la formation des EORs comme les radicaux superoxydes (équation 29). Zhao *et al.* (2007) en présence d'une lampe UVA externe (8 W), d'un apport en oxygène (40 mL min⁻¹), d'un courant d'intensité de 3.2 mA, à pH = 7, obtiennent une dégradation optimale du 2,4 Dichlorophénol (93.2%).

❖ Nature du semi-conducteur

Plusieurs semi-conducteurs comme le SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, CdS, ZnS ont été testés comme photocatalyseurs (Robert, 2007). Cependant, le TiO₂ reste le

photocatalyseur le plus utilisé car il est peu coûteux, photostable, possède une photosensibilité élevée, biologiquement et chimiquement inerte (Fujishima *et al.*, 2000; Hoffmann *et al.*, 1995). Les trois formes allotropiques du TiO_2 couramment utilisés sont l'anatase, le rutile et la brookite. Les propriétés cristallographiques de ces formes cristallines du TiO_2 sont résumées dans le tableau 1-5.

D'après ce tableau, on constate que les liaisons Ti-O dans le rutile sont plus courtes que dans l'anatase, cela s'explique par la largeur de la bande interdite du rutile (3.0 eV) alors que celle de l'anatase est de 3.2 eV (Scanlon *et al.*, 2013). De même ce tableau montre que le TiO_2 possède un rendement quantique élevé sous sa forme anatase. Cependant, la forme anatase ne peut être active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm (rayonnements UV). Ce qui rend le procédé PEC peu intéressant d'un point de vue énergétique car le rayonnement UV représente moins de 5% du spectre solaire (Pelaez *et al.*, 2012).

Afin de rentabiliser le procédé photo-électro-catalyse, il est nécessaire de promouvoir la photoréponse du TiO_2 dans le visible. Ce qui permettrait d'utiliser une énergie d'activation abondante et surtout renouvelable : l'énergie solaire. Pour atteindre cet objectif, de nombreux laboratoires de recherche ne cessent d'innover dans la synthèse de nouveaux photocatalyseurs à base du TiO_2 actifs dans le visible grâce à des dopages chimiques (ajouts d'éléments métalliques et non métalliques), au couplage avec d'autres semi-conducteurs ayant un gap plus faible (co-catalyseurs), etc.

Tableau 1-5 Propriétés cristallographiques, thermodynamiques, et optiques des polymorphes du TiO₂, d'après (Pelaez *et al.*, 2012; Stride *et al.*, 2010).

	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristalin	tétragonal	tétragonal	orthorhombique
Espacement atomique (Å)	a = b = 3.784	a = b = 4.596	a = 9.184
			b = 5.447
	c = 9.515	c = 2.958	c = 5.145
Espace de groupe	<i>I</i> 41/amd	<i>P</i> 42/mnm	<i>P</i> bca
Longueur de liaison Ti-O (Å)	1.937 (4)	1.949 (4)	1.87 – 2.04
	1.965 (2)	1.980 (2)	
Angle de liaison O-Ti-O (Å)	77,7°	81,2°	77 - 105
	92.6	90	
Densité (g cm ⁻³)	3.79	4.13	3.99
Dureté (Mohs)	5.5 - 6	6 – 6.5	5.5 – 6
Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(298.15K)$ (kJ.mol ⁻¹)	-939.27 ± 1.26	-944.50 ± 0.96	-941
Entropies de formation $\Delta_f S^\circ(298.15K)$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	49.95 ± 0.42	50.37 ± 0.21	-
Photoconductivité	élevée	Faible	-

1.2.8 Techniques pour rendre le TiO₂ actif dans le visible

Ils permettent d'introduire des niveaux intermédiaires dans la bande interdite du TiO₂ afin qu'il absorbe des photons dans le domaine du visible. Ces techniques permettent aussi de réduire la recombinaison des charges, augmenter la durée de vie des porteurs de charges, et améliorer l'efficacité du procédé PEC lors de la dégradation des polluants organiques.

1.2.8.1 Couplage de semi-conducteurs : hétérojonction

Le couplage du TiO₂ ($E_g \leq 3.2$ eV) avec d'autres semi-conducteurs ayant une faible bande interdite (band gap) permet de rendre le TiO₂ actif dans le visible. En effet, le TiO₂ seul ne peut absorber des photons de trop basse énergie, c'est pourquoi les semi-conducteurs à faible band gap peuvent servir de photosensibilisateurs pour le TiO₂ à condition que leurs bandes de valence et de conduction soient bien positionnées.

La figure 1-6, montre une photosensibilisation du TiO₂ dans le visible grâce au couplage TiO₂/WO₃ (Choi *et al.*, 2016). Cette hétérojonction permet la migration des trous de la bande de valence du WO₃ vers celle du TiO₂, et des électrons de la bande de conduction du TiO₂ vers celle du WO₃. Cette séparation spatiale de charges sur les deux semi-conducteurs permet une activation indirecte du TiO₂ sous rayonnement visible.

Bien que l'hétérojonction soit une technique efficace pour rendre le TiO₂ actif dans le visible, cette technique demeure difficile à réaliser car la jonction entre les semi-conducteurs peut être difficile à former, et cette jonction n'est souvent

pas parfaite. De plus, l'hétérojonction peut créer des défauts dans la structure (sites de recombinaisons des charges).

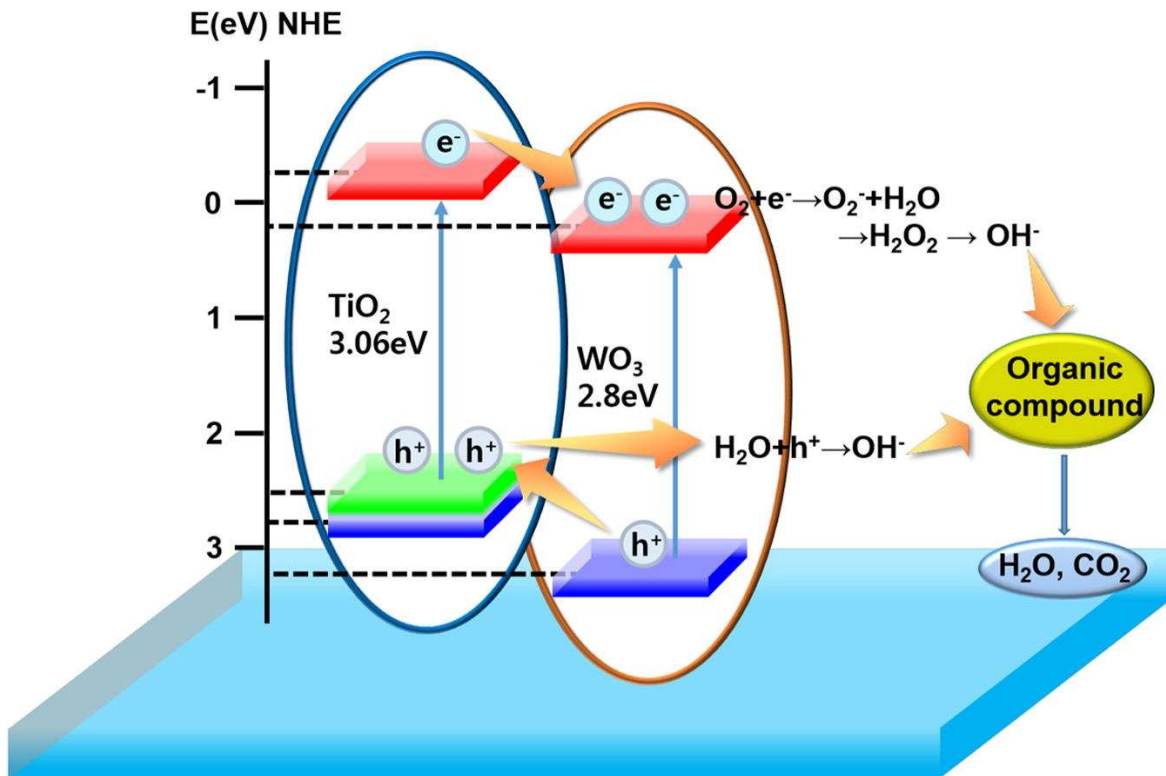


Figure 1-6. Couplage TiO₂/WO₃, d'après (Choi *et al.*, 2016).

1.2.8.2 Dopage chimique

Le dopage consiste à insérer des hétéroatomes dans la structure cristalline du TiO₂ afin de créer des niveaux électroniques intermédiaires dans la bande interdite du TiO₂. De ce fait, le dopage se distingue de l'hétérojonction car les impuretés (éléments dopants) entre dans la structure cristalline du TiO₂, pouvant ainsi former de nouvelles liaisons avec ses atomes.

Le dopage chimique peut être réalisé avec des éléments métalliques, non métalliques, ou en combinant des éléments métalliques et non métalliques.

❖ **Dopage métallique ou cationique**

Le dopage métallique ou cationique se réalise avec les métaux de transition comme le chrome (Zhang *et al.*, 2008), le manganèse (Choudhury *et al.*, 2013), le fer (Caratto *et al.*, 2016; Ranjit *et al.*, 1997), le cobalt (Mugundan *et al.*, 2015), le cuivre (Li *et al.*, 2008), l'argent (Yang *et al.*, 2015), le tungstène (Park *et al.*, 2014), le zirconium, l'or (Epifani *et al.*, 2000), etc.

De manière générale, le dopage du TiO₂ avec les métaux de transition, diminue son seuil énergétique en réduisant la largeur de sa bande interdite. Ce qui permet une absorption dans le domaine du visible grâce aux transferts d'électrons entre le TiO₂ et les métaux de transition (Ni *et al.*, 2007).

Ainsi, l'activité photocatalytique et/ou photo-électrocatalytique du TiO₂ sous lumière visible peut être amélioré par dopage cationique.

❖ **Dopage non métallique ou anionique**

Le dopage anionique peut être réalisé avec des éléments non métalliques comme le fluore (Yu *et al.*, 2002), l'azote (Wu *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2004), le carbone (Leary *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2006), le soufre (Teruhisa *et al.*, 2003), l'iode (Hong *et al.*, 2005), etc. De nombreuses études (Daghrir *et al.*, 2013; Etacheri *et al.*, 2015; Pelaez *et al.*, 2012) montrent que le dopage anionique permet une absorption du TiO₂ dans le domaine du visible et, une faible recombinaison des charges par rapport au dopage cationique.

Parmi les éléments non métalliques utilisés pour réaliser le dopage du TiO_2 , l'azote est l'élément le plus facile que l'on puisse introduire dans la structure cristalline du TiO_2 . Ceci à cause de sa taille atomique, de son énergie d'ionisation (faible) et de sa grande stabilité (Pelaez *et al.*, 2012).

Ainsi, l'azote a la capacité de remplacer simultanément les atomes d'oxygène et de titane dans la structure cristalline du TiO_2 pour former des composés du type $\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{2-x}\text{N}_{x+y}$ (Daghrir *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2008) ou un composé de type $\text{TiO}_2 \cdot x\text{N}_x$ (Asahi *et al.*, 2007; Burda *et al.*, 2003).

Cependant, la substitution de l'oxygène par l'azote est complexe car le rayon ionique de l'azote (1.71 Å) est supérieur à celui de l'oxygène (1.4 Å). Par conséquent, le dopage du TiO_2 à l'azote consiste à remplacer trois molécules d'oxygène avec deux molécules d'azote dans l'optique de maintenir l'électroneutralité. De même, cette substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote crée un mixage des orbitales 2p de l'azote et 2p de l'oxygène provoquant ainsi un rétrécissement de la bande interdite du TiO_2 (Serpone, 2006). Par contre, d'après Serpone (2006); Serpone *et al.* (2010), lors du dopage du TiO_2 avec l'azote, il n'y a pas rétrécissement de la bande interdite du TiO_2 , mais formation des lacunes en oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible. Cet argument se justifie par la présence des orbitales 2p de l'azote localisé au-dessus de la bande de valence du TiO_2 , favorisant ainsi la formation des lacunes en O_2 .

Ainsi donc, le dopage du TiO_2 avec l'azote est considéré comme un dopage par substitution (Asahi *et al.*, 2007; Asahi *et al.*, 2001) alors que d'après Serpone (2006); Torres *et al.* (2004), il s'agit d'un dopage interstitiel.

Malgré cette divergence du point de vue structurelle, les travaux de Daghrir *et al.* (2014); Delegan *et al.* (2014) montrent une bonne efficacité du procédé PEC sous lumière visible avec une photoanode dopé à l'azote. Bien plus, les travaux de Chen *et al.* (2008) montrent que le dopage du TiO_2 avec l'azote permet une meilleure activation du TiO_2 dans le visible comparée à d'autres éléments anioniques comme le carbone ou le soufre.

❖ **Co-dopage cationique et anionique : cas tungstène et azote**

D'après Gong *et al.* (2014), WO_3 peut servir d'accepteur d'électrons, ce qui réduit la recombinaison de charge et améliore l'activité du TiO_2 . D'autre part, le dopage du TiO_2 avec l'azote permet une meilleure absorption du TiO_2 dans le visible. Ainsi, le co-dopage du TiO_2 à l'azote (N) et au tungstène (W) améliore la photoréaction du TiO_2 sous lumière visible, tout en réduisant d'avantage la bande interdite du TiO_2 co-dopé par rapport au TiO_2 dopé ou au TiO_2 non dopé (figure 1-7). De plus, le processus de co-dopage permet de réduire les défauts électroniques (Pandiyan *et al.*, 2016).

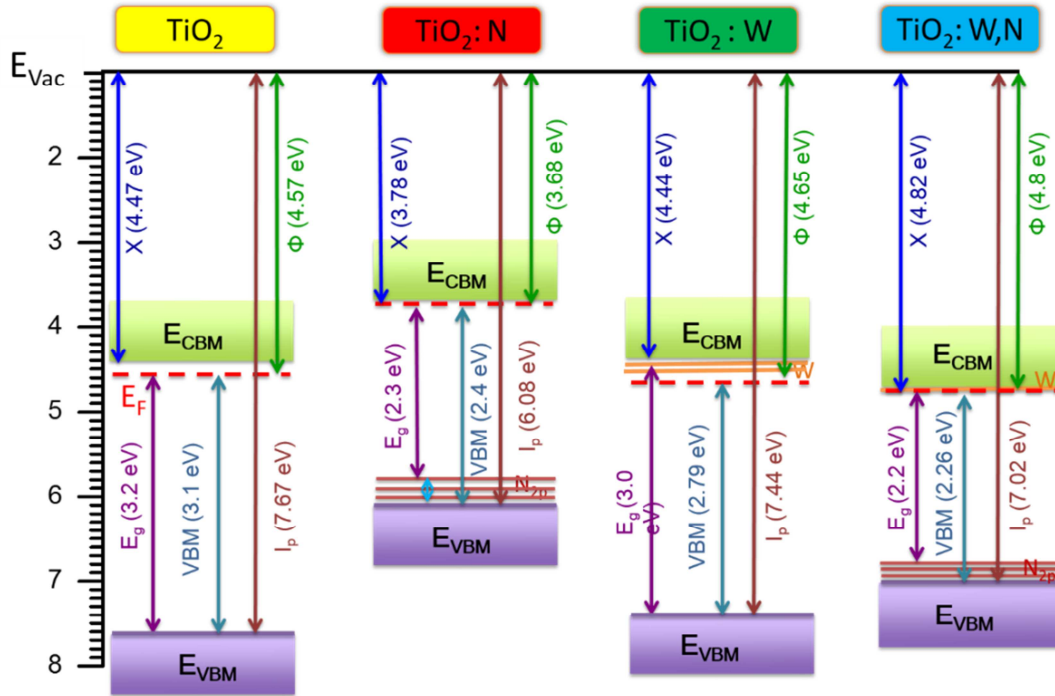


Figure 1-7 : Diagramme des bandes d'énergies des films TiO₂ non dopé, TiO₂ dopé à l'azote (N), TiO₂ dopé au tungstène (W), et TiO₂ co-dopé au tungstène/azote (WN). D'après Pandiyan *et al.* (2016).

Bien que le co-dopage (WN) du TiO₂ ait été bien documenté dans la littérature, l'efficacité du procédé PEC utilisant une photoanode TiO₂:WN sous lumière visible reste encore à explorer. Les chapitres 4 et 5 montreront l'efficacité du procédé PEC avec la photoanode TiO₂:WN dans le traitement de l'eau contaminée par les pesticides.

1.3 Problématique, objectifs, hypothèses, et originalité

1.3.1 Contexte et problématique

La pollution des eaux par les pesticides présente un problème sanitaire bien identifié par les pouvoirs publics. Au Québec (Canada), de nombreuses études révèlent la présence récurrente dans les eaux de surface des herbicides (atrazine, glyphosate, métolachlore, etc), des insecticides (chlorpyrifos, malathion, carbaryl, etc), et des fongicides (myclobutanil, chlorothalonil, etc), ayant des concentrations allant du ng L^{-1} à quelques dizaines de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Giroux, 2015; Giroux *et al.*, 2012). Ces composés ne participent globalement qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute, mais leur présence dans les eaux est à prendre en considération en raison de leur toxicité potentielle pour l'homme (cancer du poumon, maladie d'Alzheimer, affection des systèmes immunitaires, etc.) et pour la faune et la flore des milieux aquatiques contaminées (perturbation de la biodiversité). Face à ce problème sanitaire et écologique, il est nécessaire de soumettre les eaux contaminées par des pesticides à des traitements plus poussés pour mieux protéger l'environnement.

Pour ce faire, ce travail propose une approche de traitement de l'eau de surface contaminée par les produits phytosanitaires par procédé photo-électro-catalyse (PEC) et par procédé photo-électro-Fenton (PEF). Le procédé PEC combine les réactions photo-catalytiques et électrochimiques, tandis que le procédé PEF combine les réactions catalytiques, électrochimiques et photochimiques.

1.3.2 Objectifs de l'étude

L'objectif global est de développer, optimiser et comparer à l'échelle de banc d'essai en laboratoire l'efficacité des procédés photo-électrocatalytiques utilisant d'une part des photoanodes activables par les photons solaires (procédé PEC); et d'autre part des anodes à forts surtension en oxygène (procédé PEF) pour traiter les eaux de surface contaminées par les pesticides.

Les objectifs spécifiques de cette étude sont les suivants :

Le premier objectif (*Objectif-1*) est d'élaborer des photoanodes nanostructurées TiO_2 , TiO_{2-x} , et $\text{TiO}_2:\text{WN}$ (co-dopée à l'azote et au tungstène W) en utilisant une méthode de type physique pour la préparation des matériaux (technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence).

Le deuxième objectif (*Objectif-2*) est de comparer l'efficacité du procédé PEC utilisant respectivement des photoanodes nanostructurées TiO_2 , TiO_{2-x} , et $\text{TiO}_2:\text{WN}$ pour le traitement des eaux synthétiques artificiellement contaminées par l'atrazine (ATZ) sous irradiation UV et Visible.

Le troisième objectif (*Objectif-3*) est d'étudier l'efficacité du procédé PEC et la comparer au procédé PEF pour la dégradation de l'ATZ en présence de la matière organique naturelle (acide humique), et des ions inorganiques présents dans les eaux synthétiques artificiellement contaminées.

Le quatrième objectif (*Objectif-4*) est de déterminer les meilleures conditions opératoires pour le traitement des eaux réelles de surface (de type agricole)

contaminées par l'ATZ lors de l'application des procédés PEC et PEF sous irradiation UV ou Visible.

Le cinquième objectif (*Objectif-5*) est de rechercher les meilleures conditions opératoires de prétraitement physico-chimique (clarification) de l'eau de rivière avant l'application des procédés photo-électrocatalytiques sous irradiation UV ou Visible.

1.3.3 Hypothèses

1.3.3.1 Procédé photo-électro-catalyse (PEC)

❖ **Hypothèse 1** : nano-structuration des photoanodes

Le procédé PEC est un procédé contrôlé par les réactions de surface. De ce fait, les nanomatériaux (grande surface spécifique) constituent des substrats catalytiques de choix qui offriraient des rapports surface/volume élevés pour l'oxydation catalytique des polluants.

❖ **Hypothèse 2**: photosensibilité du TiO_2 à la lumière visible

La forme anatase du TiO_2 n'est active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm (rayonnements UV). Il est donc nécessaire de promouvoir la photoréponse du TiO_2 dans le visible. Le co-dopage du TiO_2 à l'azote (N) et au tungstène (W) permettrait d'introduire des états d'énergies intermédiaires dans sa bande interdite et d'élargir la photoréponse du TiO_2 de l'UV vers le visible. D'après Hays *et al.* (2005), l'ajout d'éléments dopants (ex. azote et/ou tungstène) augmenterait le nombre de sites actifs à la surface du matériau (photoanode). Ce

qui va permettre d'utiliser une énergie d'activation abondante et surtout renouvelable (l'énergie solaire).

❖ **Hypothèse 3** : Rétrécissement de la bande interdite du TiO₂

Le dopage du TiO₂ crée des niveaux électroniques intermédiaires pouvant être localisés, soit proches de la bande de valence (BV), soit proches de la bande de conduction (BC), ou soit vers le milieu de la bande interdite du TiO₂ (Serpone, 2006). Ainsi, l'ajout d'éléments chimiques (cations et anions) peut rétrécir la bande interdite du TiO₂, réduire la recombinaison des charges et augmenter la durée de vie des paires électrons/trous (e^-_{CB}/h^+_{VB}) lors du procédé PEC sous lumière visible.

❖ **Hypothèse 4**: Réduction de l'absorption des photons par la turbidité de l'eau à traiter

Le procédé PEC est un procédé d'oxydation avancée contrôlé par les réactions à la surface de la photoanode. De ce fait, la turbidité de l'eau de surface incluant les matières colloïdales ou organiques (matières humiques, acides fulviques, protéines ou argiles etc.) peuvent réduire l'absorption des photons au niveau de la photoanode et inhiber les réactions photocatalytiques. Face à cette situation, un prétraitement physico-chimique permettrait de clarifier l'eau réelle de surface avant l'application du procédé PEC.

❖ **Hypothèse 5**: actions des ions inorganiques sur les oxydants

Durant le traitement d'une eau de surface par procédé PEC, les ions inorganiques peuvent réagir avec les photo-trous (h^+_{VB}) au niveau la BV de la

photoanode, inhibant ainsi la formation des radicaux hydroxyles (Konstantinou *et al.*, 2004). La réduction de l'alcalinité de l'eau pourrait limiter le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions inorganiques.

1.3.3.2 Photo-électro-Fenton (PEF)

Le procédé Fenton classique consiste à initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les ions ferreux (Fe^{2+}) à pH acide. Afin de réduire la consommation des réactifs de Fenton, un procédé permettant la régénération *in situ* des réactifs de Fenton a été développé: il s'agit de l'électro-Fenton (EF). Pour permettre la photo-décarboxylation des complexes stables de Fe (III) générés avec les acides carboxyliques, le procédé EF est couplé avec une source d'irradiation : il s'agit du procédé Photo-électro-Fenton.

L'utilisation des électrodes à fortes surtension en oxygène, la régénération *in situ* des réactifs de Fenton et la photo-décarboxylation des complexes stables de Fe (III) constituent les hypothèses clés pour une efficacité optimale du procédé PEF.

❖ **Hypothèse 1** : Utilisation d'une anode à forte surtension en oxygène

Le BDD (diamant dopé au bore) en raison de sa forte surtension en oxygène et estimée autour de 2,5 V (Brillas *et al.*, 2011), peut conduire à la génération de radicaux hydroxyles à sa surface. La migration de ces radicaux dans la solution à traiter devrait accroître la dégradation des pesticides en solution.

❖ **Hypothèse 2** : Intégration d'une cathode en graphite dans le photoréacteur

Une électrode appropriée de graphite (Gr) permettrait d'une part, de générer du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par réduction cathodique de l'oxygène dissous (Nidheesh *et al.*, 2012) et, d'autre part, de régénérer le fer ferreux (Fe^{2+}) par réduction cathodique du fer ferrique (Fe^{3+}). De plus, sous irradiation UV, H_2O_2 peut subir une scission homolytique et former des radicaux hydroxyles. Cela contribue à améliorer l'efficacité du procédé PEF.

❖ **Hypothèse 3** : apport d'une irradiation ultraviolette

Dans une eau de surface, le fer est généralement sous forme de complexes inorganiques et/ou sous forme des complexes organique. L'apport d'une irradiation UV ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$) permettrait de dissocier ces complexes et accroître la concentration de l'ion libre (Fe^{2+}) nécessaire pour la catalyse du H_2O_2 . De plus, la photolyse des complexes comme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ pourrait conduire la formation des radicaux hydroxyles.

❖ **Hypothèse 4** : minéralisation et détection de l'acide cyanurique

La forte production des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton, la photolyse de H_2O_2 et des complexes ferriques permettrait d'une part une dégradation de l'atrazine en acide cyanurique (sous-produit principal issu de la dégradation de l'atrazine) et, d'autre part une dégradation ultime de l'atrazine en constituants tels que CO_2 et H_2O .

1.3.4 Originalité de l'étude

L'originalité et l'innovation de ce projet de recherche se situe à plusieurs niveaux. Des études récentes ont montré l'efficacité du procédé PEC pour la dégradation des polluants organiques de type phytosanitaires. Cependant, la réalisation d'un projet sur le traitement des eaux réelles de surface par procédé PEC utilisant des photoanodes nanostructurées et activables par les photons solaires n'a pas encore été amplement exploré. Au meilleur de nos connaissances, aucune étude couplant un prétraitement physico-chimique avec le procédé photo-électro-catalyse (PEC) n'a été réalisée en vue de traiter une eau de rivière contenant de faibles concentrations en pesticides (cas de l'atrazine). De même, dans le cas du procédé PEF, il n'existe aucune étude montrant l'efficacité du procédé PEF à traiter de grands volumes d'eau réelle de surface ayant de faibles concentrations en pesticides ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

L'originalité de notre étude consiste d'une part, à tester et comparer la robustesse des procédés PEC et PEF pour la dégradation de faibles concentrations en atrazine dans une eau de rivière et, d'autre part, au suivi de l'évolution des sous-produits de l'atrazine en fonction des conditions opératoires. Sur le plan pratique, la mise en œuvre de ces procédés permettrait de développer des systèmes intégrés pour la dépollution des eaux de surface pouvant servir à l'irrigation des cultures, ou à l'abreuvement du bétail.

1.4 Démarche méthodologique

1.4.1 Choix du pesticide : l'atrazine

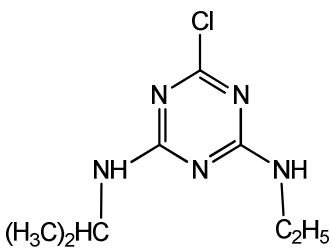
L'atrazine (ATZ) est généralement associé aux cultures de maïs et soja. Après l'épandage, l'ATZ peut atteindre les milieux aquatiques par le ruissellement et le lessivage des terres agricoles. Au Québec, le suivi de la présence des pesticides dans 4 rivières situées dans des bassins versants agricoles montrent que les fréquences de détection de l'ATZ sont supérieures à 80%, avec des concentrations résiduelle pouvant atteindre $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Giroux, 2010; Giroux *et al.*, 2012). Bien plus, de nombreuses études révèlent la présence de l'ATZ dans l'eau potable dans la ville de Montréal (équiterre, 2017; Segura *et al.*, 2011) et aux États-Unis (Rinsky *et al.*, 2012). D'après MDDELCC (2017a), l'ATZ est le pesticide qui contribue le plus au risque pour l'environnement (15,9%) et le plus au risque pour la santé humaine (12,3%). De même, l'ATZ est considérée comme un perturbateur endocrinien (Hayes *et al.*, 2010).

Par conséquent, la présence de l'ATZ et ses sous-produits de dégradation dans l'environnement représente un défi majeur auquel doivent inéluctablement faire face les spécialistes en traitement des eaux.

Les propriétés physico-chimiques de l'atrazine (tableau 1-6) montrent qu'il s'agit d'un composé faiblement adsorbé dans les sols ou les sédiments ($\text{Log } K_{oc} < 3$). Ce qui justifie sa présence principalement dans la matrice eau. Dans l'eau, l'ATZ est sous la forme d'une molécule non-ionique ou neutre car son $\text{pKa} = 1,7$. Compte tenu de la valeur de sa constante de Henry ($0,29 \text{ mPa} \times \text{m}^3 \times \text{mol}^{-1}$) et de

sa pression de vapeur (0,04 mPa), la volatilisation de l'atrazine est peu importante. Par ailleurs, l'ATZ est soluble dans l'eau, et son coefficient de partition eau-octanol modéré ($\text{Log } K_{oe} = 2,7$) définit son caractère hydrophile. Toutefois, la présence des groupements fonctionnels dans la molécule de l'ATZ peut donner lieu à diverses interactions, et influencer sa dégradation dans l'eau.

Tableau 1-6 Propriétés physico- chimiques de l'atrazine (IUPAC, 2015)

Atrazine	
CAS No	1912-24-9
Structure chimique	
Formule moléculaire	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$
Masse moléculaire	215.68
Densité apparente (g ml^{-1})	1.23
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	174
Constante de dissociation (pKa)	1,7
Solubilité dans l'eau (mg L^{-1}) à 20°C	35
$\text{Log } K_{ow}$ à 20°C	2.7
Pression de vapeur (Pa) at 25°C	0.004
Constante de Henry ($\text{Pa} \times \text{m}^3 \times \text{mol}^{-1}$)	2.9×10^{-4}
$\text{Log } K_{oc}$	2

source des données (IUPAC, 2015).

1.4.2 Préparation de solutions synthétiques

Les solutions d'atrazine (ATZ) et ses cinq sous-produits de dégradation (ATZ-OH, DEA, DIA, DEDIA et CA) (voir liste des abréviations) de pureté 99,9% proviennent de la compagnie Sigma Aldrich. La dissolution de l'atrazine (10 mg L^{-1}) a été réalisée dans l'eau distillée (conductivité $\approx 0,88 \mu\text{s cm}^{-1}$) à l'aide de l'agitateur magnétique Isotemp céramique provenant de Fisher scientifique à une vitesse de 250 tours/ min, et à température ambiante ($\approx 23^\circ\text{C}$). Cette dissolution a lieu à l'obscurité pour éviter l'interaction avec la lumière. La solution mère d'ATZ (10 mg L^{-1}) est stockée dans une chambre froide à 4°C jusqu'à utilisation. Pour obtenir des concentrations allant de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ à $100 \mu\text{g L}^{-1}$, la solution mère d'ATZ est diluée dans l'eau distillée, sous agitation d'environ 20 minutes à l'aide de l'agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution à traiter. Les concentrations en ATZ (100 , 10 et $5 \mu\text{g L}^{-1}$) ont été fixées en se basant sur la réglementation concernant la qualité de l'eau destinée à la consommation recommandée par le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec (MDDELCC, 2018).

Pour assurer la conductivité électrique de la solution d'ATZ à traiter, 5g L^{-1} ($0,03 \text{M}$) de sulfate de sodium (Na_2SO_4) ont été ajoutés. Selon les objectifs des essais à réaliser, le pH de la solution à traiter a été ajusté à l'aide d'acide sulfurique ($0,1 \text{ M}$) ou de l'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ M}$) fourni par Fisher Scientific (Québec, QC, Canada). La valeur du pH est déterminée en utilisant un

pH-mètre (modèle Fisher Accumet Excel XL 25) équipé d'un pH, de la conductivité et de la sonde de température.

1.4.3 Échantillonnage des eaux réelles

Les échantillons d'eau réelle de surface ont été prélevés dans la rivière Nicolet au niveau de la municipalité de la Visitation de Yamaska. Ce cours d'eau draine le bassin versant de Saint-Zéphirin (77 km²) à forte production de maïs et de soja (Giroux *et al.*, 2012). Le choix pour ce site d'échantillonnage se justifie par la forte probabilité de détection de l'atrazine (cultures de maïs et de soja) dans l'eau de surface, mais aussi par sa proximité avec la ville de Québec.

Les campagnes d'échantillonnages (figure 1-8) ont été effectuées au mois d'août 2016 en période de crue automnale par échantillonnage à la perche, et au mois de juillet 2017 en période d'étiage estivale par échantillonnage à gué.



Figure 1-8.Échantillonnage d'eau de surface (rivière Nicolet)

1.4.4 Conception et caractérisation des photoanodes

1.4.4.1 Conception de photoanodes TiO_2 co-dopées à l'azote et au tungstène ($\text{TiO}_2:\text{WN}$)

Les photoanodes ont été préparées en utilisant la technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence (13.56 MHz). Avant le dépôt, la pression de la chambre est maintenue à une valeur d'ultra vide de 2×10^{-8} Torr. Par la suite, les gaz Argon (99.999%) et azote (99.995%) sont introduits dans la chambre. Le débit de ces gaz est contrôlé afin de maintenir une pression constante de 1.45 mTorr dans la chambre durant le processus de dépôts des films. L'incorporation du tungstène (W) est contrôlée en faisant varier la densité de puissance de la cible W de 60 à 250 mW cm^{-2} . Par la suite, l'incorporation et la teneur en azote dans les films est contrôlé en faisant varier le rapport du débit massique en azote ($[\text{N}_2]/([\text{N}_2]+[\text{Ar}])$) entre 0 et 10%. Les films de $\text{TiO}_2: \text{W}, \text{N}$ ont été déposés sur des substrats de silicium, de quartz, de Ti et de Nb; et chauffés à une température d'environ 470°C. Les détails expérimentaux portant sur la technique de pulvérisation magnétron et la conception des photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} , $\text{TiO}_2:\text{N}$, $\text{TiO}_2:\text{W}$ et $\text{TiO}_2:\text{WN}$) sont décrits dans les articles suivants : Delegan *et al.* (2014) et Pandiyan *et al.* (2016).

1.4.4.2 Caractérisations des photoanodes

Les méthodes de caractérisation des matériaux permettent d'avoir accès aux différentes propriétés spécifiques à savoir :

- Propriétés de surface: par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)
- Propriétés de volume: par diffraction des rayons X (DRX)
- Propriétés morphologique: par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB)
- Propriétés optiques: par spectrophotométrie DRUV-visible
- Propriétés de stabilité thermique: par analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infra-rouge (IR)

Les méthodes DRUV-visible, DRX et XPS sont présentées ci-dessous.

❖ Spectrophotométrie DRUV-visible

La spectrophotométrie DRUV-visible est une méthode d'analyse de surface non destructive. Elle permet d'étudier les interactions (transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron dans une molécule) entre la matière et le rayonnement UV-Visible. Le principe de la spectrophotométrie consiste à envoyer un rayon lumineux au travers d'un échantillon et à déterminer la diminution d'intensité du rayon. Le nombre de photons absorbés provoque une diminution d'intensité du rayonnement UV-Visible, indiquant ainsi que l'échantillon absorbe à cette longueur d'onde.

Pour ce projet, le spectrophotomètre Varian Cary 5000 UV-vis à haute performance de Agilent Technologies a été utilisé. C'est un spectrophotomètre à sphère intégratrice permettant d'obtenir le spectre d'absorption des différents photocalyseurs par réflexion dans une chambre spécifique. La figure 1-9 montre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice.

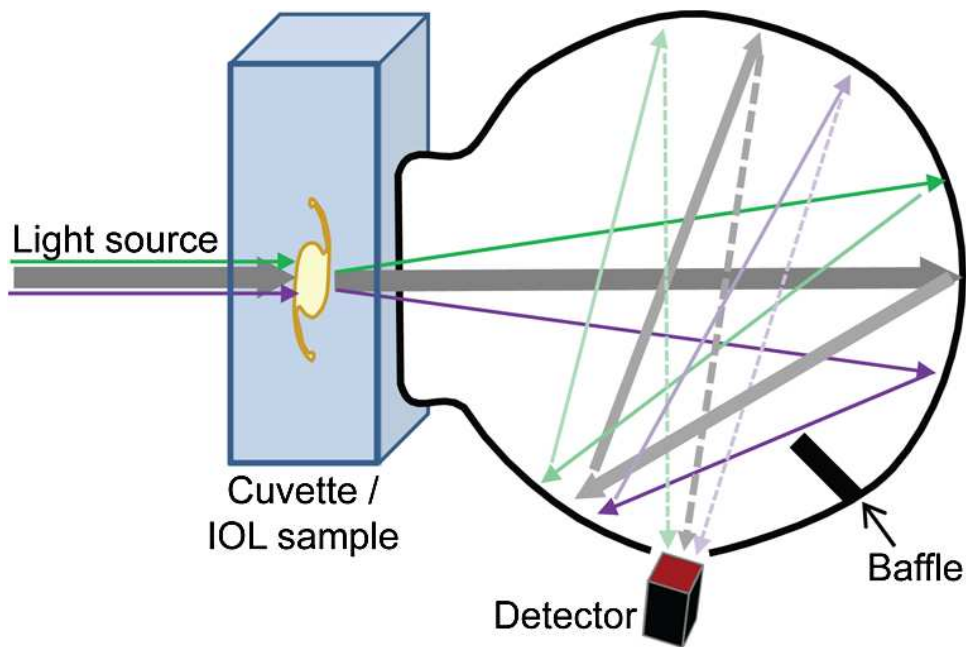


Figure 1-9. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre DRUV-visible à sphère intégrante, d'après (Akinay *et al.*, 2012).

❖ **Diffraction des rayons X (DRX)**

C'est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la nature des différentes phases cristallines d'un matériau, leurs proportions relatives et la taille des différentes cristallines.

Le principe d'analyse consiste à faire varier l'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon (figure 1-10). Cependant, la condition pour que les rayons X soient diffractés de manière constructive est fonction de la distance interplanaire, et correspond à la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, avec

d_{hkl} = distance interréticulaire entre 02 plans cristallographiques dans la direction hkl (Å)

θ = angle de diffraction de Bragg correspondant au demi-angle de déviation

n = ordre de diffraction

λ = longueur d'onde des rayons X (Å)

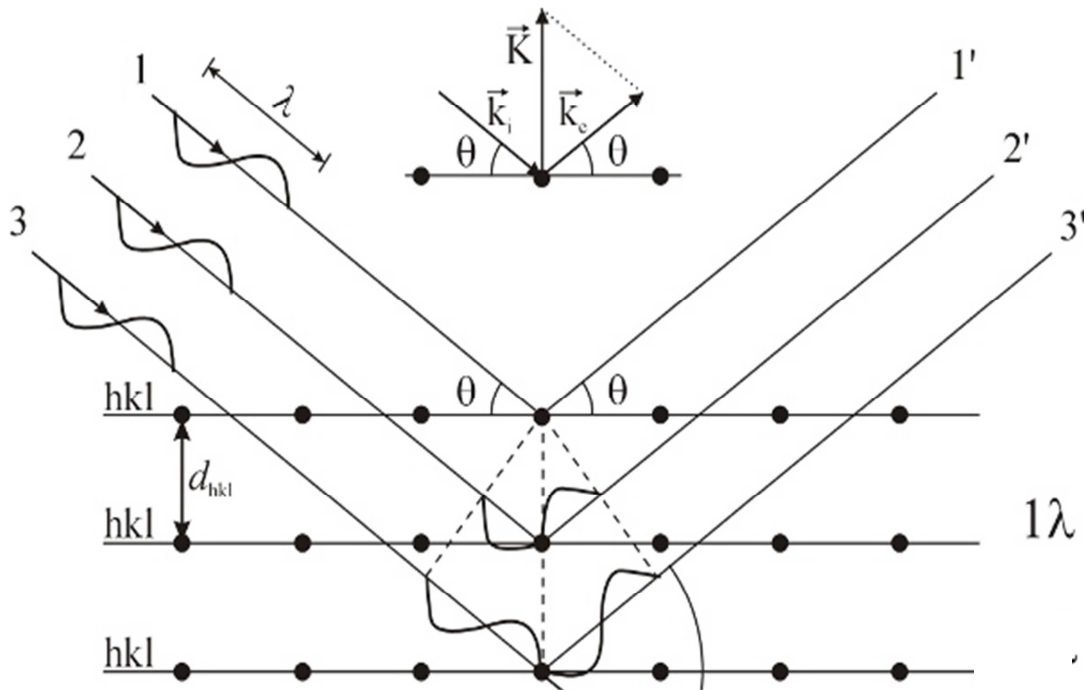


Figure 1-10. Principe de la DRX, d'après la loi de reflection de Bragg

Lorsque la condition de Bragg est vérifiée pour une famille de plans donnée, il y a diffraction du faisceau X sur l'échantillon via réflexion des plans de Miller (hkl) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le diffractogramme obtenu contient des pics qui correspondent aux différentes familles de plans cristallins. La détermination de la nature des phases cristallines présentes dans le matériau se fait à partir des positions des pics, et l'identification est réalisée grâce à des bases de données comme la base de données CDD (Center for Diffraction Data) regroupant les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Pour ce projet, le diffractogramme X-Pert Pro de Panalytical Inc a été utilisé. Ce diffractogramme est équipé d'une anode en cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ et pouvant fonctionner en mode $\Theta/2\Theta$.

❖ **Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

Cette technique non destructive permet d'analyser la composition chimique de la surface d'un matériau, mais surtout d'avoir les degrés d'oxydation des différents éléments chimiques présents dans ce matériau. Son principe repose sur l'absorption par le matériau d'un rayonnement X hautement énergétique lors du bombardement de sa surface par un photon d'énergie. Ce qui provoque l'ionisation des différents atomes présents dans le matériau.

Le bilan d'énergie entre l'énergie du photon ($h\nu$) et l'énergie cinétique des photoélectrons émis (E_c) mesurée par l'appareil permet d'estimer l'énergie de liaison E_L de l'électron éjecté grâce à la relation d'Einstein $E_L = h\nu - E_c - \Phi$

h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J)

ν = la fréquence des rayons X (s^{-1})

Φ = le travail de sortie de l'électron, indépendant du matériau (J)

La spectroscopie des photoélectrons X fournit aussi des indications sur des liaisons chimiques entre l'atome émetteur et ses voisins.

Pour ce projet, le Spectrophotomètre ESCALAB 220i-XL équipé d'une source de rayons X a été utilisé.

1.4.5 Mise en œuvre du procédé photo-électro-catalyse (PEC)

La première étape a consisté à concevoir les photoanodes nanostructurées (TiO_2 , TiO_{2-x} , $TiO_2:WN$) par technique de pulvérisation magnétron, et à utiliser les méthodes de caractérisation des matériaux pour déterminer les propriétés morphologique, optique, de surface, de volume et de stabilité thermique des photoanodes. La seconde étape était de comparer les performances épuratoires du procédé PEC avec une photoanode TiO_2 à celle à lacunes d'oxygène (TiO_{2-x}) sous irradiation UV. La troisième étape consiste à optimiser le procédé PEC sous rayonnement UV avec la photoanode TiO_{2-x} pour la dégradation de l'atrazine en testant l'effet des paramètres tels que le pH, la concentration du polluant et la densité du courant, etc. La quatrième étape a permis de tester sous simulateur solaire l'efficacité du procédé PEC pour la dégradation de l'atrazine en solution synthétique, et dans une eau réelle de surface à l'aide des photoanodes co-dopées à l'azote et tungstène ($TiO_2:WN$). La cinquième étape porte sur la détermination expérimentale des paramètres du

prétraitement physico-chimique à l'aide du jar test, et à appliquer le procédé PEC sur une eau de surface clarifiée afin d'améliorer la dégradation de l'atrazine.

La figure 1-11 montre le schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEC.

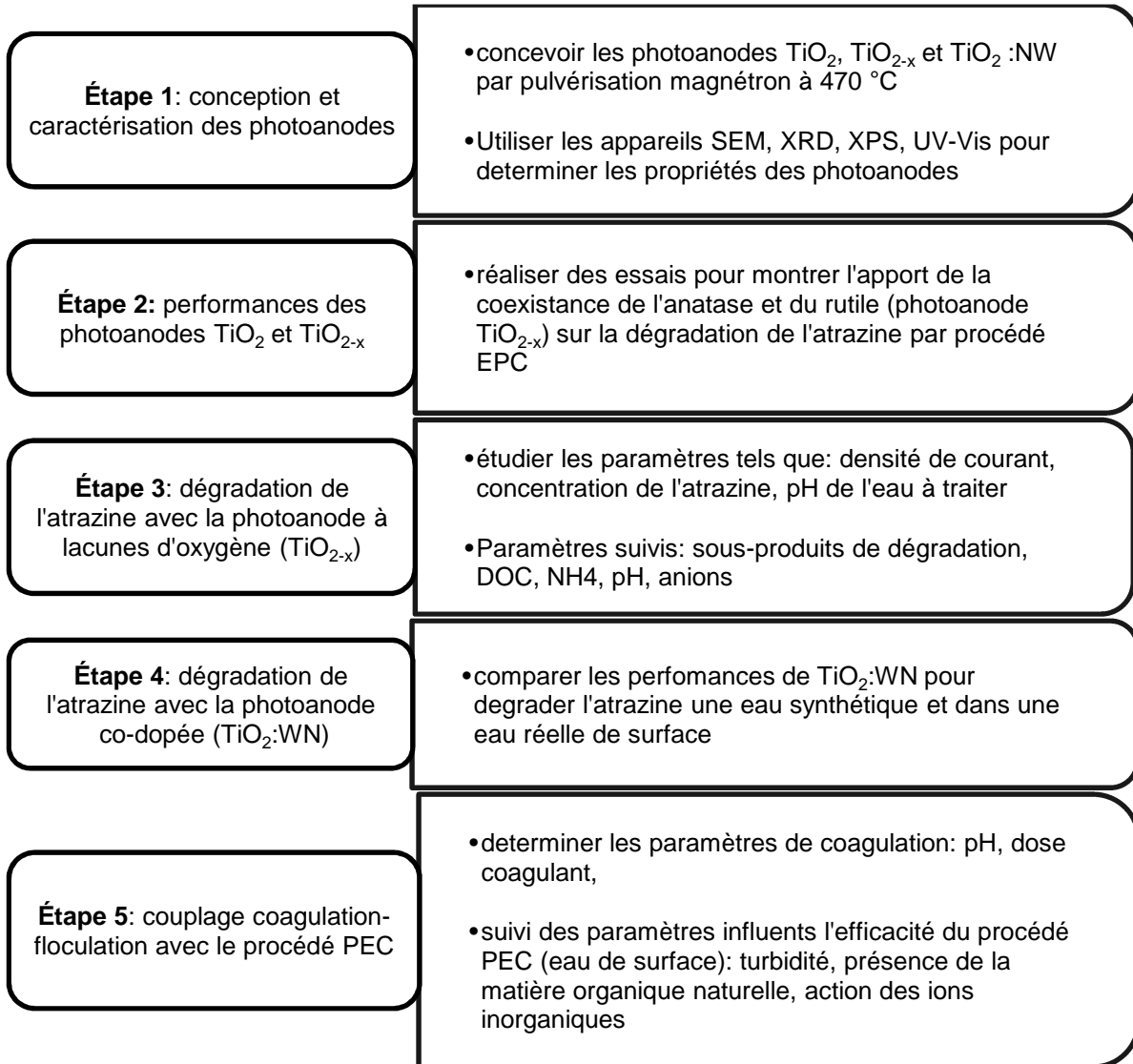
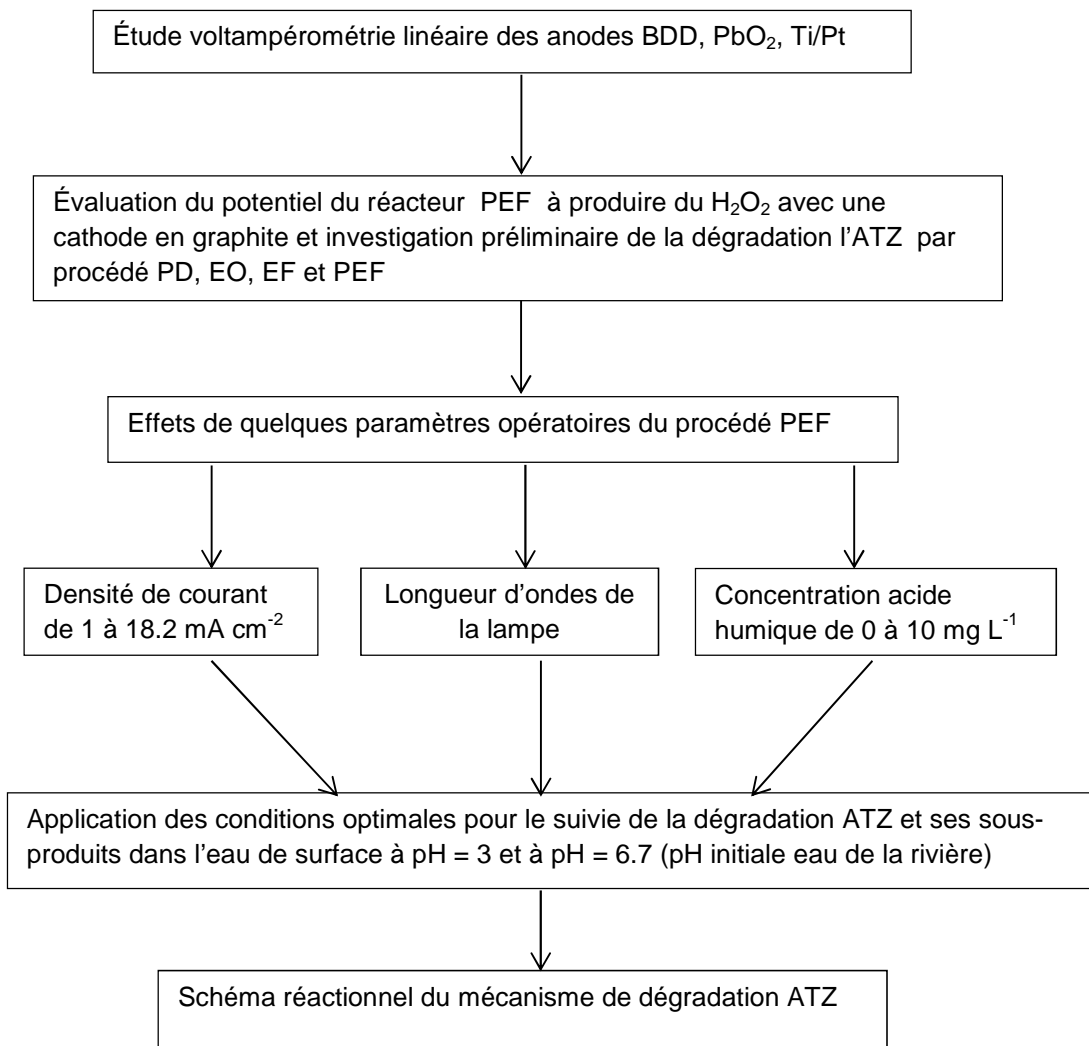


Figure 1-11. Schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEC.

1.4.6 Mise en œuvre du procédé photo-électro-Fenton (PEF)

La première étape est l'étude voltampérométrique pour choisir l'anode ayant la surtension en oxygène la plus élevée. Il s'agit de déterminer expérimentalement la relation entre l'évolution temporelle de la densité de courant $j(t)$ traversant le système électrochimique et le potentiel d'électrode imposé $E(t)$.

La deuxième partie porte sur l'évaluation de la capacité du réacteur principale du procédé PEF à produire H_2O_2 . Par la suite, les performances épuratoires du procédé PEF ont été comparées à celles des procédés d'électro-oxydation (EO), électro-Fenton (EF) et photolyse directe (PD). Ces essais ont été réalisés dans un bac à recirculation ayant un volume de 5 litres, à pH = 3 (pH optimal de la réaction de Fenton), avec $0.5 \mu M$ d'atrazine ($100 \mu g L^{-1}$), $0.03 M$ de Na_2SO_4 ($5 g L^{-1}$). Une densité de courant de $2 mA cm^{-2}$ a été appliquée pour les essais EO, EF, EPC et PEF. Pour les essais EF et PEF, l'ajout de $139 mg$ de $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ pour 5 litres de solution à traiter (soit $0.1 mM$ de Fe^{2+}) a été faite en se basant sur la littérature. La troisième étape consiste à l'optimiser le procédé PEF en testant l'effet des paramètres tels que la densité du courant, la longueur d'ondes de la source lumineuse, la présence de la matière organique, etc. La quatrième étape a permis d'appliquer les paramètres optimaux, afin d'évaluer l'efficacité du procédé PEF pour dégrader et minéraliser l'atrazine dans une eau de surface. La figure 1-12 montre le schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEF.



ATZ : Atrazine

DP : Photolyse directe

EO: Électro-oxydation

BDD : Diamant dopé au bore

PbO₂ : Oxyde de plomb

Ti/Pt : Titane-platiné

Figure 1-12. Schéma descriptif de la démarche méthodologique du procédé PEF

1.4.7 Dispositifsexpérimentaux

1.4.7.1 Dispositif électrochimique

La cellule électrochimique (figure 1-13) possède cinq ouvertures permettant l'introduction des électrodes. L'électrode de travail (BDD, Ti/Pt, PbO₂) est circulaire de diamètre 1.1 cm. L'électrode de référence utilisée est une électrode au chlorure d'argent saturée Ag/AgCl/KCl_(sat). Elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible se situant à 0.2 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Cette électrode est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte. La contre électrode utilisée est une électrode de platine; son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes. La cellule électrochimique est connectée au potentiostat/galvanostat (PGZ402 system, Radiometer analytical).

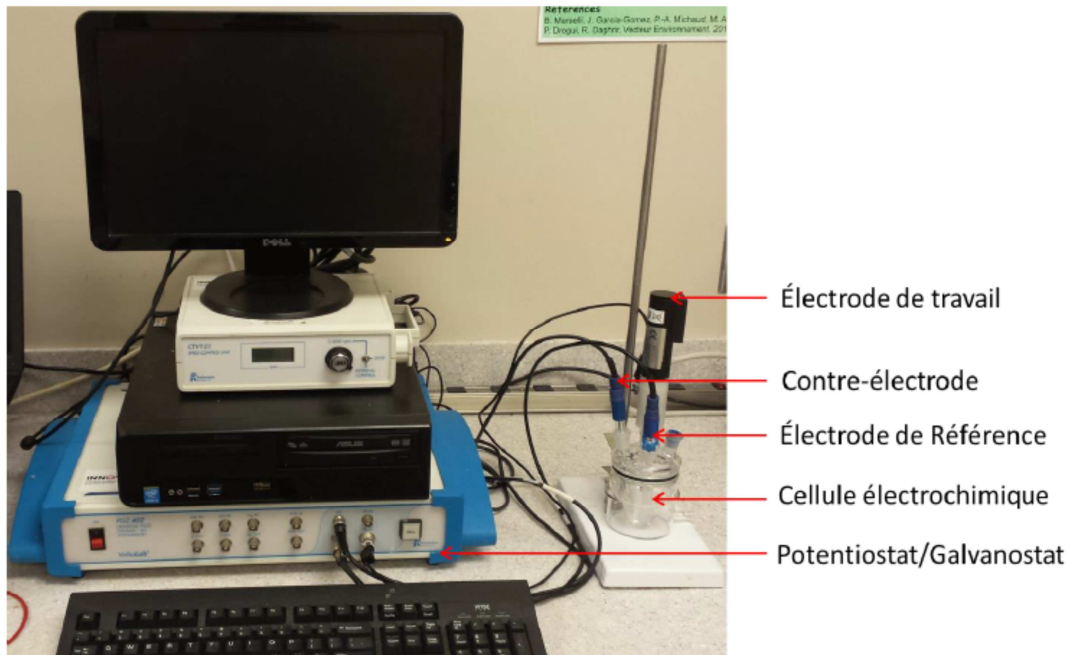


Figure 1-13. Cellule et dispositif électrochimique

❖ Étude Voltampérométrique linéaire et/ou cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique la plus efficace pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est également utilisée pour analyser les réactions d'oxydo-réduction des composés chimiques à l'interface de l'électrode. En pratique, l'étude voltampérométrique est basée sur la mesure de la densité de courant $j(t)$ résultant d'un balayage en potentiel imposé $E(t)$. Cette étude se traduit par l'obtention des courbes appelées voltampérogrammes : $j = f(E)$ qui apportent des informations sur la réversibilité des réactions.

Les essais ont été effectués à une vitesse de balayage de 2 mv s^{-1} , en utilisant le sulfate de sodium (1 g L^{-1}) comme électrolyte support.

1.4.7.2 Dispositif extraction de l'atrazine et ses sous-produits

L'atrazine et ses sous-produits ont été extraits de l'eau de surface par extraction en phase solide à l'aide des cartouches Sep-Pak octadécyle C18 et un mélange de solvants MeOH / H₂O. Les cartouches sont conditionnées en passant 5 mL de MeOH et 5 mL de l'eau milli-Q par gravité. Ensuite, un volume d'eau de rivière (200 mL) est passé à travers les cartouches en utilisant un système de pompage sous vide (figure 1-14). À la fin du passage de l'eau de rivière, les composés non-polaires contenus dans l'échantillon comme l'atrazine et ses métabolites, sont adsorbés sur la phase solide de la cartouche. L'étape suivante consiste à élué par gravité les composés adsorbés sur les cartouches à l'aide de 5 mL de méthanol. Au final, la solution éluée dans les tubes coniques est évaporée à l'aide de l'azote jusqu'à l'obtention d'un volume de 1 mL qui sera analysé par chromatographie liquide.



Figure 1-14. Dispositif extraction de l'atrazine et ses sous-produits de l'eau réelle de surface

1.4.7.3 Dispositif expérimental du procédé PEC

Le réacteur 1 du procédé PEC a pour dimension 15.5 cm de hauteur, 10 cm de largeur et 12.5 cm de longueur, pour un volume utile de 1 000 mL. Ce réacteur est en plexiglas avec une fenêtre en quartz et perforé à 5 cm dans sa partie supérieure et inférieure pour permettre la recirculation de l'eau à traiter en mode continu à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant à une vitesse constante de 170 mL min^{-1} . Dans le réacteur sont fixées verticalement à 2 cm du fond du réacteur et à intervalle de 5 cm, deux électrodes, l'une en grille représentant la photoanode de TiO_2 nanostructuré (largeur de 10 cm et 11 cm de longueur) ayant une surface active de 90 cm^2 , l'autre électrode représentant la cathode est une plaque pleine en graphite (longueur 11 cm et largeur 10 cm) ayant une surface active de 110 cm^2 (figure 1-15). L'anode et la cathode sont respectivement reliées aux sorties positives et négatives d'un générateur de courant continu modèle DCS40-75E (série Sorensen DCS, San Diego, Etats-Unis) ayant un courant nominal maximal de 75 A et une tension maximale de 40V. Tout proche de l'anode est immergée verticalement une lampe UV à basse pression de mercure ayant une intensité lumineuse de 5.4 mW cm^{-2} mesurée à l'aide d'un photomètre (modèle PS-3, 99-0057-01, UVP Company, USA). La recirculation de l'eau à traiter assure aussi son refroidissement.

La figure 1-16, représente la structure schématique du réacteur PEC utilisé pour comparer l'efficacité du procédé PEC avec une photoanode en TiO_2 et une photoanode TiO_2 ayant des lacunes d'oxygène (TiO_{2-x}) sous irradiation UV.

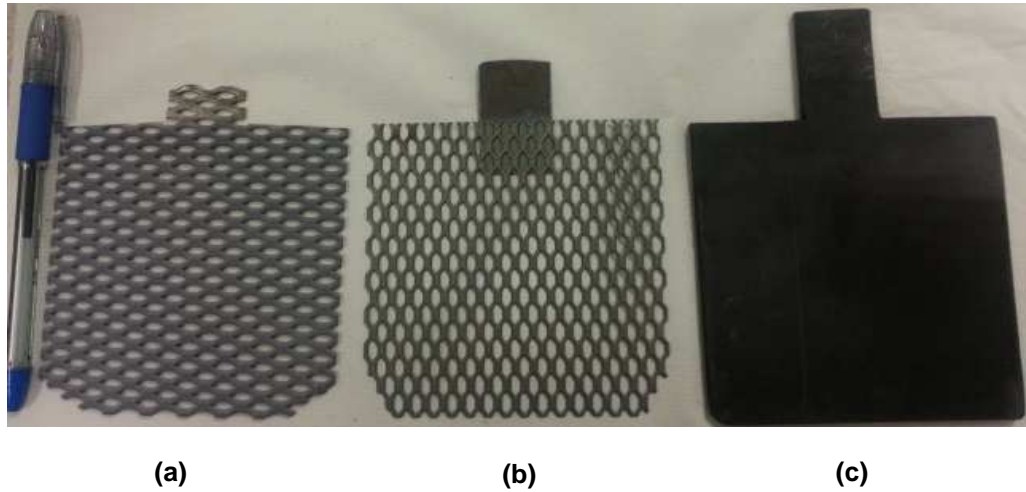


Figure 1-15. Photographie des photoanodes TiO_{2-x} (a) et TiO_2 (b), de l'électrode (cathode) en plaque de graphite (c)

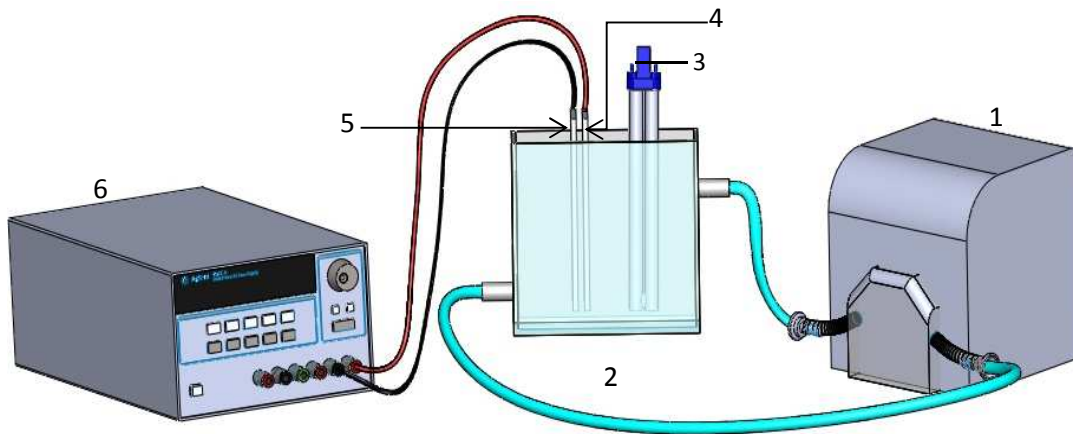


Figure 1-16. Structure schématique dispositif 1 du procédé PEC

- (1) Pompe péristaltique
- (2) Cellule PEC
- (3) Lampe UV
- (4) Anode : Photoanodes (TiO_2 ou TiO_{2-x})
- (5) Cathode: graphite
- (6) Générateur à courant continu

1.4.7.4 Dispositif expérimental 2 du procédé PEC

Le réacteur PEC est en quartz de dimension 35 mm (largeur) x 250 mm (longueur) x 140 mm (hauteur). La recirculation de l'eau au moyen d'une pompe péristaltique fonctionnant à une vitesse constante de 250 mL min^{-1} (figure 1-17). Le rapport S/V est de $0.1 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ (rapport identique au 1^{er} réacteur). Le potentiel externe est appliqué à l'aide d'un générateur à courant continu modèle 9184 provenant de B & K Precision Corporation (Californie, Etats-Unis). Les photoanodes TiO_{2-x} et $\text{TiO}_2:\text{WN}$ sont illuminées avec une lampe fluorescente modèle B-100 AP. L'intensité lumineuse est de 200 mW cm^{-2}

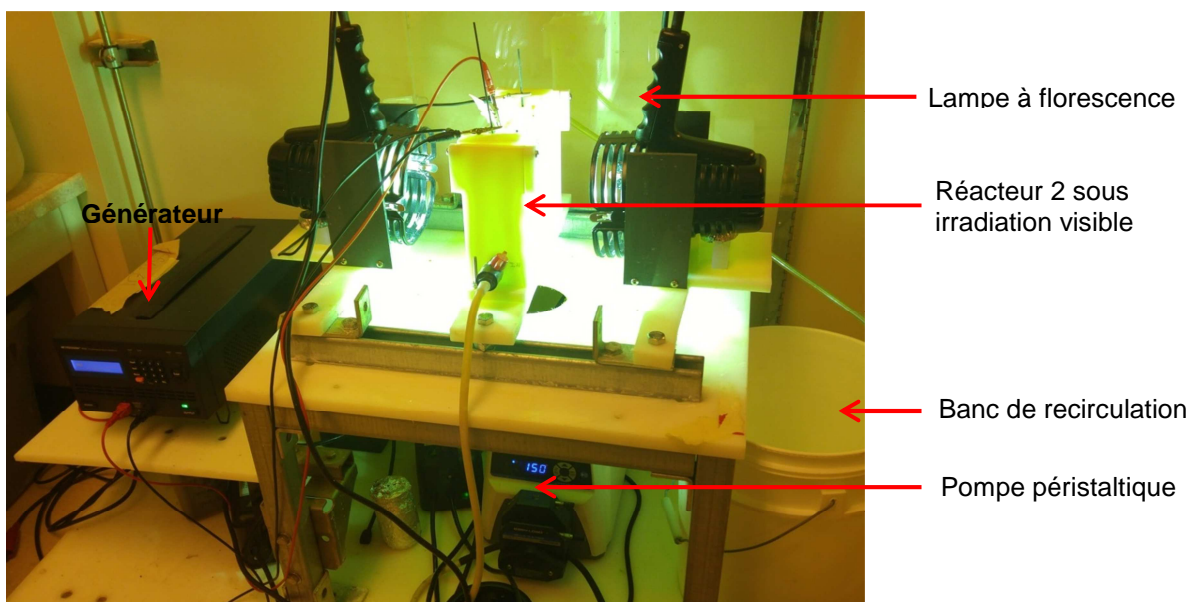


Figure 1-17. Photographie dispositif 2 du procédé PEC

1.4.7.5 Dispositif expérimental du procédé PEF

Le réacteur principal est identique au 2^{ème} réacteur expérimental du procédé PEC. Ce réacteur principal est connecté à un banc de recirculation (3.5 L) équipé d'un agitateur pour mélanger l'eau (figure 1-18). La recirculation de la solution à traiter (250 mL min^{-1}) est effectuée à l'aide d'une pompe péristaltique. L'électrode à l'anode (11 cm de hauteur x 10 cm de largeur) était faite de niobium recouvert de diamant dopé au bore (Nb/BDD). La plaque de carbone graphite (11 cm x 10 cm) est utilisée comme cathode. Les essais ont été réalisés d'une part avec une lampe à fluorescente modèle B-100 AP (100 W) qui émet une longueur d'onde de 365 nm et une intensité lumineuse de 125 mW cm^{-2} lorsqu'un filtre est fixé. Lorsque le filtre n'est pas fixé, l'irradiation de la lampe est semblable à un simulateur solaire et l'intensité lumineuse est de 200 mW cm^{-2} . D'autre part, les essais ont été réalisés avec une lampe UV ayant une intensité de 5.4 mW cm^{-2} .

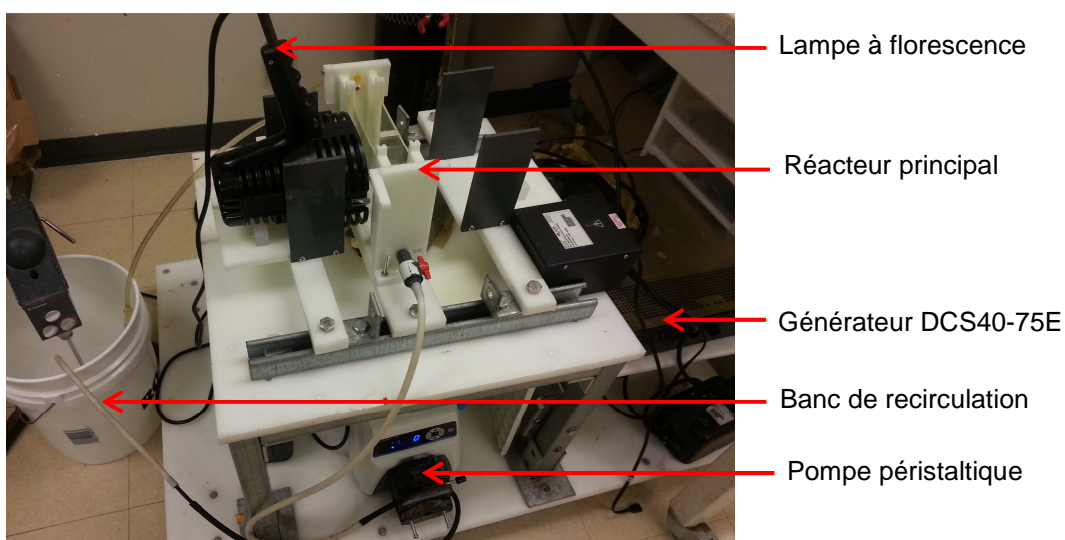


Figure 1-18. Photographie du dispositif pour l'application du procédé PEF

1.4.7.6 Dispositif expérimental coagulation-floculation

Les expériences de coagulation-floculation ont été réalisées par jar test (Phipps&Bird PB-700). Cet appareil comprend six turbines à palette plate (25 mm x 76 mm) et des béchers de 1 litre (figure 1-19). Les essais ont été effectués en utilisant deux coagulants ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de haute pureté) et un floculant polymère cationique Zetag (20 mg L^{-1}).

Le coagulant est ajouté dans les béchers contenant des échantillons d'eau de surface, puis mélangé rapidement (180 tours) pendant 1 minute. Par la suite, le polymère cationique est ajouté et la vitesse de mélange réduite à $25 \text{ tours min}^{-1}$ pendant 20 min. Le mélange est ensuite laissé au repos pour clarification pendant environ 2 h. Le surnageant est récupéré pour déterminer les paramètres comme les solides en suspension (SS), la turbidité résiduelle, le carbone organique dissous (COD), etc.

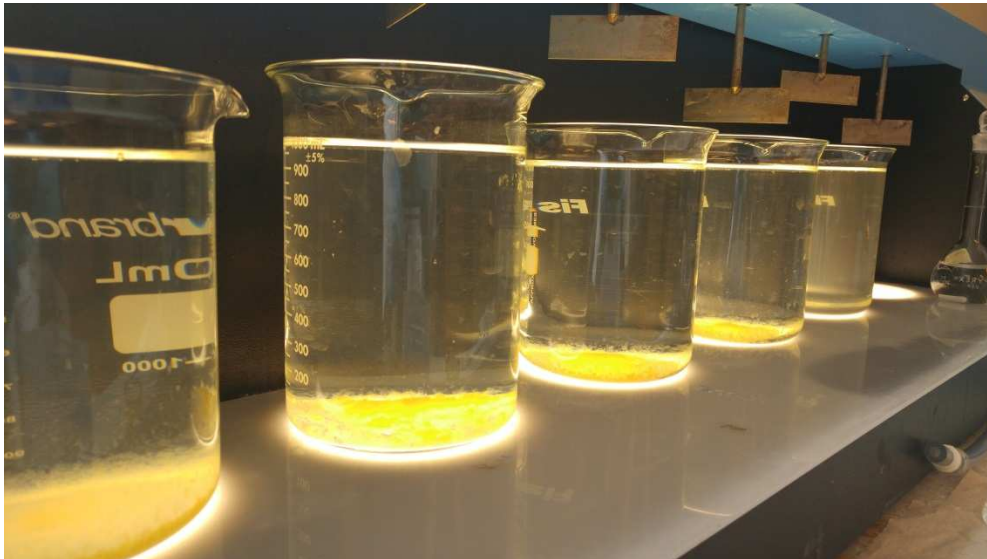


Figure 1-19. Photographie du dispositif coagulation-floculation

1.4.8 Méthodes analytiques

1.4.8.1 Mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène

La concentration de H_2O_2 est déterminée par dosage volumétrique basé sur l'oxydation du H_2O_2 par une solution de cérium ($Ce(SO_4)_2, 2(NH_4)_2SO_4, 2H_2O$) en présence d'un indicateur coloré provenant de Canada Wide Scientific : il s'agit du 1,10-Phenanthroline ferreux sulfate à 0.025 M.

20 ml de la solution provenant du réacteur PEC ou PEF sont introduits dans un bécher avec deux à trois gouttes d'indicateur coloré. Cette solution est dosée à l'aide de la solution titrante (solution de sulfate de cérium) contenu dans la burette ; en observant le changement progressif de coloration de la solution jusqu'à la goutte qui provoque le changement de couleur (disparition du rouge au profit du bleu pâle).

Au cours des essais, la concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée à partir de la droite d'étalonnage dont l'équation est la suivante : $Y = 0.3657X + 0.4032$. Où, Y est la concentration du peroxyde d'hydrogène à déterminer et X est le volume « tombé » de la solution de sulfate de cérium.

1.4.8.2 Mesure de la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits

Le suivi de la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits a été réalisé par analyse au LC-MS-MS, Thermo TSQ Quantum Access (figure 1-20) grâce à la méthode 536 de l'EPA. La colonne chromatographique utilisée est une Hypersil C18 avec une taille de particules de 3.0 μm . La phase mobile est constituée d'acétonitrile et d'acétate

d'ammonium à 5 mM à pH 6.5. En utilisant le gradient de solvant 15:85 (0 min) à 80:20 (8 min) et 15:85 (20 min), le débit est de 0.25 mL min⁻¹, la concentration de chaque composé identifié est déterminée en utilisant la technique standard interne. Les solutions standard d'étalonnage de l'atrazine et ses quatre sous-produits de dégradation (de 0.25 à 100 µg L⁻¹) ont été préparées dans l'eau distillée par dilution en série des solutions mères provenant de la compagnie Sigma Aldrich (Ontario, Canada). Ces solutions mères sont conservées dans du méthanol et stockées à 4°C jusqu'à utilisation. Les limites de détection instrumentales sont de 0.2 µg L⁻¹ pour ATZ et DEA, de 0.4 µg L⁻¹ pour ATZ-OH et DIA, et de 1 µg L⁻¹ pour DEDIA.



Figure 1-20. LC-MS-MS utilisé pour l'analyse de l'atrazine et sous-produits

❖ Détermination acide cyanurique

La colonne chromatographique utilisée était l'Hypersil Gold C18 (diamètre interne de 100 mm x 2.1 mm) chauffée à 30°C. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie de masse à ionisation sous pression d'un gaz de nébulisation (N₂). La phase mobile binaire est tamponnée à l'acide acétique. Cette phase mobile est constituée d'une solution d'acide acétique (0.1%) et du méthanol, en utilisant le gradient de solvant 90:10 (0 min), 20:80 (5 min) et 90:10 (9 min): le débit est de 0.20 mL min⁻¹. Des solutions standards d'étalonnage entre 12,5 µg L⁻¹ et 245 µg L⁻¹ d'acide cyanurique ont été préparées dans de l'eau milli-Q et la limite de détection instrumentale de l'acide cyanurique est de 3.0 µg L⁻¹. Les conditions de travail sont : tension de pulvérisation 4000 V, la température capillaire 350°C, l'azote est utilisé comme gaine et comme gaz auxiliaire.

1.4.8.3 Mesure de couleur, SUVA 254 nm et de la turbidité

❖ Mesure de la couleur

Pour réaliser la mesure de la couleur de l'eau de surface avant et après traitement, la méthode MA. 103 – Col 2.0 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2012) a été utilisée. Le calcul des concentrations exprimées en UCV (Unité de couleur Vraie) est réalisé à l'aide du spectrophotomètre de type Carry UV 50 (figure 1-21) en fixant l'absorbance à 400 nm. En rappel, d'après (Santé Canada, 2014) la limite maximale de couleur acceptable pour une eau de surface devant servir à la production

d'eau potable doit être ≤ 15 UCV, ce afin d'éviter la formation des trihalométhanes lors de sa désinfection par le chlore.

❖ **SUVA 254 nm**

C'est un indice utilisé pour estimer la teneur des substances aromatiques comme l'acide humique dans l'eau. L'absorbance fixée à 254 nm est caractéristique des substances aromatiques possédant plusieurs doubles liaisons. Dans ce projet, le $SUVA_{254 \text{ nm}}$ (Specific UltraViolet Absorption) a été effectué par spectrophotomètre de type Carry UV 50 (figure 1-21). Les valeurs obtenues ont permis d'optimiser le pH et la dose de coagulant. Pour éviter toute interférence avec la turbidité, l'échantillon est filtré à $0.45 \mu\text{m}$ par des filtres (MF-Millipore Membrane Filter, $0.45 \mu\text{m}$, 25 mm).



Figure 1-21. Spectromètre UV/visible utilisé pour la mesure de la couleur vraie

❖ Turbidité

Le turbidimètre (2100N Laboratory Turbidimeter, EPA, HACH) a servi pour déterminer la turbidité en NTU (Unité de Turbidité Néphélométrique) dans échantillons d'eau de surface avant et après le traitement physico-chimique.

1.4.8.4 Mesure du carbone organique total et dissous (TOC et DOC)

La mesure se réalise dans une chambre de combustion à température de 680°C sur un catalyseur en platine sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit du dioxyde de carbone, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Cette mesure est faite à l'aide de l'analyseur Shimadzu TOC 5000A (figure 1-22). Une diminution du COT lors du traitement, signifie que les composés organiques présents dans la solution à traiter ont été convertis ou minéralisés en dioxyde de carbone.



Figure 1-22. Shimadzu TOC 5000A utilisé pour les mesures du TOC et DOC

1.4.8.5 Mesure de l'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal (N-NH_4) est analysé par colorimétrie (QuikChem® Method 10-107-06-2-B) à l'aide du LACHAT Instrument (figure 1-23). A 60°C , l'azote ammoniacal réagit en présence de salicylate et de chlore actif pour former un complexe vert dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal dans l'échantillon. La mesure de l'absorbance à 660 nm permettra de déterminer la concentration des ions ammoniums par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage.



Figure 1-23. LACHAT Instrument utilisé pour la mesure de l'azote ammoniacal

1.4.8.6 Mesure des matières en suspension et des matières volatiles

Les matières en suspension (MES) sont mesurées sur des échantillons d'eau de surface par filtration sur une membrane de $1.2\ \mu\text{m}$ (Whatman 934-AH) et séchage dans une étuve à 105°C . Les matières volatiles en suspension (MVES) sont ensuite obtenues par chauffage à 550°C . Ce paramètre représente la partie organique des matières solides.

1.5 Principaux résultats et discussion

Cette étude a permis d'évaluer l'efficacité des procédés photo-électrocatalytiques (PEC et PEF) pour traiter une eau réelle de surface contaminée par l'atrazine. Cette section présente les principaux résultats obtenus.

1.5.1 Dégradation de l'atrazine par Procédé PEC utilisant une photoanode TiO_{2-x} (TiO_2 à lacunes d'oxygène) avec production simultanée du H_2O_2 (chapitre 3)

Les photoanodes utilisées (TiO_2 et TiO_{2-x}) ont été préparées par la technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence. La pression dans la chambre de dépôt était de 1.4mTorr. Les films de TiO_2 et TiO_{2-x} ont été déposés sur substrat Ti et chauffés à 470°C. Les résultats de l'analyse DRX ont montré la présence des phases anatase et rutile dans la photoanode TiO_2 ayant des lacunes d'oxygène (TiO_{2-x}). Dans la littérature, de nombreux auteurs attestent que la coexistence de l'anatase et du rutile dans un matériau (photocalyseur) améliore son rendement photocatalytique (Li *et al.*, 2009; Liao *et al.*, 2012). Les résultats de l'analyse DRUV-visible ont montré que la coexistence de l'anatase et du rutile, et la présence de lacunes d'oxygène réduisent la bande interdite de la photoanode TiO_{2-x} à 3.0 eV (par rapport à 3.2 eV pour la photoanode TiO_2). Par conséquent, l'énergie d'activation du TiO_{2-x} est réduite et cette photoanode pourrait voir sa photoactivité dans le visible augmenter légèrement (cette hypothèse sera vérifiée au chapitre 4).

La mise en évidence de la capacité du réacteur PEC à produire des espèces oxygénées (ex. H_2O_2) a été réalisée en utilisant une cathode de graphite. La concentration en H_2O_2 est déterminée par dosage volumétrique basé sur l'oxydation de H_2O_2 par une solution de cérium en présence d'un indicateur coloré. Les résultats obtenus montrent que la production *in situ* de H_2O_2 augmente avec la densité du courant appliquée. La production de H_2O_2 permet de réduire la recombinaison des paires électrons-trous (Xie *et al.*, 2006). En outre, sous irradiation UV ($\lambda \leq 300$ nm) le H_2O_2 subit une scission homolytique pour donner des radicaux hydroxyles (Oturán *et al.*, 2014), permettant d'optimiser la dégradation de l'atrazine en augmentant la production de radicaux OH^\bullet . L'influence de la structure cristalline des photoanodes TiO_2 (anatase) et TiO_{2-x} (anatase et rutile) a été comparée lors de la dégradation de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) sous irradiation UVC avec une densité de courant de 2 mA cm^{-2} . Après 30 min de traitement, la dégradation obtenue est 99.2% avec la photoanode TiO_{2-x} , comparativement à 90.4% enregistré avec TiO_2 . Cette différence (taux de dégradation) peut se justifier par la différence de gap, mais aussi la structure cristalline des photoanodes. De ce fait, la photoanode TiO_{2-x} a été sélectionnée pour évaluer l'influence de différents paramètres opératoires tels que la densité de courant, le pH initial de l'eau à traiter, la concentration initiale de l'atrazine (ATZ), la température initiale de l'eau et la présence ou non d'acide humique. Le meilleur résultat (abattement d'ATZ 100%) a été enregistré sous irradiation UV dans le réacteur 1 (comprenant la cathode en graphite et la photoanode TiO_{2-x}) en imposant une densité de courant de 2 mA cm^{-2} , un pH initiale de 6, une concentration initiale en atrazine de $30 \mu\text{g L}^{-1}$, une

température de 20°C, et ce, en l'absence d'acide humique (AH) et de piègeurs de radicaux libres comme les ions ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$).

Les résultats obtenus montrent également que la température a un impact positif sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC (annexe 1, tableau 7-1), alors que la présence d'acide humique a un impact négatif sur l'efficacité du procédé PEC (annexe 2, figure 7-1). En effet, les substances humiques peuvent saturer les sites actifs de la photoanode et limiter l'absorption des photons à la surface de la photoanode. De plus, l'acide humique peut réagir avec les espèces oxydantes (cas des radicaux hydroxyles) produites *in situ* dans le réacteur PEC.

Par ailleurs, en présence des ions bicarbonates (annexe 3, figure 7-2), les résultats obtenus montrent que l'efficacité du procédé PEC est inversement proportionnelle avec la concentration en HCO_3^- . Ces résultats peuvent s'expliquer par l'action des ions HCO_3^- qui réagissent avec les photons-trous positifs (h^+_{VB}) au niveau la bande de valence de la photoanode pour produire des oxydants moins puissants ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) que les radicaux hydroxyles (Konstantinou *et al.*, 2004). D'autre part, les ions bicarbonates agissent aussi comme des piègeurs d'espèces oxydantes (Grebel *et al.*, 2010), inhibant ainsi l'action des radicaux hydroxyles sur l'atrazine.

Le suivi de la dégradation et de la minéralisation de l'ATZ (5 mg L⁻¹) sous UV a permis une quantification des sous-produits de dégradation dans l'ordre décroissant suivant: ATZ-OH > DEA > DIA > DEDIA. Le mécanisme réactionnel de la dégradation de l'ATZ montre que la déchlorination et la désalkylation avec rupture de la fonction amine secondaire sont les voies de formation des sous-produits; ce qui est confirmé par les

travaux de (Samsudin *et al.*, 2015). Toutefois, malgré un taux de minéralisation de 46% après 180 min de traitement, l'acide cyanurique n'a pas été détecté.

Au regard des performances du procédé PEC pour la dégradation de l'atrazine sous lumière UV (moins de 5% du spectre solaire) et dans l'optique d'un développement durable, il est nécessaire de promouvoir la photo-activité du TiO₂ dans le visible. Ce qui permettrait d'utiliser une énergie d'activation renouvelable (ex. l'énergie solaire).

1.5.2 Étude comparative de l'efficacité des photoanodes TiO₂, TiO_{2-x} et TiO₂:WN sous lumière visible pour la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits dans une eau synthétique (chapitre 4)

Les photoanodes ont été préparées en utilisant la technique de pulvérisation magnétron à haute fréquence (13.56 MHz). Avant le dépôt, la pression de la chambre est maintenue à une valeur ultra vide de 2×10^{-8} Torr. Par la suite, les gaz Argon (99.999%) et azote (99.995%) sont introduits dans la chambre. Dans l'optique de contrôler l'incorporation et la teneur en azote dans les films de TiO₂, le rapport du débit massique en azote ($[N_2]/([N_2]+[Ar])$) a été testé pour des ratios variant entre 0 et 10%. L'incorporation du tungstène (W) est contrôlée en faisant varier la densité de puissance de la cible W de 60 et celle de TiO₂ à 250 mW cm^{-2} . Par la suite, les films de TiO₂:WN sont déposés sur des substrats de Ti et calcinés à une température d'environ 470°C.

L'analyse par MEB montre que d'un point de vue morphologique, les revêtements de films de TiO₂ déposés sont très uniformes avec des épaisseurs variant de 300-500 nm. Les résultats de l'analyse par DRX montrent la présence de la phase rutil dans la photoanode ayant des lacunes d'oxygène (TiO_{2-x}), tandis que la phase anatase a été

préservée et améliorée lors du co-dopage avec l'azote (N) et le tungstène (W). Les résultats de l'analyse par DRUV-visible montrent que le film de TiO_2 se comporte comme prévu avec une absorption dans les UV ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$), alors que l'absorption du film TiO_{2-x} chevauche avec le visible ($E_g \approx 3.0 \text{ eV}$). Ce décalage vers le visible est dû à la densité élevée des états de défauts stœchiométriques (c'est-à-dire des lacunes en oxygènes). Dans le cas du film co-dopé ($\text{TiO}_2:\text{WN}$) on note une réduction significative de la bande interdite. La transformée de la fonction de Kubelka Munk indique que la largeur de la bande interdite du film $\text{TiO}_2:\text{WN}$ est de 2.3 eV . Ce qui pousse à penser que cette photoanode sera active sous la lumière visible. Ces électrodes (photoanodes) nano-strustructurées ont été utilisées pour traiter une eau synthétique contaminée par l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$).

Les résultats montrent que l'utilisation d'une photoanode co-dopée (WN) permet d'avoir une meilleure dégradation de l'atrazine par rapport à TiO_{2-x} . Ainsi, après 180 min de traitement et en imposant une densité de courant de 2mA cm^{-2} , le taux de dégradation l'atrazine est de 94.3% avec $\text{TiO}_2:\text{WN}$, contre 68.6% avec TiO_{2-x} et 35.0% avec TiO_2 . La largeur de la bande interdite de TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) ne permettant pas une absorption des photons sous lumière visible (l'énergie d'activation est inférieure à la largeur de la bande interdite), le résultat obtenu avec la photoanode TiO_2 est principalement dû à l'oxydation anodique et à l'action du peroxyde d'hydrogène (oxydant) sur les molécules d'atrazine. De ce fait, le taux de dégradation obtenu avec cette photoanode n'est pas lié au mécanisme direct du procédé PEC. Dans le cas de TiO_{2-x} , la largeur de la bande interdite autorise une faible activation de la photoanode par des photons dans le domaine du visible, permettant ainsi la dégradation de l'ATZ.

Quant au résultat obtenu avec $\text{TiO}_2\text{:WN}$, la présence des éléments dopants retardent la recombinaison des paires électrons-trous ($e_{\text{CB}}^- / h_{\text{VB}}^+$) au niveau la BV de la photoanode, et augmente de façon significative l'efficacité du procédé PEC sous lumière visible. L'efficacité de la photoanode $\text{TiO}_2\text{:WN}$ sous lumière visible est confirmée par le suivi des sous-produits de dégradation montrant des pics de concentrations élevés en DEA ($28.3 \mu\text{g L}^{-1}$) après 120 min et en DEDIA ($19 \mu\text{g L}^{-1}$) après 180 min de traitement comparés à ceux obtenus avec les photoanodes non dopées. Par ailleurs, les faibles concentrations en ATZ-OH (1.2 , 1.1 et $1.62 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement avec les photoanodes TiO_2 , TiO_{2-x} et $\text{TiO}_2\text{:WN}$) indiquent que sous lumière visible, la formation de ce sous-produit est très réduite (comparativement sous rayonnement UVC). De même, la faible dégradation de l'atrazine (6.35%) obtenue par photolyse directe après 180 min de traitement, permet de dire que le mécanisme de photodégradation qui passe par une déhalogénéation de l'atrazine avec substitution du chlore par le groupement OH est très réduit sous lumière visible (comparativement sous UVC). De ce fait, sous lumière visible, la formation des sous-produits de l'ATZ peut être attribuée à la désalkylation des fonctions amine secondaire (Samsudin *et al.*, 2015).

Les résultats de la dégradation de l'atrazine sous lumière visible montrent que le procédé PEC est intéressant d'un point de vue énergétique (utilisation d'énergie renouvelable). Cependant, dans l'optique de l'insertion de ce procédé dans une filière de traitement d'eau, il est nécessaire d'étudier son efficacité pour le traitement d'une eau réelle de surface provenant d'un milieu agricole.

1.5.3 Efficacité du procédé PEC utilisant une photoanode $\text{TiO}_2:\text{NW}$ sous lumière visible pour dégrader l'atrazine et ses sous-produits dans une eau réelle de surface (chapitre 5)

Cette partie des travaux consiste à évaluer l'efficacité du procédé PEC avec la photoanode $\text{TiO}_2:\text{WN}$ dans le cadre du traitement d'une eau réelle de surface provenant de la rivière Nicolet (bassin versant agricole). L'extraction en phase solide des échantillons d'eau de cette rivière a permis de détecter la présence d'atrazine ($0.7 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$) et du 2-hydroxyatrazine ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$). Ces résultats montrent bien que la problématique liée à la présence de l'atrazine en milieu aquatique est réelle. Cependant, l'eau de surface a été artificiellement contaminée par de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) pour mieux comparer l'efficacité du procédé PEC avec les résultats obtenus aux chapitres 3 et 4. L'intensité lumineuse était de 200 mW cm^{-2} et le rapport S/V était de $0.1 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$. Après 300 min de traitement, l'efficacité du procédé PEC sous lumière visible pour la dégradation de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) dans l'eau de la rivière Nicolet est seulement de 8%. Cette très faible efficacité s'explique par la turbidité de cette eau de surface (10.8 NTU), la présence de la matière en suspension (MES = $11,57 \text{ mg L}^{-1}$) et de la matière organique naturelle (TOC = 7.1 mg L^{-1} et $\text{UV}_{254} = 0.44$) qui réduisent ou empêchent les photons d'arriver au niveau de la photoanode. En effet, une des conditions pour l'application du procédé PEC est d'avoir une eau à traiter relativement claire. Face à cette situation, un prétraitement physico-chimique a été effectué avant l'application du procédé PEC.

Dans un premier temps, l'eau de la rivière Nicolet a été uniquement filtrée à l'aide d'un filtre disposant d'un diamètre de pores de $0.45 \mu\text{m}$. Cela a permis d'éliminer la matière

en suspension et d'avoir une turbidité résiduelle de 3.92 NTU. L'application du procédé PEC permet d'avoir 15% de dégradation d'ATZ après 300 min de traitement. Ainsi, le couplage d'une simple filtration avec le procédé PEC sous lumière visible n'améliore pas significativement la dégradation de l'atrazine dans l'eau de surface. Ce faible résultat peut s'expliquer, d'une part, par l'impact négatif de la matière organique dissoute ($\text{DOC} = 6,8 \text{ mg L}^{-1}$) qui sature les sites actifs de la photoanode, et d'autre part, par la réaction de la matière organique avec les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, l'alcalinité de cette eau a un impact négatif sur l'efficacité du procédé PEC. Par exemple, les ions bicarbonates piègent les espèces oxydantes (Grebel *et al.*, 2010) et inhibent l'action des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de l'atrazine. Face à ce résultat insatisfaisant, un prétraitement de clarification plus complète (coagulation-floculation et filtration) a été effectué avant l'application du procédé PEC.

L'étape de coagulation a été respectivement réalisée avec du sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique, suivie de la floculation avec le polymère cationique Zetag (20 mg L^{-1}). Les essais au Jar-test ont permis de déterminer les conditions optimales (pH et dose du coagulant) pour chaque coagulant à savoir : chlorure ferrique (pH = 5.5 et 7.5 mg L^{-1}), sulfate d'aluminium (pH = 6.5 et 15 mg L^{-1}). Ce prétraitement physico-chimique a permis de réduire davantage la turbidité, la présence de matière organique dissoute et surtout de diminuer l'alcalinité de l'eau.

Par la suite, l'application du procédé PEC pour la dégradation de l'atrazine ($100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) dans cette eau clarifiée, conduit après 300 min de traitement à une dégradation de 27% (en utilisant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et de 38% (en utilisant FeCl_3). Ces résultats montrent que le prétraitement physico-chimique permet d'améliorer l'efficacité du procédé PEC.

Toutefois, l'efficacité du procédé PEC dans cette eau réelle de surface reste réduite à cause de la présence élevée des ions sulfates (après coagulation avec le sulfate d'aluminium), des ions chlorures (après coagulation avec le chlorure ferrique) et des ions bicarbonates qui réagissent avec les photo-trous (h^+_{VB}) au niveau de la BV de la photoanode pour produire des oxydants moins puissants que les radicaux hydroxyles.

Il est également possible d'attribuer la faible dégradation de l'atrazine dans cette eau de rivière à la présence d'autres pesticides comme le métolachlore (détecté par LC-MS) ou d'autres polluants organiques (non identifié dans cette étude) pouvant d'être oxydés. Afin de tester l'efficacité du procédé PEC pour le traitement d'eau de surface contaminée par de faibles concentrations en atrazine, cinq litres d'eau issue de la rivière Nicolet a été artificiellement contaminée par de l'atrazine (5 et 10 $\mu\text{g L}^{-1}$), coagulé avec du chlorure ferrique avant l'application du procédé PEC. Les résultats obtenus montrent qu'en présence des ions inorganiques, la probabilité d'une réaction d'oxydation entre les oxydants produits *in-situ* et de faibles concentrations d'ATZ est très réduite. Ainsi, en présence de faibles concentrations d'ATZ, l'efficacité du procédé PEC est réduite dans une eau réelle de surface (matrice complexe) alors qu'elle est relativement plus importante dans une eau synthétique (matrice simple).

Face aux résultats peu satisfaisants obtenus avec le procédé PEC pour le traitement de l'eau de rivière, un second procédé photo-électro-catalytique a été utilisé : il s'agit du procédé Photo-Électro-Fenton (PEF).

1.5.4 Dégradation de l'atrazine et ses sous-produits dans une eau réelle de surface par procédé photo-électro-Fenton (PEF) (chapitre 6).

Dans l'optique de comparer les performances des procédés photo-électrocatalytiques (PEC et PEF), des travaux ont été entrepris afin d'étudier les performances du procédé PEF pour la dégradation de l'atrazine.

Une étude voltampérométrique des anodes BDD, Ti/Pt et Ti/PbO₂ a permis de sélectionner l'anode ayant la plus forte surtension en oxygène. Les voltampérogrammes obtenus montrent que l'oxydation de l'eau en oxygène est à 0.7 V avec le Ti/Pt; à 1.2 V avec le Ti/PbO₂; et à 1.5 V avec le BDD (bore dopé au diamant). Le BDD a ainsi été identifié comme l'électrode anodique ayant la plus forte surtension en oxygène. Par la suite, la mise en évidence de la capacité du réacteur PEF à produire des espèces oxygénées (exemple du H₂O₂) a été réalisée en utilisant une cathode en plaque de graphite. La concentration de H₂O₂ est déterminée par dosage volumétrique basé sur l'oxydation du H₂O₂ par une solution de cérium en présence d'un indicateur coloré. La production *in situ* en H₂O₂ augmente avec la densité du courant appliquée, en passant d'une valeur de 2.14 mg L⁻¹ (pour une densité de courant imposé de 2 mA cm⁻²) à une valeur de 4.15 mg L⁻¹ (pour une densité de courant imposé de 18 mA cm⁻²). H₂O₂ est susceptible de réagir avec Fe²⁺ pour produire des radicaux hydroxyles. D'autre part, sous irradiation UV ≤ 300 nm H₂O₂ subit une scission homolytique pour donner des radicaux hydroxyles (Oturán *et al.*, 2014), ce qui optimise la dégradation de l'atrazine dans le réacteur PEF. Les premiers essais ont permis de comparer l'efficacité du procédé PEF à d'autres procédés d'oxydation avancée (POAs) comme l'oxydation anodique couplée avec H₂O₂ (AO-H₂O₂), l'électro-Fenton (EF), et le procédé PEC utilisant la photoanode

TiO_{2-x}. La comparaison de ces procédés pour la dégradation de l'atrazine (100 µg L⁻¹) avec une densité de courant de 2 mA cm⁻² permet de classer les POAs dans l'ordre d'efficacité suivant (annexe 4, figure 7-3) : AO-H₂O₂ (45%) < EF (61%) < PEC (83%) < PEF (99%), et ce, après 90 min de traitement d'une solution synthétique de volume 5L. Afin d'optimiser le procédé PEF pour la dégradation de l'atrazine, plusieurs paramètres opératoires tels que la longueur d'ondes de la source lumineuse, la densité de courant, et la présence de la matière organique (acide humique) ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que :

- i) la dégradation de l'ATZ en fonction de la source d'irradiation est croissante dans l'ordre suivant: UVA (69%) < Visible (80%) < UVC (99%);
- ii) en imposant une densité de courant de 18.2 mA cm⁻² la dégradation de l'ATZ est 99% après 15 min de traitement;
- iii) la présence d'acide humique réduit l'efficacité du procédé PEF

Par la suite, l'efficacité du procédé PEF pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet contaminée en atrazine (10 µg L⁻¹) a été testée sans prétraitement physico-chimique. Malgré la turbidité de l'eau relativement élevée (9.05 NTU), l'application du procédé PEF permet d'enregistrer une dégradation de l'atrazine à 100% avec ajout de Fe²⁺, et à 96% sans ajout de Fe²⁺ sous une densité de courant de 18.2 mA cm⁻² pendant 25 min à pH = 3. Par contre, lorsque le pH de l'eau à traiter est de 6.7 (pH initial de l'eau de cette rivière), la dégradation de l'atrazine est de 45% (sans ajout de fer) et de 33% (avec ajout de fer) après 25 min de traitement. Ces résultats peuvent s'expliquer d'une part par la spéciation du fer qui à pH > 5 commence à précipiter sous la forme de Fe(OH)₃, ce qui réduit la disponibilité du Fe²⁺ (catalyseur dans la réaction de Fenton) dans le

milieu réactionnel (Brillas *et al.*, 2009). D'autre part, pour des valeurs de pH > 5, la réduction de l'oxygène ne conduit pas à la production en H₂O₂, mais à la formation des ions hydroxydes (Ventura *et al.*, 2002). Ainsi, la faible disponibilité des réactifs de Fenton explique les limites du procédé PEF à pH neutre ou basique, d'où l'intérêt de ce procédé à pH acide (≈ 3).

L'étape de la minéralisation de l'atrazine (10 mg L⁻¹) dans l'eau de la rivière Nicolet a permis d'obtenir une concentration maximale en acide cyanurique (sous-produits ultime de la dégradation de l'atrazine) de 23 µg L⁻¹ après 420 min de traitement. S'agissant des autres sous-produits majeurs, après 60 min de traitement l'évolution est dans l'ordre décroissant suivant: DEDIA (1200 µg L⁻¹) > DIA (145 µg L⁻¹) > DEA (128 µg L⁻¹) > ATZ-OH (105 µg L⁻¹). Cependant, après 300 min de traitement, les concentrations de ces sous-produits étaient en dessous de leurs limites de détection.

Durant cette étape de minéralisation de l'ATZ, le suivi du NH₄⁺ a permis d'enregistrer une concentration maximale de 0.362 mg L⁻¹ et la réduction du carbone organique total (TOC) était de 81% après 420 min de traitement. D'autre part, l'efficacité du courant de minéralisation (MCE) atteint son optimum (8.3%) après 60 min de traitement avant de décroître durant l'électrolyse. La décroissance de MCE peut être liée à la diminution de la concentration en ATZ et à l'accumulation d'intermédiaires difficilement oxydables comme l'acide cyanurique. Par ailleurs, l'énergie électrique nécessaire pour la minéralisation est estimée à 2.15 kWh mg⁻¹ TOC après 420 min de traitement; tandis que la quantité d'électricité consommée est de 2.8 Ah L⁻¹. Cette quantité d'électricité est relativement faible comparée à celle obtenue (18 Ah L⁻¹) par Borràs *et al.* (2010).

1.6 Conclusions générales

Les pesticides sont utilisés pour éliminer les organismes indésirables qui causent des dommages aux produits agricoles. Cependant, le lessivage des terres agricoles draine les pesticides vers les eaux de surface et souterraines.

Les campagnes d'échantillonnages réalisées en 2016 (en période de crue automnale) et en 2017 (en période d'étiage estivale) ont permis de mettre en évidence la présence de l'atrazine ($0.7 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ en été 2017) et de ses sous-produits tel que le 2-hydroxyatrazine ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ en été 2017) dans l'eau de la rivière Nicolet.

Une revue de littérature réalisée a permis de montrer la difficulté de traiter un milieu aqueux contaminé par les pesticides en utilisant un traitement conventionnel (biologique, chimique et/ou physico-chimique). Face à cette situation, une approche de traitement de l'eau de surface contaminée par les produits phytosanitaires à l'aide de procédés d'oxydation avancée (POAs) peut être envisagée.

La présente étude a permis de développer et d'évaluer les performances épuratoires des procédé photo-électro-catalyse (PEC) et photo-électro-Fenton (PEF) pour la dégradation de l'atrazine dans l'eau de la rivière Nicolet.

Des photoanodes nanostructurées de TiO_2 pur, de TiO_{2-x} ayant des lacunes en oxygène et $\text{TiO}_2:\text{WN}$ co-dopée au tungstène (W) et à l'azote (N) ont été élaborées par la technique de pulvérisation magnétron et ensuite caractérisées et testées sous irradiation UV et visible pour le traitement d'une eau synthétique contaminée par de l'atrazine. Par la suite, l'effet de la turbidité et des colloïdes sur les sites actifs de la photo-anode a été étudié. Les impacts des ions inorganiques et de l'alcalinité de l'eau sur l'action des oxydants (ex. radicaux hydroxyles) ont successivement été étudiés lors

de l'application du procédé PEC pour le traitement d'une eau réelle de surface contaminées par l'ATZ.

Plus spécifiquement, l'étude menée sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC a fait ressortir les points suivants :

- La présence de lacunes d'oxygène dans la composition chimique du photocatalyseur (TiO_{2-x}) permet de limiter la recombinaison des charges, et assure une meilleure dégradation de l'ATZ sous lumière UV et visible, comparativement au TiO_2 pur (sans lacunes d'oxygène).
- Les meilleurs taux de dégradations (99.2%) de l'ATZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$) ont été enregistrés après 30 min de traitement en imposant une densité de courant de 2 mA cm^{-2} et un $\text{pH} = 6$ en présence de TiO_{2-x} sous irradiation UVC (254 nm), alors qu'un taux de dégradation de 94.3% a été enregistré sous lumière visible en présence de $\text{TiO}_2:\text{WN}$ après 180 min de temps traitement.
- La température a un impact positif sur la dégradation de l'ATZ, alors que la présence d'acide humique a un impact négatif sur l'efficacité du procédé PEC.
- Sous irradiation UV, la photolyse directe contribue à la dégradation de l'atrazine par le mécanisme de photodégradation qui passe par une déhalogénéation de l'atrazine avec substitution du chlore par le groupement OH. D'où la présence prédominant du sous-produit ATZ-OH dans le milieu réactionnel.
- Sous lumière visible, la dégradation de l'ATZ passe par une étape de désalkylation des fonctions amine secondaire par réactions d'oxydation se produisant à la surface des photoanodes.

- L'application du procédé PEC sous lumière visible sur des échantillons d'eau réelle de surface issue de la rivière Nicolet indique une influence négative de la turbidité (turbidité initiale de 10.8 NTU) empêchant ainsi l'absorption des photons sur la photoanode, et ce malgré une forte intensité lumineuse (200 mW cm^{-2}).
- La mise en place d'un prétraitement physique (filtration) de cette eau de surface a permis d'améliorer l'absorption des photons au niveau de la photoanode, mais n'a pas éliminé la matière organique dissoute ($\text{DOC} = 6.8 \text{ mg L}^{-1}$) qui peut saturer les sites actifs de la photoanode. Des taux d'abattement de l'ATZ relativement faibles (autour de 15%) ont été enregistrés lors de l'application du procédé PEC (après 300 min de traitement) sur des échantillons d'eau réelle de la rivière Nicolet initialement filtrée (diamètre de pores de $0.45 \mu\text{m}$).
- Un prétraitement de clarification (incluant coagulation, floculation et filtration) permet d'éliminer efficacement la turbidité, la matière organique dissoute et de réduire l'alcalinité, permettant ainsi de majorer la dégradation de l'atrazine de 27% à 38%.

La deuxième partie de cette étude portant sur la dégradation de l'atrazine par procédé le photo-électro-Fenton (PEF) a fait ressortir les points suivants :

- Les réactions cathodiques sur l'électrode en graphite permettent la production de H_2O_2 par réduction cathodique de l'oxygène dissous, avec des concentrations en H_2O_2 allant de 2.14 à 4.15 mg L^{-1} . Sous irradiation UV, le H_2O_2 subir une scission homolytique pour donner des radicaux hydroxyles nécessaires à dégradation de l'ATZ. Par ailleurs, les réactions cathodiques permettent également l'électro-régénération du fer ferrique en fer ferreux (impliqué dans la réaction de Fenton).

- L'étude comparative de l'efficacité des procédés PEF (anode BDD) et PEC (photoanode TiO_{2-x}) pour la dégradation de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) sous lumière UVC a permis de les classer dans l'ordre croissant suivant : PEC (83%) < PEF (99%) et ce, après 90 min de traitement d'une solution de volume 5L.
- L'efficacité du PEF est optimale sous irradiation UV ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$) car cette longueur d'ondes permet la photolyse du H_2O_2 , la photolyse des complexes $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et la photodécarboxylation des complexes stables de Fe (III) générés avec les acides carboxyliques.
- L'application du procédé PEF sans ajout de Fe^{2+} dans l'eau de rivière contaminée par de l'atrazine ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) conduit après 25 min de traitement à un taux de dégradation de 96% et 45% respectivement à pH = 3 et 6.7.
- Après 420 min de traitement, le taux de minéralisation de l'atrazine (10 mg L^{-1}) a atteint 81%. De même, l'acide cyanurique a été détecté avec une concentration maximale estimée de $23 \mu\text{g L}^{-1}$. L'évolution des principaux sous-produits suit l'ordre décroissant suivant: DEDIA > DIA > DEA > ATZ-OH.
- La consommation d'énergie électrique nécessaire pour la minéralisation est de $2.15 \text{ KWh mg}^{-1} \text{ TOC}$, et l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE) est de 8.3%.

Cependant, il faut mentionner plusieurs facteurs qui réduisent la portée de cette étude.

❖ Les limites de l'étude

Les travaux réalisés présentent quelques limites mentionnées ci-après :

- La stabilité des photoanodes, en particulier des éléments dopants (azote et tungstène) n'a pas été réalisée. De ce fait, la faible efficacité du procédé PEC pour le traitement de l'eau de surface peut être liée au vieillissement de la photoanode.
- Seulement deux campagnes d'échantillonnage de l'eau de la rivière Nicolet ont été réalisées en un point fixe. Compte tenu de la grandeur de la rivière et de son hétérogénéité, il aurait été souhaitable de réaliser un minimum de 8 prélèvements par année pour mieux évaluer les paramètres physico-chimiques de l'eau de cette rivière.
- La méthodologie d'analyse permettait uniquement la détection et la quantification de l'atrazine. Ainsi, l'on ignore si l'eau de la rivière Nicolet contenait d'autres produits phytosanitaires (glyphosate, s-métolachlore, néonicotinoïdes, etc.) pouvant influencer la dégradation de l'atrazine par procédés PEC et PEF.
- Le suivi de la formation des perchlorates durant la dégradation de l'atrazine dans l'eau de surface n'a pas été réalisé. De même, cette étude n'a pas évalué le risque sanitaire potentiel lié à l'utilisation des procédés PEC et PEF lors de la dégradation de l'atrazine dans l'eau réelle de surface.

1.7 Recommandations pour les travaux futurs

Afin d'optimiser l'efficacité des procédés PEC et PEF, il serait important d'effectuer les travaux supplémentaires suivants :

- Réaliser une étude voltampérométrique cyclique avec la photoanode $\text{TiO}_2\text{:WN}$ sous lumière visible, pour déterminer la valeur de photocourant à saturation (séparation maximale des paires électron-trous). Cette étude permettra d'obtenir la valeur optimale du potentiel externe à appliquer lors du procédé PEC.
- Élaborer par anodisation électrochimique les nanotubes de TiO_2 co-dopés (WN), et évaluer l'efficacité du procédé PEC (avec ces nanotubes) pour la dégradation de l'atrazine. L'intérêt de cette étude sera de comparer l'efficacité de nanomatériaux de TiO_2 élaborés par pulvérisation magnétron (méthode physique) et ceux obtenus par anodisation électrochimique (méthode électrochimique).
- Appliquer la méthodologie de plan d'expérience afin de minimiser les essais expérimentaux sur les paramètres opératoires (pH, température, source lumineuse, etc.) influençant l'efficacité des procédés PEC et PEF. Cela permettra de déterminer les éventuelles interactions entre ces différents paramètres expérimentaux et de déterminer les conditions opératoires optimales.
- Tester l'efficacité du procédé PEC sous lumière visible pour le traitement d'une eau de surface contenant un mélange herbicides à savoir l'atrazine ($\text{pK}_a = 1.7$), le glyphosate ($\text{pK}_{a1} = 2.6$; $\text{pK}_{a2} = 5.6$ et $\text{pK}_{a3} = 10.3$), et le s-métolachlore qui

sont fréquemment détectés dans les eaux de surface en milieu agricole au Québec. Cette étude permettra de montrer si l'efficacité du procédé PEC est liée à la structure des molécules et de leurs pKa.

- Expérimenter avec un logiciel (ex. de WHAM) afin de prédire la spéciation du Fe, et déterminer la concentration de Fe (Fe^{2+} versus Fe^{3+}) pouvant être retenue dans la formation de complexes avec les colloïdes et les acides carboxyliques générés lors de la dégradation des pesticides. La détermination de la quantité de Fe^{2+} disponible pour la réaction de Fenton permettra de limiter les réactions parasites liées à la réaction de Fenton.
- Utiliser la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) pour étudier la formation de «l'atrazine micellaire» en présence de la matière organique comme l'acide humique. Cette étude permettra de comprendre le mécanisme de dégradation de l'ATZ en présence de matière organique naturelle.
- Étudier la toxicité des sous-produits de l'atrazine (après traitement), mais surtout la toxicité de nanomatériaux à base de TiO_2 (cas des photoanodes) car le comité pour l'évaluation du risque de l'agence chimique européenne suspecte le dioxyde de titane d'être un agent cancérigène.
- Réaliser une étude technico-économique des procédés PEC et PEF. Cette étude devra inclure la durée de vie et la configuration des électrodes, bien qu'il soit difficile de pouvoir donner avec exactitude le prix de fabrication des électrodes du fait des fluctuations des prix de matières premières (titane, platine, tungstène, etc.).

1.8 Références

- Acero JL, Real FJ, Benitez J & Gonzalez M (2007) Kinetics of reactions between chlorine or bromine and the herbicides diuron and isoproturon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(2):214-222.
- Ahmad AL, Tan LS & Shukor SRA (2008) Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.* 151(1):71-77.
- Akinay A, Ong MD, Choi M & Karakelle M (2012) Measuring ultraviolet-visible light transmission of intraocular lenses: double-beam mode versus integrating-sphere mode. *BIOMEDO* 17(10):1050011-1050017.
- Annett R, Habibi HR & Hontela A (2014) Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *J. Appl. Toxicol.* 34(5):458-479.
- Asahi R & Morikawa T (2007) Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis. *Chem. Phys.* 339(1–3):57-63.
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K & Taga Y (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293(5528):269-271.
- Aulagnier F, Poissant L, Brunet D, Beauvais C, Pilote M, Deblois C & Dassylva N (2008) Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Sci. Total Environ.* 394(2–3):338-348.
- Bessegato GG, Guaraldo TT & Zanoni MVB (2014) Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, Intech (Édit.)10.5772/58333.
- Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuil M & Mouchel JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375(1–3):168-179.
- Borràs N, Oliver R, Arias C & Brillas E (2010) Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode. *The Journal of Physical Chemistry A* 114(24):6613-6621.
- Brillas E & Huitle CAM (2011) *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization and applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA. 614p p
- Brillas E, Sirés I & Oturan MA (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109(12):6570-6631.

- Brosillon S, Wolbert D, Lemasle M, Roche P & Mehrsheikh A (2006) Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: Modeling approach. *Water Res.* 40(11):2113-2124.
- Burda C, Lou Y, Chen X, Samia ACS, Stout J & Gole JL (2003) Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett.* 3(8):1049-1051.
- Byer JD, Struger J, Sverko E, Klawunn P & Todd A (2011) Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA. *Chemosphere* 82(8):1155-1160.
- CAAAQ (2008) *Agriculture et agroalimentaire : assurer et bâtir l'avenir*. Rapport de la Commission sur l'avenir de l'agriculture et de l'agroalimentaire québécois. ISBN 978-2-550-51787-0
- Cao X & Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101(14):5222-5228.
- Caratto V, Locardi F, Alberti S, Villa S, Sanguineti E, Martinelli A, Balbi T, Canesi L & Ferretti M (2016) Different sol-gel preparations of iron-doped TiO₂ nanoparticles: characterization, photocatalytic activity and cytotoxicity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 80(1):152-159.
- Caron E, Lafrance P & Auclair J-C (2012) Temporal evolution of atrazine and metolachlor concentrations exported in runoff and subsurface water with vegetated filter strips. *Agron. Sustain. Dev* 32(4):935-943.
- Cavelier A (1987) Le mode d'action des nématicides non-fumigants. *Agronomie* 7(10):747-762.
- Chen X & Burda C (2008) The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* 130(15):5018-5019.
- Choi T, Kim J-S & Kim JH (2016) Transparent nitrogen doped TiO₂/WO₃ composite films for self-cleaning glass applications with improved photodegradation activity. *Adv. Powder Technol.* 27(2):347-353.
- Chong MN, Jin B, Chow CWK & Saint C (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44(10):2997-3027.
- Choudhury B & Choudhury A (2013) Tailoring luminescence properties of TiO₂ nanoparticles by Mn doping. *J. Lumin.* 136:339-346.
- Clarke BS & Jewess PJ (1990) The inhibition of chitin synthesis in spodoptera littoralis larvae by flufenoxuron, teflubenzuron and diflubenzuron. *Pestic. Sci.* 28(4):377-388.

- Comerton AM, Andrews RC, Bagley DM & Hao C (2008) The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *J. Membr. Sci.* 313(1–2):323-335.
- Crowe AS, Leclerc N, Struger J & Brown S (2011) Application of a glyphosate-based herbicide to *Phragmites australis*: Impact on groundwater and near-shore lake water at a beach on Georgian Bay. *J. Great Lakes Res.* 37(4):616-624.
- Daghrir R, Drogui P, Delegan N & El Khakani MA (2014) Removal of chlortetracycline from spiked municipal wastewater using a photoelectrocatalytic process operated under sunlight irradiations. *Sci. Total Environ.* 466–467(0):300-305.
- Daghrir R, Drogui P & Robert D (2013) Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(10):3581-3599.
- Daneshvar A, Aboufadi K, Viglino L, Broséus R, Sauvé S, Madoux-Humery A-S, Weyhenmeyer GA & 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.
- De A, Bose R, Kumar A & Mozumdar S (2014) Worldwide Pesticide Use. *Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles*, (SpringerBriefs in Molecular Science: Springer India, 10.1007/978-81-322-1689-6_2. p 5-6.
- Debieu D, Corio-Costet M-F, Steva H, Malosse C & Leroux P (1995) Sterol composition of the vine powdery mildew fungus, *Uncinula necator*: Comparison of triadimenol-sensitive and resistant strains. *Phytochemistry* 39(2):293-300.
- Delegan N, Daghrir R, Drogui P & El Khakani MA (2014) Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *J. Appl. Phys.* 116(15):153510.
- Délye C, Jasieniuk M & Le Corre V (2013) Deciphering the evolution of herbicide resistance in weeds. *Trends Genet.* 29(11):649-658.
- Devault DA, Gérino M, Laplanche C, Julien F, Winterton P, Merlina G, Delmas F, Lim P, Miguel Sánchez-Pérez J & Pinelli E (2009) Herbicide accumulation and evolution in reservoir sediments. *Sci. Total Environ.* 407(8):2659-2665.
- Dion S (2007) *Guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques*. Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. 35 p. 978-2-550-50750-5 (PDF)

- Drogui P & Lafrance P (2012) Pesticides and Sustainable Agriculture. *Farming for Food and Water Security*, (Sustainable Agriculture Reviews, Lichtfouse E (Édit.) Springer, Allemagne Vol 10. p 23-55.
- Duke SO (1990) Overview of herbicide mechanisms of action. *Environ. Health Perspect.* 87:263-271.
- Duke SO & Powles SB (2008) Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Manage. Sci.* 64(4):319-325.
- Eddleston M, Karalliedde L, Buckley N, Fernando R, Hutchinson G, Isbister G, Konradsen F, Murray D, Piola JC, Senanayake N, Sheriff R, Singh S, Siwach SB & Smit L (2002) Pesticide poisoning in the developing world—a minimum pesticides list. *The Lancet* 360(9340):1163-1167.
- End DW, Carchman RA & Dewey WL (1981) Neurochemical correlates of chlordecone neurotoxicity. *J. Toxicol. Environ. Health* 8(5-6):707-718.
- Ensminger M, Budd R, Kelley K & Goh K (2013) Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008–2011. *Environ. Monit. Assess.* 185(5):3697-3710.
- EPA U (2013) *Table of Regulated Drinking Water Contaminants*. <http://www.epa.gov/your-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants#content> (Consulté le 07 mars 2016)
- Epifani M, Giannini C, Tapfer L & Vasanelli L (2000) Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(10):2385-2393.
- équiterre (2017) *Un pesticide dangereux détecté dans l'eau potable de millions de canadiens*. Quebec, <https://equiterre.org/communiqué/un-pesticide-dangereux-detecte-dans-leau-potable-de-millions-de-canadiens> (Consulté le 13 mars 2017)
- Etacheri V, Di Valentin C, Schneider J, Bahnmann D & Pillai SC (2015) Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photoch. Photobio C.* 25:1-29.
- FAO (2017) *FAOSTAT Database on Resources*. FAO Statistics Division, Food and Agriculture Organization of the United Nations, <http://faostat3.fao.org/download/R/RT/E> (Consulté le 23 novembre 2017)
- Florentin A, Hautemanière A & Hartemann P (2011) Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214(6):461-469.

- Fritz R, Lanen C, Colas V & Leroux P (1997) Inhibition of Methionine Biosynthesis in *Botrytis cinerea* by the Anilinopyrimidine Fungicide Pyrimethanil. *Pestic. Sci.* 49(1):40-46.
- Fujishima A, Rao TN & Tryk DA (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoch. Photobio C.* 1(1):1-21.
- Ghanem A, Bados P, Estaun AR, de Alencastro LF, Taibi S, Einhorn J & Mougín C (2007a) Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere* 69(9):1368-1373.
- Ghanem A, Orfi M & Shamma M (2007b) Biodegradation of chlorpyrifos by *Klebsiella* sp. isolated from an activated sludge sample of waste water treatment plant in damascus. *Folia Microbiol. (Praha)* 52(4):423-427.
- Ghoshdastidar A & Tong A (2013) Treatment of 2,4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20(8):5188-5197.
- Giroux I (2010) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec – Bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2005, 2006 et 2007 et dans des réseaux de distribution d'eau potable.* ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement. 78 p. 978-2-550-57923-6 (PDF)
- Giroux I (2015) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec : Portrait et tendances dans les zones de maïs et de soya – 2011 à 2014.* Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction du suivi de l'état de l'environnement. 47 p. ISBN 978-2-550-73603-5 (PDF)
<http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/flrivlac/pesticides.htm>
- Giroux I & Pelletier L (2012) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec : bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2008, 2009 et 2010.* Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. 46 p. ISBN 978-2-550-64159-9 (PDF)
- Glaze WH, Kang J-W & Chapin DH (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9:335-352.
- Godfray HCJ, Beddington JR, Crute IR, Haddad L, Lawrence D, Muir JF, Pretty J, Robinson S, Thomas SM & Toulmin C (2010) Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People. *Science* 327(5967):812-818.

- Gong J, Yang C, Zhang J & Pu W (2014) Origin of photocatalytic activity of W/N-codoped TiO₂: H₂ production and DFT calculation with GGA+U. *Appl. Catal. B-Environ.* 152-153(Supplement C):73-81.
- Grebel JE, Pignatello JJ & Mitch WA (2010) Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes in Saline Waters. *Environ. Sci. Technol.* 44(17):6822-6828.
- Guinea E, Arias C, Cabot PL, Garrido JA, Rodríguez RM, Centellas F & Brillas E (2008) Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.* 42(1-2):499-511.
- Gupta VK, Ali I, Suhas & Saini VK (2006) Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interface Sci.* 299(2):556-563.
- Gupta VK, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S & Nayak A (2011) Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Res.* 45(13):4047-4055.
- Hayes TB, Khoury V, Narayan A, Nazir M, Park A, Brown T, Adame L, Chan E, Buchholz D, Stueve T & Gallipeau S (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107(10):4612-4617.
- Hays J, Punnoose A, Baldner R, Engelhard MH, Peloquin J & Reddy KM (2005) Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles. *Physical Review B* 72(7):075203.
- Heim DR, Larrinua IM, Murdoch MG & Roberts JL (1998) Triazofenamide Is a Cellulose Biosynthesis Inhibitor. *Pestic. Biochem. Physiol.* 59(3):163-168.
- Hladik ML, Roberts AL & Bouwer EJ (2005) Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water Res.* 39(20):5033-5044.
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W & Bahnemann DW (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1):69-96.
- Hong X, Wang Z, Cai W, Lu F, Zhang J, Yang Y, Ma N & Liu Y (2005) Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide. *Chem. Mater.* 17(6):1548-1552.
- IUPAC (2015) *Pesticide Properties Database*. 15 janvier 2015, United Kingdom, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/43.htm> (Consulté le 20 mai 2015)

- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4):297-336.
- Konstantinou IK & Albanis TA (2004) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 49(1):1-14.
- Koprivnikar J (2010) Interactions of environmental stressors impact survival and development of parasitized larval amphibians. *Ecol. Appl.* 20(8):2263-2272.
- Kraft A, Stadelmann M & Blaschke M (2003) Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 103(3):247-261.
- Kurt-Karakus PB, Bidleman TF, Muir DCG, Cagampan SJ, Struger J, Sverko E, Small JM & Jantunen LM (2008) Chiral Current-Use Herbicides in Ontario Streams. *Environ. Sci. Technol.* 42(22):8452-8458.
- Lafrance P, Caron E & Bernard C (2013) Impact of grass filter strips length on exported dissolved masses of metolachlor, atrazine and deethylatrazine: a four-season study under natural rain conditions. *Soil. Use. Manage.* 29(1):87-97.
- Lamers M, Anyusheva M, La N, Nguyen VV & Streck T (2011) Pesticide Pollution in Surface- and Groundwater by Paddy Rice Cultivation: A Case Study from Northern Vietnam. *CLEAN – Soil, Air, Water* 39(4):356-361.
- Leary R & Westwood A (2011) Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon* 49(3):741-772.
- Leroux P (2003) Modes d'action des produits phytosanitaires sur les organismes pathogènes des plantes. *C. R. Biol.* 326(1):9-21.
- Li G, Dimitrijevic NM, Chen L, Rajh T & Gray KA (2008) Role of Surface/Interfacial Cu²⁺ Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO–TiO₂ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(48):19040-19044.
- Li G, Richter CP, Milot RL, Cai L, Schmuttenmaer CA, Crabtree RH, Brudvig GW & Batista VS (2009) Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions* 10.1039/B908686B(45):10078-10085.
- Liao Y, Que W, Jia Q, He Y, Zhang J & Zhong P (2012) Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *J. Mater. Chem.* 22(16):7937-7944.
- Lin K, Zhang F, Zhou S, Liu W, Gan J & Pan Z (2007) Stereoisomeric separation and toxicity of the nematicide fosthiazate. *Environ. Toxicol. Chem.* 26(11):2339-2344.

- Louat F (2013) *Etude des effets liés à l'exposition aux insecticides chez un insecte modèle, Drosophila melanogaster*. Thèse de Doctorat (Univ. d'Orléans, France). 189 p
- Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J & Gernjak W (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147(1):1-59.
- MDDELCC (2017a) Bilan des ventes de pesticides au Québec. Direction des politiques agricoles et des pesticides, Québec. 71 p
- MDDELCC (2017b) La réglementation sur les permis et les certificats en bref. Québec, <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/permis/> (Consulté le 21 novembre 2017).
- MDDELCC (2018) Critères de qualité de l'eau de surface. Québec, http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau (consulté le 4 janvier 2018)
- Ministère de la Santé Nouvelle-Zélande (2015) *Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand*. Wellington. 1194 p. <http://www.health.govt.nz/publication/guidelines-drinking-water-quality-management-new-zealand>
- Mugundan S, Rajamannan B, Viruthagiri G, Shanmugam N, Gobi R & Praveen P (2015) Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol-gel technique. *Applied Nanoscience* 5(4):449-456.
- Ni M, Leung MKH, Leung DYC & Sumathy K (2007) A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(3):401-425.
- Nidheesh PV & Gandhimathi R (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299:1-15.
- OECD (2017) *OECD.stat Agri-Environmental other indicators*. OCDE Statistiques, <http://stats.oecd.org> (Consulté le 21 novembre 2017)
- Organisation Mondiale de la Santé (2008) *Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva. 460 p. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf?ua=1
- Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM & Ovelleiro JL (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71(1):97-106.
- Otero R, Esquivel D, Ulibarri MA, Romero-Salguero FJ, Van Der Voort P & Fernández JM (2014) Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides. *Chem. Eng. J.* 251(0):92-101.

- Oturan MA & Aaron J-J (2014) Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44(23):2577-2641.
- Pandiyan R, Delegan N, Dirany A, Drogui P & El Khakani MA (2016) Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(1):631-638.
- Park B-I, Jie H, Song B-G, Kang K-M, Park J-K & Cho S-H (2014) The structural, morphological, and surface properties of tungsten-doped TiO₂ nanopowders and their contribution to the photocatalytic activity. *Res. Chem. Intermed.* 40(1):115-126.
- Park JH, Kim S & Bard AJ (2006) Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Lett.* 6(1):24-28.
- Parra S, Elena Stanca S, Guasaquillo I & Ravindranathan Thampi K (2004) Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Appl. Catal. B-Environ.* 51(2):107-116.
- Parrón T, Requena M, Hernández AF & Alarcón R (2011) Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 256(3):379-385.
- Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH & Dionysiou DD (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B-Environ.* 125:331-349.
- Peng F, Cai L, Huang L, Yu H & Wang H (2008) Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *J. Phys. Chem. Solids* 69(7):1657-1664.
- Petit A-N, Fontaine F, Vatsa P, Clément C & Vaillant-Gaveau N (2012) Fungicide impacts on photosynthesis in crop plants. *Photosynthesis Res.* 111(3):315-326.
- Pimentel D (2009) Pesticides and Pest Control. *Integrated Pest Management: Innovation-Development Process*, Peshin R & Dhawan A (Édit.) Springer Netherlands, Netherlands Vol 1. p 83-87.
- Pimentel D & Burgess M (2014) Environmental and Economic Costs of the Application of Pesticides Primarily in the United States. *Integrated Pest Management*, Pimentel D & Peshin R (Édit.) Springer Netherlands, Netherlands Vol 3. p 47-71.

- Quan X, Ruan X, Zhao H, Chen S & Zhao Y (2007) Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode. *Environ. Pollut.* 147(2):409-414.
- Ramade F (2011) *Introduction à l'écochimie: les substances chimiques de l'écosphère à l'homme*. Lavoisier, France, Tec&Doc. 828 p
- Ramwell CT, Heather AIJ & Shepherd AJ (2004) Herbicide loss following application to a railway. *Pest Manage. Sci.* 60(6):556-564.
- Ranjit KT & Viswanathan B (1997) Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108(1):79-84.
- Rinsky JL, Hopenhayn C, Golla V, Browning S & Bush HM (2012) Atrazine Exposure in Public Drinking Water and Preterm Birth. *Public Health Rep.* 127(1):72-80.
- Robert D (2007) Photosensitization of TiO₂ by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catal. Today* 122(1–2):20-26.
- Rosenstock L, Keifer M, Daniell WE, McConnell R & Claypoole K (1991) Chronic central nervous system effects of acute organophosphate pesticide intoxication. *The Lancet* 338(8761):223-227.
- Samsudin EM, Hamid SBA, Juan JC, Basirun WJ & Centi G (2015) Enhancement of the intrinsic photocatalytic activity of TiO₂ in the degradation of 1,3,5-triazine herbicides by doping with N,F. *Chem. Eng. J.* 280:330-343.
- Sanchez-Bayo F & Goka K (2014) Pesticide residues and bees - A risk assessment. *PLoS One* 9(4).
- Santé Canada (2014) *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Tableau sommaire*. Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Ottawa, Ontario. 25 p. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-fra.pdf
- Scanlon DO, Dunnill CW, Buckeridge J, Shevlin SA, Logsdail AJ, Woodley SM, Catlow CRA, Powell MJ, Palgrave RG, Parkin IP, Watson GW, Keal TW, Sherwood P, Walsh A & Sokol AA (2013) Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat Mater* 12(9):798-801.
- Segura PA, MacLeod SL, Lemoine P, Sauvé S & Gagnon C (2011) Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere* 84(8):1085-1094.

- Serpone N (2006) Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *The Journal of Physical Chemistry B* 110(48):24287-24293.
- Serpone N, Emeline A, Kuznetsov V & Ryabchuk V (2010) Second Generation Visible-Light-Active Photocatalysts: Preparation, Optical Properties, and Consequences of Dopants on the Band Gap Energy of TiO₂. *Environmentally Benign Photocatalysts*, (Nanostructure Science and Technology, Anpo M & Kamat PV (Édit.) Springer New York, 10.1007/978-0-387-48444-0_3. p 35-111.
- Shaw GM, Wasserman CR, O'Malley CD, Nelson V & Jackson RJ (1999) Maternal Pesticide Exposure from Multiple Sources and Selected Congenital Anomalies. *Epidemiology* 10(1):60-66.
- Sievers M (2011) Advanced Oxidation Processes. *Treatise on Water Science*, Wilderer P (Édit.) Elsevier, Oxford Vol 4. p 377-408.
- Silva MH & Gammon D (2009) An assessment of the developmental, reproductive, and neurotoxicity of endosulfan. *Birth Defects Res. B: Dev. Reprod. Toxicol.* 86(1):1-28.
- Singh N (2009) Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 168(1):233-237.
- Soderlund DM & Bloomquist JR (1989) Neurotoxic actions of pyrethroid insecticides. *Annu. Rev. Entomol.* 34(1):77-96.
- Stride JA & Tuong NT (2010) Controlled Synthesis of Titanium dioxide nanostructures. *Solid State Phenomena* 162:261-294.
- Struger J, Thompson D, Staznik B, Martin P, McDaniel T & Marvin C (2008) Occurrence of Glyphosate in Surface Waters of Southern Ontario. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80(4):378-384.
- Suhas, Carrott PJM & Ribeiro Carrott MML (2007) Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresour. Technol.* 98(12):2301-2312.
- Teruhisa O, Takahiro M & Michio M (2003) Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light. *Chem. Lett.* 32(4):364-365.
- Torres GR, Lindgren T, Lu J, Granqvist C-G & Lindquist S-E (2004) Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B* 108(19):5995-6003.
- Torresi RM, Cámara OR, De Pauli CP & Giordano MC (1987) Hydrogen evolution reaction on anodic titanium oxide films. *Electrochim. Acta* 32(9):1291-1301.

- Van Stempvoort DR, Roy JW, Brown SJ & Bickerton G (2014) Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere* 95(0):455-463.
- Ventura A, Jacquet G, Bermond A & Camel V (2002) Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Water Res.* 36(14):3517-3522.
- von Gunten U & Hoigne J (1994) Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28(7):1234-1242.
- Wang N, Li X, Wang Y, Quan X & Chen G (2009) Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Eng. J.* 146(1):30-35.
- Weber J, Halsall CJ, Muir D, Teixeira C, Small J, Solomon K, Hermanson M, Hung H & Bidleman T (2010) Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ.* 408(15):2966-2984.
- Weisshaar H, Retzlaff G & Böger P (1988) Chloroacetamide inhibition of fatty acid synthesis. *Pestic. Biochem. Physiol.* 32(3):212-216.
- Williams WM, Giddings J, Purdy J, Solomon K & Giesy J (2014) Exposures of Aquatic Organisms to the Organophosphorus Insecticide, Chlorpyrifos Resulting from Use in the United States. *Ecological Risk Assessment for Chlorpyrifos in Terrestrial and Aquatic Systems in the United States*, (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Giesy JP & Solomon KR (Édit.) Springer International Publishing, New York, USA Vol 231. p 77-117.
- Woudneh MB, Ou Z, Sekela M, Tuominen T & Gledhill M (2009) Pesticide Multiresidues in Waters of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. Part II. Groundwater *J. Environ. Qual.* 38(3):948-954.
- Wu D, Long M, Cai W, Chen C & Wu Y (2010) Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ photocatalyst with high visible-light activity. *J. Alloys Compd.* 502(2):289-294.
- Xie Y-B & Li X-Z (2006) Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H₂O₂-assisted photoelectrocatalytic oxidation. *J. Hazard. Mater.* 138(3):526-533.
- XU W-I & WANG Y-q (2001) Photoelectrochemical Degradation of Pentachlorophenol on TiO₂ Film Electrode. *Chinese. J. Process. Eng* 1(1):45-49.
- Yang D, Sun Y, Tong Z, Tian Y, Li Y & Jiang Z (2015) Synthesis of Ag/TiO₂ Nanotube Heterojunction with Improved Visible-Light Photocatalytic Performance Inspired by Bioadhesion. *The Journal of Physical Chemistry C* 119(11):5827-5835.

- Yang J, Dai J, Chen C & Zhao J (2009) Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 208(1):66-77.
- Yang S & Gao L (2004) New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. *J. Am. Ceram. Soc.* 87(9):1803-1805.
- Yu JC, Yu, Ho, Jiang & Zhang (2002) Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.* 14(9):3808-3816.
- 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. *Rev. Sci. Eau/J. Water Sci.* 22(4):535-564.
- Zhang H, Chen G & Bahnemann DW (2009) Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.* 19(29):5089-5121.
- Zhang S, Chen Y, Yu Y, Wu H, Wang S, Zhu B, Huang W & Wu S (2008) Synthesis, characterization of Cr-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity. *J. Nanopart. Res.* 10(5):871-875.
- Zhao B-X, Li X-Z & Wang P (2007) Degradation of 2,4-dichlorophenol with a novel TiO₂/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process. *J. Environ. Sci* 19(8):1020-1024.

PARTIE II : ARTICLES

CHAPITRE 2

APPLICATION DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES PESTICIDES– REVUE DE LITTÉRATURE

Le chapitre 2 est constitué d'une revue de littérature élargie réalisée sur la présence des pesticides dans l'environnement, leurs toxicités et le traitement des eaux contaminées par des produits phytosanitaires (pesticides) à l'aide de procédés d'oxydation avancée (POAs) électrochimiques, photochimiques et électro-photochimiques. Les paramètres opératoires pouvant influencer l'efficacité des POAs ont été présentés et discutés. De même, cette revue présente une synthèse des principaux avantages et inconvénients des POAs.

Le chapitre 2 est constitué de l'article suivant :

Komtchou, S., Drogui, P., Dirany, A. and Lafrance, P. (2016) Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature. *Journal of Water Science*29(3), 231-262, DOI : 10.7202/1038926ar

2 APPLICATION DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR LES PESTICIDES– REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Résumé

Les pesticides sont des substances chimiques et naturelles destinées à détruire, combattre ou repousser les organismes indésirables ou nuisibles qui causent des dommages aux cultures et produits agricoles. Leur utilisation permet aussi d'entretenir les espaces publics et les voies ferrées. Ces utilisations multiples des pesticides expliquent leur présence dans divers compartiments environnementaux comme l'eau, les sols et l'air. Cette présence dans l'environnement a des conséquences néfastes sur les êtres vivants, en particulier chez l'Homme où l'exposition aux pesticides peut causer des maladies neurodégénératives, congénitales et divers types de cancers. Il est donc nécessaire de contrôler les sources d'émissions, réduire leurs transferts dans l'environnement et traiter les milieux d'exposition contaminés à l'aide de procédés d'épuration efficaces comme les procédés d'oxydation avancée (POAs). Dans cette revue de synthèse bibliographique, l'accent est mis sur les différents paramètres opératoires qui influencent l'efficacité des procédés électrochimiques, photochimiques et électro-photochimiques dans le traitement des eaux contaminées par les pesticides. De manière globale, l'efficacité des POAs est influencée par la nature de l'effluent à traiter (synthétique ou réel), le pH, et le temps de traitement. Les procédés électrochimiques sont influencés par la nature des électrodes et la densité du courant appliquée. Les procédés photochimiques comme la photocatalyse sont influencés par la nature et la concentration du photocatalyseur et par la longueur d'onde de la source lumineuse. Les

procédés électro-photochimiques comme l'électro-photocatalyse sont influencés par la nature de la photo-anode. Cette revue de littérature a permis de montrer l'efficacité de POAs pour la dégradation totale et la minéralisation partielle de l'atrazine en concentration initiale identique ($C_0 = 0.1 \text{ mM}$).

2.2 Mots clés

électro-photochimique, pesticides, procédés d'oxydation avancée, toxicité.

2.3 Introduction

La population mondiale est estimée aujourd'hui à 7.2 milliards de personnes et d'ici 2050 à 9,6 milliards (Gerland *et al.*, 2014), ce qui entrainera une hausse très importante des besoins alimentaires. Pour satisfaire cette hausse de croissante, l'utilisation des pesticides présente une solution efficace (Cooper *et al.*, 2007) car ils protègent les cultures contre les insectes ravageurs, les agents pathogènes et les adventices qui sont à l'origine de pertes de la production agricole (Pimentel, 2009). Ainsi, le marché de la vente et de la consommation mondiale des pesticides ne cesse d'augmenter (Drogui *et al.*, 2012). En 2011, le marché mondial des importations de pesticides représentait 300 milliards US \$ et celui des exportations 280 milliards US \$ (FAO, 2014). Les pays comme la Chine, les États-Unis, la France, le Japon, l'Inde et le Brésil figurent parmi les plus grands producteurs et consommateurs de pesticides dans le monde. Les herbicides sont les composés les plus utilisés en agriculture, mais aussi pour l'entretien des jardins, des terrains de golf (Blanchoud *et al.*, 2007) et des voies ferrées

(Börjesson *et al.*, 2004; Ramwell *et al.*, 2004; Schweinsberg *et al.*, 1999). Parmi les herbicides les plus utilisés, on peut citer le glyphosate, le S-métolachlore, l'atrazine, le diuron et le 2,4-D (acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique) qui, dans leurs modes d'action, inhibent la photosynthèse des plantes (Duke, 1990).

Cependant, l'utilisation abusive des pesticides peut être à l'origine du développement des formes de résistance chez les adventices (Délye *et al.*, 2013; Devine, 1997; Powles *et al.*, 1992) et chez les insectes (Harris *et al.*, 2010; Tirello *et al.*, 2012). À la suite, de cette utilisation abusive, le lessivage des terres agricoles entraîne les résidus de pesticides et leurs sous-produits de dégradation dans diverses matrices environnementales comme les eaux de surface (Ensminger *et al.*, 2013), les eaux souterraines (Lamers *et al.*, 2011) et les sédiments de rivière (Kuranchie *et al.*, 2012).

Cette présence de pesticides dans l'environnement a des impacts sur la santé publique. D'après Eddleston *et al.* (2002) l'Organisation mondiale pour la santé (OMS) estime qu'il y a chaque année trois millions de cas d'empoisonnement et 220 000 morts causés par les pesticides. Les pesticides peuvent également être la source de maladies dégénératives (Gauthier *et al.*, 2001; Hancock *et al.*, 2008) et provoquer la naissance de prématurés (Rinsky *et al.*, 2012). Par ailleurs, l'utilisation des pesticides constitue de plus une source de toxicité chez les organismes aquatiques (Annett *et al.*, 2014).

Au regard des conséquences environnementales et sanitaires liées à l'utilisation des pesticides, la mise en œuvre de techniques efficaces de dépollution pour le traitement des eaux, et autres matrices environnementales contaminées par les

pesticides s'avère nécessaire. Dans le traitement des eaux, on peut citer des exemples comme la dégradation du chlorpyrifos (Ghanem *et al.*, 2007b) et de l'atrazine par boues activées; l'adsorption du glyphosate (Hu *et al.*, 2011), du S-métolachlore (Otero *et al.*, 2014), du 2,4-D et du carbofuran (Gupta *et al.*, 2006) sur charbon actif; la chloration et l'ozonation du S-métolachlore (Hladik *et al.*, 2008; Hladik *et al.*, 2005), du glyphosate (Brosillon *et al.*, 2006) et du diuron (Acero *et al.*, 2007). Cependant, le procédé sur charbon actif ne permet pas la dégradation des pesticides car les molécules sont adsorbées à la surface. Le rendement de la dégradation des pesticides par boues activées est faible, et ce malgré un temps de traitement de plusieurs jours (Ghanem *et al.*, 2007b). Par ailleurs, la dégradation des polluants organiques par des oxydants chimiques comme le chlore et l'ozone implique des risques lors du transport et du stockage de ces réactifs chimiques, des risques de formation de sous-produits toxiques et cancérigènes en présence de la matière organique dans l'eau comme les trihalomethanes avec le chlore (Florentin *et al.*, 2011) ou les bromates avec l'ozone (von Gunten *et al.*, 1994). Pour toutes ces raisons, depuis quelques années, les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont développés et appliqués pour la dégradation et la minéralisation des pesticides en dioxyde de carbone et molécules d'eau.

Le but de cette revue de littérature est de réaliser une synthèse des récentes publications sur les procédés électrochimiques, photochimiques et électro-photochimiques utilisés pour dégrader les pesticides dans l'eau. Spécifiquement, les objectifs sont de : (i) montrer la présence des pesticides dans les eaux de

surface destinées à la production d'eau potable, et dans les eaux usées; (ii) énumérer les conséquences des pesticides sur les êtres vivants (iii) décrire les principes et applications de divers POAs utilisés pour dégrader les pesticides dans l'eau; (iv) faire une étude comparative de l'efficacité des POAs sur un pesticide (cas de l'atrazine).

2.4 Présence des pesticides dans l'eau: cas du canada

De nombreuses études menées dans divers pays dans le monde révèlent la présence des pesticides dans l'air (Aulagnier *et al.*, 2008); l'eau de surface (Williams *et al.*, 2014), l'eau souterraine (Van Stempvoort *et al.*, 2014), l'eau potable (Segura *et al.*, 2011) et les eaux usées (Ghanem *et al.*, 2007a). Le tableau 2-1 donne un résumé des concentrations dans l'eau en atrazine, en métolachlore et en glyphosate dans certains pays. Bien que l'atrazine soit interdit au sein de l'Union Européenne, il figure toujours parmi les pesticides les plus souvent détectés dans l'eau en France (SOeS, 2013), en Espagne (Hildebrandt *et al.*, 2008) et en Suisse (Morasch, 2013) comme le montre le Tableau 2-1.

Tableau 2-1Présence et quantification des pesticides dans l'eau de certains pays

Pesticide	Matrice	Localisation	Pays	Concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Référence
				Minimum	Maximum	Moyenne	
Atrazine	Eau de surface	Ontario	Canada	ND	3.91	0.27	BYER <i>et al.</i> (2011)
		Montréal	Canada	-	0.225	0.024	DANESHVAR <i>et al.</i> (2012)
		Yamaska, Québec	Canada	0.045	0.24	-	AULAGNIER <i>et al.</i> (2008)
		Idaho, Wisconsin	États-Unis	-	0.132	0.015	REILLY <i>et al.</i> (2012)
		Bassin de Duero	Espagne	0.01	0.63	0.11	HILDEBRANDT <i>et al.</i> (2008)
		Three Gorges Reservoir	Chine	0.020	0.060	0.030	WOLF <i>et al.</i> (2013)
	Eau souterraine	Colombie Britannique	Canada	0.007	0.011	-	WOUDNEH <i>et al.</i> (2009)
		Idaho, Wisconsin	États-Unis	-	0.035	0.008	REILLY <i>et al.</i> (2012)
		Bréville	France	-	0.97	0.19	BARAN <i>et al.</i> (2007)
		Moulinet	Suisse	0.004	0.03	-	MORASCH (2013)
		Bassin de Duero	Espagne	0.01	2.46	0.28	HILDEBRANDT <i>et al.</i> (2008)
		Qian'an	Chine	0.0014	0.82	0.11	GENG <i>et al.</i> (2013)
	Eau potable	Montréal	Canada	-	0.053	-	SEGURA <i>et al.</i> (2011)
		Kentucky	États-Unis	-	8.9	0.11	RINSKY <i>et al.</i> (2012a)
		-	Luxembourg	ND	0.057	0.009	BOHN <i>et al.</i> (2011)
		Caire	Égypte	ND	0.006	0.005	POTTER <i>et al.</i> (2006)
Eau usée	Montréal	Canada	-	0.033	0.014	DANESHVAR <i>et al.</i> (2012)	
	Réservoir Three Gorges	Chine	0.020	0.030	0.025	WOLF <i>et al.</i> (2013)	
	Californie	États-Unis	ND	0.02	0.003	VIDAL-DORSCH <i>et al.</i> (2012)	
	Barcelone	Espagne	-	0.732	0.124	KÖCK-SCHULMEYER <i>et al.</i> (2013)	
Métolachlore	Eau de surface	Ontario	Canada	0.024	5.29	0.37	KURT-KARAKUS <i>et al.</i> (2008)
		Yamaska, Québec	Canada	0.003	0.644	-	AULAGNIER <i>et al.</i> (2008)
		Idaho, Wisconsin	États-Unis	-	1.75	0.04	REILLY <i>et al.</i> (2012)

Glyphosate	Eau souterraine	Idaho, Wisconsin	États-Unis	-	0.12	0.068	REILLY <i>et al.</i> (2012)
		Lodi	Italie	0.02	1.02	-	GUZZELLA <i>et al.</i> (2006)
		Région centrale	Brésil	0.01	0.85	-	DORES <i>et al.</i> (2009)
		Aa Mönchaltorf	Suisse	0.002	0.2	-	HUNTSCHA <i>et al.</i> (2008)
	Eau potable	-	Brésil	0.02	10.0	-	SABIN <i>et al.</i> (2009)
	Eau usée	25 États	États-Unis	-	0.67	0.5	FOCAZIO <i>et al.</i> (2008)
	Eau de surface	Ontario	Canada	17.0	40.8	-	STRUGER <i>et al.</i> (2008)
		38 États	États-Unis	-	301.0	0.38	BATTAGLIN <i>et al.</i> (2014)
		10 États	États-Unis	0.02	427.0	-	SCRIBNER <i>et al.</i> (2007)
		Rouffach, Haut-Rhin	France	0.2	150.0	-	IMFELD <i>et al.</i> (2013)
		Orge, île de France	France	-	6.8	0.6	BOTTA <i>et al.</i> (2012)
		Viçosa	Brésil	440.0	540.0	500.0	TEÓFILO <i>et al.</i> (2008)
		Burdekin	Australie	-	54.0	-	DAVIS <i>et al.</i> (2013)
	Eau souterraine	Georgian Bay, Ontario	Canada	0.060	12.5	-	CROWE <i>et al.</i> (2011)
		Jasper, Alberta	Canada	-	0.042	-	VAN STEMPOORT <i>et al.</i> (2014)
		38 États	États-Unis	-	2.03	-	BATTAGLIN <i>et al.</i> (2014)
	Barcelone	Espagne	-	2.5	0.2	SANCHÍS <i>et al.</i> (2012)	
	Valence	Espagne	0.055	0.484	-	IBÁÑEZ <i>et al.</i> (2005)	
	État du Chiapas	Mexique	0.32	36.71	5.69	RUIZ-TOLEDO <i>et al.</i> (2014)	
Eau usée	-	Angleterre	-	-	0.9	GARDNER <i>et al.</i> (2013)	

ND = Non déterminée ; «- »= Donnée non précisée par les auteurs

Cette section de la revue aborde la présence de pesticides dans les eaux de surface (en Ontario et au Québec) et dans les eaux souterraines au Québec

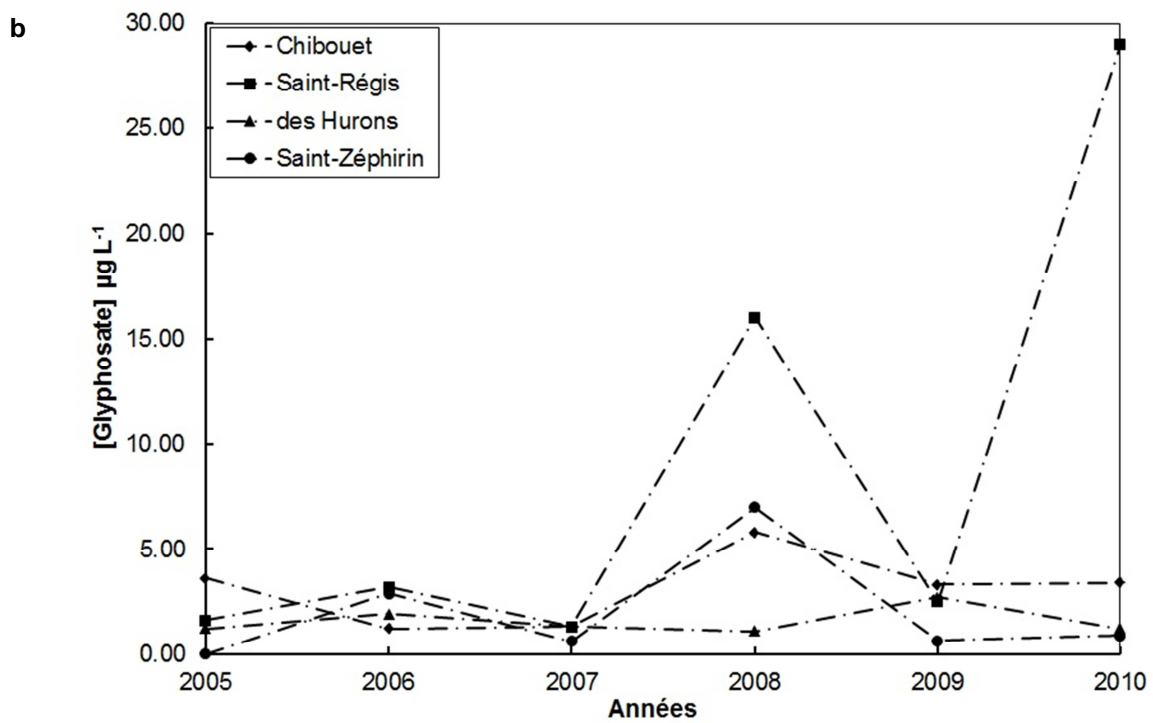
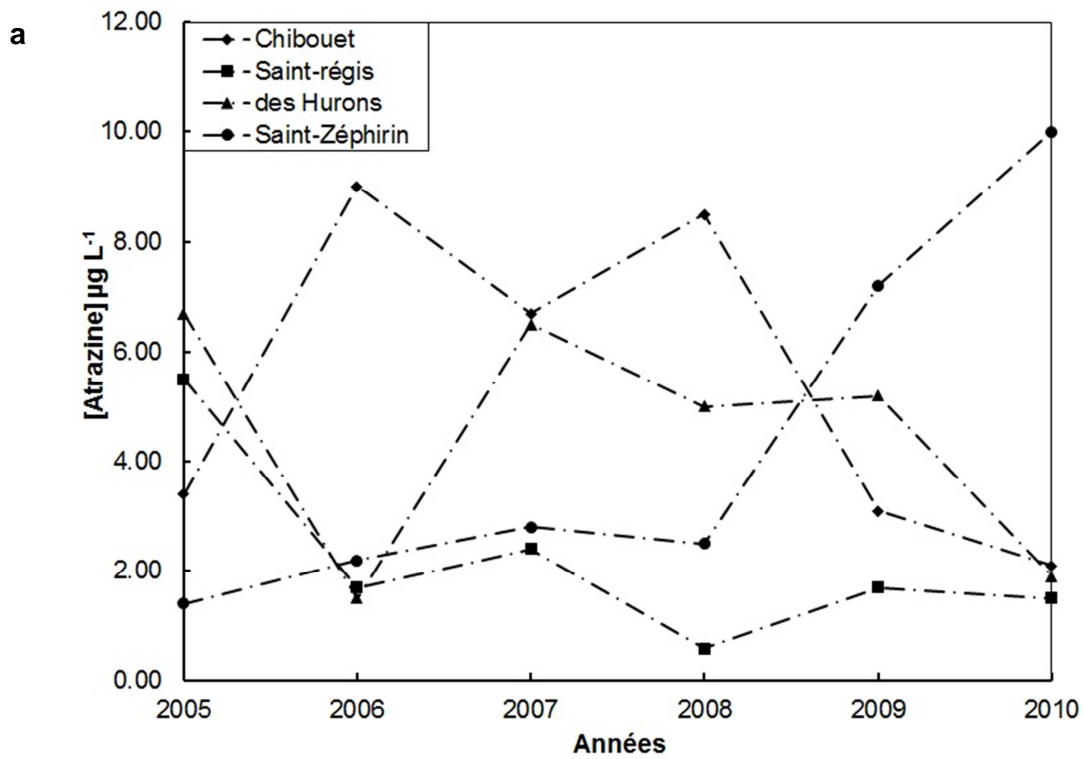
2.4.1 Eau de surface

En Ontario, un programme de surveillance de la contamination des eaux de surface par des pesticides très utilisés dans cette province (insecticides du groupe des carbamates et le fongicide métalaxyl), a été mené entre 2007 et 2010 (STRUGER *et al.*, 2016). La région étudiée (environ 7 500 km²) est située dans le sud de l'Ontario, au sud du Grand Lac Ontario, incluant plusieurs de ses tributaires ainsi que la rivière Niagara. Les échantillonnages ont pris en compte à la fois des périodes de basses eaux et des périodes d'importants événements pluvieux. Les résultats ont montré que les composés les plus fréquemment détectés dans les eaux ont été le carbaryl, le métalaxyl et le pirimicarbe : en 2008, ces trois pesticides ont été détectés dans plus de 50% des échantillons d'eau prélevés. Des concentrations notables en carbaryl (jusqu'à 1 µg L⁻¹) ont été associées à des conditions de forte pluviométrie, alors que les concentrations les plus élevées en métalaxyl (1.3 µg L⁻¹) ont été corrélées avec les conditions de basses eaux. Ceci a été attribué au fait que les pertes en carbaryl proviendraient du ruissellement de surface des champs cultivés lors des événements pluvieux, alors que celles en métalaxyl étaient probablement attribuables à la dérive éolienne notamment lors des applications aux champs.

Au Québec, les herbicides comme l'atrazine, le glyphosate, le S-métolachlore, et leurs produits de dégradation, figurent parmi les pesticides les plus souvent

détectés dans les eaux des rivières. D'après GIROUX (2010), la fréquence de détection de ces herbicides est généralement supérieure à 80% dans quatre rivières situées en zones agricoles. Il s'agit de la rivière Hurons (bassin versant de 338 km²), la rivière Chibouet (bassin versant de 166 km²), la rivière Saint-Régis (bassin versant de 92 km²) et la rivière Saint-Zéphirin (bassin versant de 77 km²). En se référant aux résultats des échantillons d'eau prélevés et analysés (GIROUX, 2010; GIROUX et PELLETIER, 2012), les Figures 2-1a, 2-1b et 2-1c qui représentent les concentrations maximales annuelles en atrazine, en métolachlore et en glyphosate ont été réalisées. Des pics de concentrations sont enregistrés habituellement en juin ou en début juillet suite aux applications dans les champs et aux événements pluvieux (GIROUX, 2010).

De manière générale, les pics de concentrations en glyphosate et S-métolachlore dans les quatre rivières sont inférieurs au critère sur la qualité de l'eau; alors que les pics de concentration en atrazine dépassent occasionnellement le critère sur la qualité de l'eau servant à évaluer le risque d'effet sur les organismes aquatiques. D'après GIROUX (2010), le critère de la vie aquatique chronique (CVAC) fixe les concentrations en atrazine, métolachlore et glyphosate respectivement à 1.8, 8.0 et 65 µg L⁻¹. Dans la rivière Saint-Zéphirin, la concentration en atrazine est croissante dans le temps. On observe une hausse de 86% entre 2005 et 2010. Dans la rivière Chibouet la concentration en atrazine augmente de 2006 à 2008 : cette concentration est supérieure à 6 µg L⁻¹. Par la suite et entre 2008 et 2010 on observe une baisse jusqu'à 2.1 µg L⁻¹.



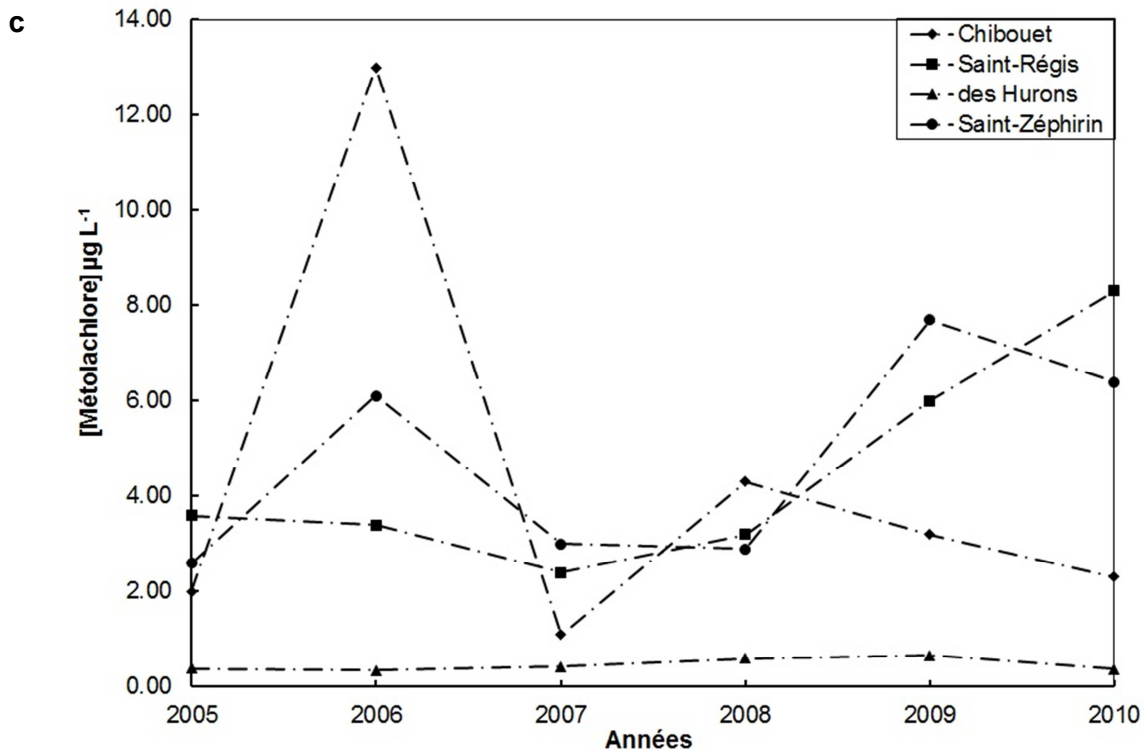


Figure 2-1. Variations des concentrations maximales annuelles des herbicides dans quatre rivières du Québec (Canada) : a) atrazine, b) glyphosate etc) métolachlore.

Dans la rivière des Hurons, on constate une hausse de la concentration d'atrazine (77%) de 2006 à 2007, puis une baisse progressive de cette concentration de 2008 à 2010.

Les observations faites dans les rivières Saint-Zéphirin et Chibouet sont attribuées au fait que celles-ci sont situées dans des zones de forte production de maïs et soya (GIROUX et PELLETIER, 2012). Les diminutions de concentrations en atrazine et métolachlore observées dans les rivières Chibouet et Hurons peuvent être liées à la baisse de la surface agricole par rapport à 2005. Par exemple, la superficie cultivée du bassin versant de la rivière des

Hurons est passée de 75% en 2005 à 65% en 2010 de la superficie totale du bassin versant (GIROUX, 2010; GIROUX et PELLETIER, 2012).

L'application au Québec, comme dans plusieurs autres pays, de mesures de mitigation visant la diminution de la contamination des eaux de surface par les pesticides agricoles s'avère être essentielle. Parmi ces mesures, l'implantation de pratiques de gestion bénéfiques d'ordre structurel, telle que la présence de bandes riveraines végétalisées, permet de réduire jusqu'à 90-95% la charge ou des concentrations en atrazine et métolachlore exportées par ruissellement de surface (CARON *et al.*, 2012; CARON *et al.*, 2010; LAFRANCE *et al.*, 2013). De telles mesures diminuent ainsi les concentrations retrouvées dans les cours d'eau.

2.4.2 Eaux souterraines

Les eaux souterraines ont un potentiel de valorisation important pour des utilisations municipales et industrielles (mise en bouteille). Cependant, cette ressource peut être impactée par les pesticides. Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines dépend de nombreuses propriétés chimiques et physiques du sol, incluant la composition du sol, sa texture, sa structure, sa porosité et sa conductivité hydraulique (NOVAK *et al.*, 2003).

Au Canada, les travaux de WOULDNEH *et al.* (2009) menés en Colombie Britannique entre 2003 et 2005, révèlent la présence de 78 pesticides dans les eaux souterraines, avec une prédominance des triazines comme la simazine avec une concentration maximale de $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$ et l'atrazine de concentration

maximale $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$. De même, GIROUX *et al.* (2010) ont analysé en 2005 l'eau de 57 puits du bassin versant de la rivière Châteauguay (Sud-Ouest de Montréal, Québec) durant la période de recharge des nappes d'eau souterraine (23 août au 7 octobre). Cette analyse permet de déceler dans 15 puits, des concentrations maximales de $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le linuron, $0.47 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le diuron, $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le métolachlore, $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ pour l'atrazine et $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le chlorpyrifos.

La présence de pesticides dans l'eau constitue un risque pour les organismes terrestres et aquatiques. Par exemple, selon MDDELCC (2014), l'atrazine est le pesticide qui contribue le plus au risque pour l'environnement (15.9%) et le plus au risque pour la santé humaine (12.3%).

2.5 Toxicité des pesticides

La manipulation, l'exposition et la hausse de concentrations des pesticides dans les écosystèmes aquatiques ont des conséquences néfastes pour l'Homme et pour les espèces terrestres et aquatiques (BOITHIAS *et al.*, 2011)

2.5.1 Impacts sur les Hommes

KHAN *et al.* (2009) constatent des symptômes comme fatigue musculaire, étourdissements, maux de tête, vomissements et sensations de brûlure au niveau des voies urinaires chez des agriculteurs ayant manipulé des pesticides. L'exposition aux pesticides peut causer diverses maladies cardiovasculaires

(ABDULLAH *et al.*, 2011), neurodégénératives (PARRÓN *et al.*, 2011) comme Alzheimer (GAUTHIER *et al.*, 2001), Parkinson (DHILLON *et al.*, 2008), des maladies congénitales (SHAW *et al.*, 1999) et des insuffisances rénales chroniques (WANIGASURIYA *et al.*, 2007). Les travaux de WEICHENTHAL *et al.*(2012) montrent que l'exposition à 12 pesticides (alachlore, aldicarbe, carbaryl, chlorpyrifos, diazinon, dicamba, S-éthyl-N,N-dipropylthiocarbamate, imazéthapyr, métolachlore, pendiméthaline, perméthrine, trifluraline) peut être source de divers types de cancers. Le Tableau2-2 énumère certaines maladies pouvant être dues à l'exposition aux pesticides. D'après United States Environmental Protection Agency (l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis) (US EPA, 2006) une courte durée d'exposition à l'atrazine au-dessus de la valeur maximum de concentration permise pour l'eau potable (MCL) peut causer congestion rénale, hypotension artérielle, perte de poids et dommages aux glandes surrénales. Une exposition à long terme peut engendrer des maladies cardiovasculaires, divers types de cancers, la dégénérescence musculaire et de la rétine (GRAZIANO *et al.*, 2006). De surcroit, l'atrazine est considérée comme un perturbateur endocrinien (CRAGIN *et al.*, 2011; HASS *et al.*, 2012; HAYES *et al.*, 2010).

Tableau 2-2 Effets de l'exposition aux pesticides sur la santé humaine

Maladies	Type	Pesticides et groupes	Références
Épigénétique	Méthylation AND Histone modification MicroRNA expression	Chlordane Paraquat Fipronil, Triazophos Atrazine	RUSIECKI <i>et al.</i> (2008) SONG <i>et al.</i> (2011) WANG <i>et al.</i> (2010) SCHLOTMAN (2014)
Cancer	Pancréas	Pendiméthaline	ANDREOTTI <i>et al.</i> (2009)
	Poumons	Chlorpyrifos Terbufos Diazinon Dicamba Métolachlore	LEE <i>et al.</i> (2004a) BONNER <i>et al.</i> (2010) PURDUE <i>et al.</i> (2007) SAMANIC <i>et al.</i> (2006) ALAVANJA <i>et al.</i> (2004)
	Prostate	Clordécone 2,4-D	MULTIGNER <i>et al.</i> (2010) BAND <i>et al.</i> (2011)
	Leucémie	Terbufos Diazinon Chlordane Chlorpyrifos	BONNER <i>et al.</i> (2010) WADDELL <i>et al.</i> (2001) PURDUE <i>et al.</i> (2007) LEE <i>et al.</i> (2004b)
	Rectum	Chlordane Chlorpyrifos	PURDUE <i>et al.</i> (2007) LEE <i>et al.</i> (2007)
	Colon	Chlorpyrifos	LEE <i>et al.</i> (2007)
	Lympho hématopoïétique	Alachlore	LEE <i>et al.</i> (2004b)
Neuro dégénérative	Parkinson	Organochloré Organophosphates Carbamates Paraquat	FLEMING <i>et al.</i> (1994) HANCOCK <i>et al.</i> (2008) MECO <i>et al.</i> (1994) BERRY <i>et al.</i> (2010)
	Alzheimer	Organophosphates Organochloré Carbamates	CHAUDHRY <i>et al.</i> (2013) STEENLAND <i>et al.</i> (2014) MILLARD et BROOMFIELD (1995)
Malformations congénitales	Tube neural	Pesticides	MAKELARSKI <i>et al.</i> (2014)
	Fentes faciales	Pesticides	ROMITTI <i>et al.</i> (2007)
Perturbateurs endocriniens et reproduction	Azoospermie	1,2-Dibromo-3- chloropropane	WHORTON <i>et al.</i> (1977)
	Infertilité Caractères sexuels	Chlordécone Atrazine Endosulfan Organophosphates	OLIVA <i>et al.</i> (2001) GAMMON <i>et al.</i> (2005) MREMA <i>et al.</i> (2013) MIRANDA-CONTRERAS <i>et al.</i> (2013)
	Synthèseœstrogènes	Glyphosate	RICHARD <i>et al.</i> (2005)

2.5.2 Espèces aquatiques

Les herbicides comme l'atrazine sont plus toxiques pour les micro-organismes phototrophes (DELORENZO *et al.*, 2001). Les travaux de TANG *et al.*(1997) sur l'exposition à l'atrazine de quatre algues vertes (*Chlamydomonas sp.*, *Chlorella sp.*, *Pediastrum sp.*, et *Scenedesmus quadricauda*) et quatre diatomées (*Cyclotella gamma*, *C. meneghiniana*, *Synedra acus*, et *S. radians*) donnent des valeurs de la concentration efficace médiane (EC₅₀) allant de 27.6 à 110.6 µg L⁻¹ pour les algues vertes et de 88.7 à 429.7 µg L⁻¹ pour les diatomées. La disparition des macrophytes et phytoplanctons est observée après une exposition de 4 jours à 20 µg L⁻¹ d'atrazine (SOLOMON *et al.*, 1996). L'étude de la toxicité de l'atrazine (15 µg L⁻¹) sur les crustacés *Daphnia magna* montre une diminution significative de la population après 48 h d'exposition à la lumière du soleil (DETENBECK *et al.*, 1996). Chez les amphibiens, l'exposition des grenouilles léopard à 3 µg L⁻¹ d'atrazine influence leur survie, leur masse corporelle et retarde le développement des têtards (KOPRIVNIKAR, 2010). Les travaux de NEUMAN-LEE et JANZEN (2011) montrent l'impact de l'atrazine (anomalies morphologiques externes) sur les œufs de deux espèces de tortues (*Graptemys ouachitensis* et *G. pseudogeographica*), et le fait qu'une exposition des embryons à une faible concentration d'atrazine (0.1 µg L⁻¹) réduit leur taux de survie postéclosion.

Au regard de la toxicité des pesticides, il est nécessaire de contrôler les sources d'émissions, réduire leurs transferts dans l'environnement et traiter les milieux

d'exposition contaminés à l'aide de procédés efficaces comme les procédés d'oxydation avancée (POAs)

2.6 Élimination des pesticides par les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée génèrent des espèces radicalaires très réactives comme les radicaux hydroxyles (GLAZE *et al.*, 1987). Dans le traitement des eaux, le radical hydroxyle (HO[•]) est l'oxydant le plus puissant que l'on puisse utiliser (KRAFT *et al.*, 2003). Il dégrade les Polluants Organiques Persistants (POPs) ainsi que leurs sous-produits de dégradation (GUINEA *et al.*, 2008; SIEVERS, 2011). Le tableau 2-3 décrit les conditions opératoires et les résultats obtenus par diverses équipes de recherche à travers le monde lors de l'expérimentation des procédés d'oxydation avancée, mais aussi des procédés chimiques et membranaires qui sont utilisés pour l'élimination des pesticides dans l'eau. Dans la présente revue de littérature, les rendements d'élimination des pesticides dans l'eau, lors de l'application des différents procédés, peuvent se présenter de différentes façons. Le terme « abattement » désignera la diminution ou élimination (en % comparativement à la concentration initiale) de la concentration en composé traité par le procédé. Le terme « dégradation » désignera la dégradation primaire du composé. Il s'agit alors dans ce cas de la disparition de l'identité chimique du composé-parent (dégradation partielle) avec formation de sous-produits de nature organique. En ce sens, l'abattement correspond bien souvent (par défaut) à une telle dégradation primaire.

Tableau 2-3 Procédés utilisés pour le traitement de l'eau contaminée par les pesticides

Pesticide	Procédé	Conditions opératoires optimales	Résultats et commentaires	Référence
Atrazine (ATZ)	Chloration	[ATZ] ₀ = 0.55 µg L ⁻¹ , [NaClO] = 18 mg L ⁻¹ Cl ₂	20% de dégradation et 30% de COT	ORMAD <i>et al.</i> (2008)
	Adsorption	T = 25°C, pH = 7- 8; [NaNO ₃] = 10 mM, [ATZ] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , [NaN ₃] = 200 mg L ⁻¹ , biochar de type fumier laitier (200°C)	adsorption de 77% après 4 h de traitement	CAO et HARRIS (2010)
	Nanofiltration	T = 20°C, pH = 3 - 9, [ATZ] ₀ = 2,5 mg L ⁻¹ , NF 70 (PWP ^a = 11 L m ⁻² hbar, MWC ^b = 200 Da)	92% retenu avec une pression de 15 bars	VAN DER BRUGGEN <i>et al.</i> (1998)
	Électro-oxidation	T = 25°C, pH = 5, [NaCl] = 1 g L ⁻¹ , I = 2000 mA, [ATZ] ₀ = 100 µg L ⁻¹ , anode (Ti/IrO ₂) = 45 cm ² , cathode (Ti) = 45 cm ²	dégradation de 95% avec l'anode Ti/IrO ₂ après 40 min	ZAVISKA <i>et al.</i> (2011)
	MBR ^g	T = 21°C, [COD] = 600 mg L ⁻¹ , [ATZ] ₀ = 14.5 mg L ⁻¹ , [GEM ^c] = 300 mg L ⁻¹ , [boues activées] = 3000-4000 mg L ⁻¹	dégradation de 94.7% et 93% de COD après 6 jours	LIU et HUANG (2008)
	Fenton	T = 16 ± 2°C, pH = 3,0, [Na ₂ SO ₄] = 10 mM, [H ₂ SO ₄] = 0.1 M, [NaOH] = 0.1 M, [5Fe ₂ O ₃ .9H ₂ O] = 200 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 2 mM, [ATZ] ₀ = 4.6 µM	dégradation totale et 21% de COT après 5 jours	BARREIRO <i>et al.</i> (2007)
	Électro-Fenton	T = 23 ± 2°C, pH = 3, [Fe ²⁺] = 0.1 mM, [Na ₂ SO ₄] = 100 mM, [O ₂] = 1 L min ⁻¹ pour 10 min, [ATZ] ₀ = 0.2 mM, I = 1000 mA, anode (Pt = 4.5 cm ² , BDD = 25 cm ²), cathode: feutre de carbone (60 cm ²)	Après 8 h, 81% de COT avec Pt et 97% avec BDD ^h	OTURAN <i>et al.</i> (2012)
	Photo-Fenton	T = 25 ± 0,2°C, pH = 2.8, [Fe ³⁺] = 0.05 mM, [H ₂ O ₂] = 10 mM, [ATZ] ₀ = 0.23 mM, lampe noirefluorescente (14W, λ = 300-400 nm, 1.2 x 10 ⁻¹⁹ photons L ⁻¹ s ⁻¹)	100% dégradation après 30 min et 46.5% de COT après 120 min	HUSTON et PIGNATELLO (1999)
	Photolyse	T = 25°C, pH = 6, [ATZ] ₀ = 5 mg L ⁻¹ , lampe à vapeur de mercure (36W, λ = 254 nm, 3.6 x 10 ¹⁸ photons L ⁻¹ s ⁻¹)	dégradation supérieure à 65% après 30 min	SILVA <i>et al.</i> (2014)
Photo-catalyse	T = 25°C, pH = 5.5, [HNO ₃] ou [NaOH] = 0.1 M, [ATZ] ₀ = 10 mgL ⁻¹ , [TiO ₂ -BEW] = 1500 mg L ⁻¹ , lampe UV (400W, λ = 250 - 570 nm)	94% de dégradation après 70 min	YOLA <i>et al.</i> (2014)	
Photo-catalyse	T = 25°C, pH = 2.2, [HClO ₄] = [TiO ₂] = 200 mg L ⁻¹ , [Na ₄ W ₁₀ O ₃₂] = 1.5	100% dégradation avec TiO ₂ et 98% avec Na ₄ W ₁₀ O ₃₂ après 30 h	TEXIER <i>et al.</i> (1999)	

	solaire	mM, [ATZ] ₀ = 0.65 mM, énergie incidence ($6.0 \times 10^5 \text{ J m}^{-2}$)		
	Électro-photo-catalyse	[Na ₂ SO ₄] = 33 mM, [ATZ] ₀ = 20 mg L ⁻¹ , anode (Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂) = 14 cm ² , cathode (Ti) = 14 cm ² , densité du courant (10 mA cm ⁻²), lampe à vapeur de mercure (250W, λ = 254 nm, 0.417 W cm ⁻²)	100% dégradation et 79% de COD après 2 h	MALPASS <i>et al.</i> (2007)
Métolachlore (MET)	Ozonation	T = 21 ± 1°C, pH = 7, [O ₃] = 3 mg L ⁻¹ , temps de contact = 30 min, [MET] ₀ = 50 µg L ⁻¹	60 ± 2% de dégradation	HLADIK <i>et al.</i> (2005)
	Adsorption	pH = 6.7, surfaces spécifiques des cendres (285 m ² g ⁻¹), [MET] ₀ = 200 µg mL ⁻¹	plus de 80% adsorbés après 10 min	SINGH (2009)
	Photo-Fenton	T = 25 ± 0,2°C, pH = 2.8, [H ₂ O ₂] = 10 mM, [Fe ³⁺] = 0.05 mM, [MET] ₀ = 0.13 mM, lampe noire fluorescente (14W, λ = 300 - 400 nm, 1.2×10^{19} photons L ⁻¹ s ⁻¹).	99.8% après 30 min et 72,4% de COT après 120 min	HUSTON et PIGNATELLO (1999)
		pH = 2.8, [H ₂ O ₂] = 10 mM, [Fe(ClO ₄) ₃] = 1mM, [MET] ₀ = 0.1 mM, lampe noire fluorescente (λ = 300 - 400 nm, 1×10^{18} photons L ⁻¹ s ⁻¹)	100% dégradation après 8 min et 100% de COT après 150 min	PIGNATELLO et SUN (1995)
	Nanofiltration (NF) et Osmose inverse (OI)	T = 21 ± 1°C, pH = 7 - 8.1, [NaCl] = 3 mM, [NaHCO ₃] = 1 mM, [TDS ^d] = 194 - 320 mg L ⁻¹ , [COT] = 0.3-2.5 mg L ⁻¹ , [COD] = 0.3-2.5 mg L ⁻¹ , [MET] ₀ = 1 µg L ⁻¹ , NF membrane : (PWP ^a = 4.5 ± 0.3L m ⁻² h bar, MWCO ^b < 200 Da), RO membrane : (PWP ^a = 2.5±0.5 L m ⁻² h bar, MWCO ^b < 200 Da)	eau brute du lac Ontario donne 99% avec OI et 91% avec NF; eau de laboratoire donne 97.2% avec OI et 57% avec NF	COMERTON <i>et al.</i> (2008)
	Photo-catalyse	T = 25°C, [AgNO ₃] = 1-100 mM, [MET] ₀ = 5 mg L ⁻¹ , [TiO ₂ -P25] = 90 mg L ⁻¹ , lampe arc en xénon (1500W, λ = 290 nm, 750 W m ⁻²)	88% de dégradation après 45 min	SAKKAS <i>et al.</i> (2004)
Photolyse solaire	T = 25°C, pH = 7.6, eau de mer ([TDS ^d] = 165 mg L ⁻¹ , [COT] = 2.10 mg L ⁻¹ , [NO ₃ ⁻] = 3.31 mg L ⁻¹), lampe arc en xénon (1500W, λ = 290 nm, 750 W m ⁻²), [MET] ₀ = 5 mg L ⁻¹	85% dégradation avec l'eau distillée et 40% avec l'eau de mer après 100 h	DIMOU <i>et al.</i> (2005)	
Glyphosate	Chloration	pH = 7 - 8, [glyphosate] ₀ = 0.1 mM, [NaOCl] = 1 M, HOCl/Glyphosate = 4 mol mol ⁻¹	100% dégradation après 10 min	BROSILLON <i>et al.</i> (2006)
	Adsorption	T = 22°C, pH = 4.3, [H ₂ SO ₄] = 0.1 M, [NaOH] = 0.1 M, boues d'alun (DAS ^e ou LAS ^f = 5 g L ⁻¹), [glyphosate] ₀ = 50 mg L ⁻¹	91.6% avec DAS ^e et 97.4% avec LAS ^f après 52 h	HU <i>et al.</i> (2011)
	Nanofiltration	T = 20 ± 2°C, pH = 8,5, [COD] = 29 mg L ⁻¹ , [CaCO ₃] = 40 mg L ⁻¹ , NF-300 (PWP ^a = 5.5 L m ⁻² h ⁻¹ bar, MWCO ^b = 180 Da), [glyphosate] ₀ = 36 mg L ⁻¹	92.5% de rejet observé durant le test de toxicité qui dure 96 h	SAITÚA <i>et al.</i> (2012)

Électro-oxidation	T = 25 ± 1°C, pH = 2, densité de courant = 50 mA cm ⁻² , [glyphosate] ₀ = 1000 mg L ⁻¹ , anode (Ti/(RuO ₂) _{0.70} (Ta ₂ O ₅) _{0.30} ; Ti/Ru _{0.30} Pb _{0.70} O ₂ ; Ti/Ru _{0.30} Sn _{0.70} O ₂ ; Ti/Ir _{0.3} Sn _{0.7} O ₂ ; Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂)	32% de dégradation et 24% de COT après 4 h, avec l'anode Ti/Ir _{0.30} Sn _{0.70} O ₂	AQUINO et DE ANDRADE (2009)	
Électro-Fenton	T = 23 ± 2°C, pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 5 mM, [Mn ²⁺] = 0.1 mM, I = 100 mA, [glyphosate] ₀ = 0.1 mM, anode : Pt (4,5 cm ²), cathode : feutre de carbone (60 cm ²)	92% de dégradation après 40 min et 82% de COT après 300 min	BALCI <i>et al.</i> (2009)	
Photo-Fenton	pH = 2.8, [Fe ²⁺ /Fe ³⁺] = 1.13 mM, [H ₂ O ₂] = 10.3 mM, [glyphosate] ₀ = 100 mg L ⁻¹ , [COT] = 42 mg C L ⁻¹ , lampe à vapeur de mercure (400W, λ = 295 - 815 nm, 1100 W m ⁻²)	100% de dégradation et 57% de COT après 60 min	SOUZA <i>et al.</i> (2013)	
Photo-catalyse	T = 22 ± 2°C, pH = 5-7, [TiO ₂] = 14 g L ⁻¹ , lampe noire fluorescente (6W, λ = 365 nm, 1,4 mW cm ⁻²), [glyphosate] ₀ = 0.1 mM	100% de dégradation après 60 min et 74% de COT après 120 min	ECHAVIA <i>et al.</i> (2009)	
2,4-D	Adsorption	T = 25 ± 1°C, pH = 7.5, [HCL] = 1M, [2,4-D] ₀ = 10 mg L ⁻¹	80% adsorption après 90 min	GUPTA <i>et al.</i> (2006)
	MBR ^g	T = 24 ± 2 °C, pH = 1.2, [H ₂ SO ₄] = 3 M, [COD] = 745 mg L ⁻¹ , [2,4-D] ₀ = 3.58 mg L ⁻¹	99% de dégradation et 98.3% de COD après 12 jours	GHOSH DASTIDAR et TONG (2013)
	Électro-Fenton	pH = 3, [O ₂] = 20 mL min ⁻¹ , [FeSO ₄] = 1 mM, [Na ₂ SO ₄] = 5 mM, [2,4-D] ₀ = 230 mg L ⁻¹ , anode : Pt (10 cm ²), cathode : carbon-PTFE (3 cm ²), I = 100 mA	100% de dégradation après 20 min avec I = 100 mA et 73% de COT après 2h avec I = 450 mA	BRILLAS <i>et al.</i> (2000)
	Photo-Fenton	T = 20°C, pH = 3, [Fe ²⁺] = 20 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 3–5 mM, [2,4-D] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [COT] = 80 mg L ⁻¹ , lampe solaire (3m ² , 30 W m ⁻²)	100% de dégradation après 8 min et 60% de COT après 300 min	JIMÉNEZ <i>et al.</i> (2011)
	Photo-catalyse	pH = 5, [H ₂ O ₂] = 20 mM, [2,4-D] ₀ = 1mM, lampe UV (15W, λ _{max} = 365 nm, 9 mW cm ⁻²), TiO ₂ = 1 g L ⁻¹	100% de dégradation après 1 h et 95.4% de COT après 2 h	SECK <i>et al.</i> (2012)
	Photo-catalyse solaire	[TiO ₂] = 200 mg L ⁻¹ , réacteur solaire (1.5 m ² , λ = 300-400 nm), [O ₂] = 6-7 mg L ⁻¹	100% de dégradation après 50 min et 100% de COT après 75 min	HERRMANN <i>et al.</i> (1998)
	Électro-photo-catalyse	pH = 3, [Na ₂ SO ₄] = 5 mM, [2,4-D] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , lampe à xénon (500W, λ = 280-2000 nm, 100 mW cm ⁻²), photo-anode (CuInS ₂ -TiO ₂ NT)	100% de dégradation après 160 min	LIU <i>et al.</i> (2011)

^a PWP: pure water permeability (perméabilité à l'eau pure)

^b MWCO: molecular weight cut-off (seuil de coupure de la masse molaire)

^c GEM : genetically engineered microorganism (microorganisme génétiquement modifié)

^dTDS: total dissolved solids (matière dissoute totale)

^eDAS: dewatered alum sludge (boues d'alun déshydratées)

^f LAS: liquid alum sludge (boues d'alun liquides)

^gMBR : membrane bioreactor (bioréacteur à membrane)

^hBDD : Bore dopé au diamant

Les différents POAs décrits sont classés en trois classes de procédés : procédés électrochimiques, photochimiques et électro-photochimiques. Cette revue de littérature identifiera, pour chacun de ces procédés (selon les informations disponibles) : le principe d'action et de fonctionnement ; les applications ciblées et les nuisances traitées ; les conditions d'opération optimales pour le traitement de pesticide(s) ; l'efficacité et rendement ; les limites et les lacunes, ainsi que les possibles améliorations pouvant être apportées, le cas échéant. Ceci constituera une partie de la synthèse de la littérature.

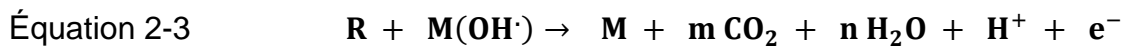
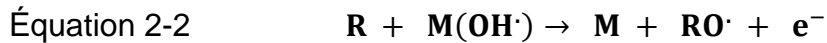
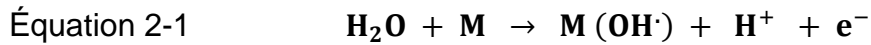
2.6.1 Élimination des pesticides par procédés électrochimiques

La dégradation des pesticides a lieu à la surface des électrodes par application d'un courant électrique, et par action des espèces oxygénées réactives (OH^\bullet , O_2^\bullet , HO_2^\bullet , H_2O_2 , etc.) générées dans la solution.

2.6.1.1 Procédé d'électro-oxydation

Le procédé se déroule par oxydation directe à la surface des électrodes (COMNINELLIS, 1994) ou indirecte grâce à la production *in situ* d'oxydant comme le peroxyde d'hydrogène (DROGUI *et al.*, 2001). D'après PANIZZA et CERISOLA (2009), le mécanisme d'action de l'oxydation directe se déroule en deux étapes, à savoir : la décomposition de l'eau en radicaux hydroxyles sur les sites actifs de l'électrode (M) (équation 2-1), et l'oxydation du polluant «R» par les radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'électrode (équation 2-2).

L'action des radicaux hydroxyles peut conduire à la minéralisation partielle ou totale du polluant en CO₂ et H₂O (équation 2-3).



L'efficacité du procédé dépend de nombreux paramètres comme la nature des électrodes (PANIZZA et CERISOLA, 2009) et leur surtension en oxygène (COMNINELLIS *et al.*, 2008). De nombreux auteurs comme FRONTISTIS *et al.*(2011) soutiennent que le BDD (diamant dopé bore) est l'anode la plus efficace pour la dégradation des pesticides. Pour la dégradation du méthamidophos (C₀ = 50 mg L⁻¹), MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*(2008) obtiennent des taux d'abattement décroissants avec les électrodes dans l'ordre suivant : Si/BDD > Pb/PbO₂ > Ti/SnO₂. Par la suite, ces auteurs constatent que l'efficacité des électrodes Pb/PbO₂ et Ti/SnO₂ décroît lorsque la densité du courant passe de 10 à 20 puis à 30 mA cm⁻². Ce phénomène s'explique par l'activité électrochimique de ces électrodes (Pb/PbO₂ et Ti/SnO₂) à produire de l'oxygène à de fortes densités de courant. Ce sont des électrodes à faibles surtensions d'oxygène ayant un potentiel d'oxydation autour de 1.9 V (ANGLADA *et al.*, 2009); par rapport au BDD qui est une électrode à forte surtension en oxygène. RABAAOUI *et al.* (2013), lors de la minéralisation du O-nitrophénol ayant pour valeur de Carbone Organique Dissous ([COD]₀ = 320 mg L⁻¹), obtiennent 96%

avec le BDD contre 52% avec le PbO_2 après huit heures de traitement à $\text{pH} = 3$ avec un courant de densité 60 mA cm^{-2} . Ce résultat confirme l'efficacité du BDD.

La densité du courant appliquée est une variable importante qui affecte l'efficacité de l'électro-oxydation. L'augmentation de la densité du courant permet d'accroître la production des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface des électrodes (BRILLAS *et al.*, 2007). Ainsi, les travaux de BOYE *et al.*(2003) sur la minéralisation de l'acide 2,4,5-Trichlorophénoxyacétique(2,4,5-T) donc la concentration en Carbone Organique Totale est $[\text{COT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, et avec une anode en platine, montrent un taux de minéralisation allant de 12% à 28% après quatre heures de traitement, lorsque la densité de courant appliquée augmente de 100 à 450 mA cm^{-2} . De même, les travaux de BRILLAS *et al.*(2007) pour la minéralisation de 150 mL du 2,4-Dichlorophénoxy-propionique acide (2,4-DP) ($[\text{COT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) avec l'anode en BDD indiquent, après quatre heures de traitement, un taux de minéralisation de 63%, 82% et 97% respectivement avec un courant de densité de 100, 300 et 450 mA cm^{-2} . Également, pour la minéralisation du chlorpyrifos ($[\text{COD}]_0 = 450 \text{ mg L}^{-1}$) avec l'anode BDD, le taux d'abattement croît de 16% à 57% lorsque la densité du courant appliquée évolue de 10 à 50 mA cm^{-2} après dix heures de traitement (SAMET *et al.*, 2010).

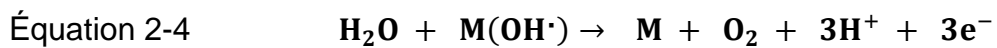
La nature de l'électrolyte support est aussi un paramètre à prendre en considération comme le montre ZAVISKA *et al.*(2011) qui étudient l'effet du NaCl et du Na_2SO_4 sur la dégradation de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ d'atrazine : le meilleur taux de dégradation de l'atrazine (95%) est obtenu avec NaCl (1 g L^{-1}) en appliquant une intensité de courant de 2A durant 40 min de traitement avec l'anode Ti/IrO_2 .

ERRAMI *et al.*(2013) ont expérimenté les effets isolés et combinés des électrolytes NaCl, Na₂CO₃ et Na₂SO₄ sur la dégradation du buprofézone (250 mg L⁻¹) avec l'anode BDD et une densité de courant de 60 mA cm⁻², et ont obtenu 80% de minéralisation avec l'électrolyte NaCl (1g L⁻¹) contre 92% de minéralisation avec un mélange équimolaire (NaCl + Na₂CO₃) après 120 minutes de traitement.

Le pH initial est une variable pouvant affecter l'efficacité de l'électro-oxydation. AQUINO et DE ANDRADE (2009), lors de la dégradation du glyphosate (C₀ = 1000 mg L⁻¹), obtiennent 15% à pH = 11, 26% à pH = 5 et 32% à pH = 2 après quatre heures de traitement. D'après ces auteurs à des faibles valeurs de pH, il y a diminution des réactions de dégagement d'oxygène en faveur de l'oxydation du composé organique. Cela peut justifier l'efficacité du procédé d'électro-oxydation à des faibles valeurs de pH.

D'une manière générale, l'électro-oxydation est efficace pour la dégradation des pesticides. Cependant, la formation d'oxygène (équation 2-4) qui est une réaction parasite du procédé à de fortes densités de courant, peut limiter l'efficacité du procédé d'électro-oxydation (DROGUI *et al.*, 2007). De plus, la forte consommation d'énergie afin d'atteindre une efficacité optimale est un inconvénient pour l'application de ce procédé à l'échelle industrielle. Par exemple, la dégradation d'un mélange d'organophosphorés ayant une Demande Chimique en Oxygène [DCO]₀= 1810 mg L⁻¹ nécessite 70.6kW-h g⁻¹ de DCO durant six heures à pH = 6, pour une dégradation optimale de 76.2% (BABU *et al.*, 2011). De même, YATMAZ et UZMAN (2009) ont estimé l'énergie

consommée à 6000 kW-h kg⁻¹ pour la dégradation du monocrotophos(300 mg L⁻¹) pendant 90 minutes. SIRÉS *et al.*(2008), pour la minéralisation totale du mécoprop ([COD]₀ = 270 mg L⁻¹) avec l'anode PbO₂, estiment la consommation énergétique à 95, 180 et 246 kW-h m⁻³, si l'on applique respectivement des courants d'intensité de 1, 2 et 3 A.

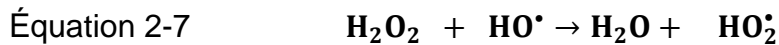
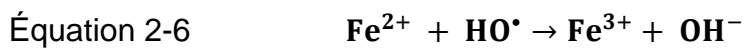
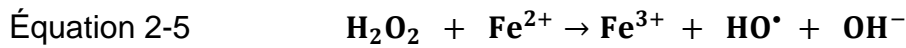


Au regard des limites du procédé d'électro-oxydation, d'autres procédés à faible consommation d'énergie ont été mis au point pour le traitement de polluants organiques comme les pesticides.

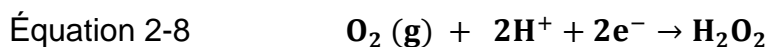
2.6.1.2 Procédé Fenton et électro-Fenton

Le procédé Fenton classique consiste à initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par les ions ferreux (Fe²⁺) à pH acide (2.8 à 3) d'après l'équation 2-5, en vue de générer le radical hydroxyle (OH·) qui est très réactif vis-à-vis des polluants organiques (LIN et LO, 1997). De nos jours, ce procédé est peu utilisé à cause de la forte consommation des réactifs de Fenton (H₂O₂ et Fe²⁺) comme l'a montré BARREIRO *et al.*(2007) pour la dégradation d'une solution aqueuse (150 mL) d'atrazine (37 µM) en utilisant 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ et 10 mM de H₂O₂. Dans ces conditions, ils obtiennent un taux de dégradation de 21% après huit jours de traitement. Ce faible taux de dégradation peut être dû à la prédominance des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles (équations 2-6 et 2-7). De même, cette forte consommation

des réactifs de Fenton génère des boues ferriques qui doivent être enlevées à la fin des essais. De plus avec le procédé Fenton, le taux de minéralisation reste faible car les acides carboxyliques générés lors de la dégradation des composés organiques interagissent avec les complexes Fe (III), ce qui rend difficile l'action des radicaux hydroxyles (BRILLAS *et al.*, 2009).

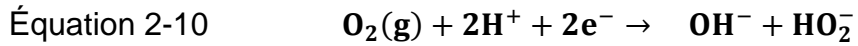


Pour accroître la dégradation et la minéralisation des pesticides tout en réduisant la consommation des réactifs de Fenton, un procédé couplant l'électrolyse et la réaction de Fenton a été mis au point: il s'agit de l'électro-Fenton qui permet la régénération *in situ* (équations 2-8 et 2-9) des réactifs de Fenton (SIRÉS *et al.*, 2014). Ainsi, l'électro-Fenton est très utilisé pour éliminer des composés de groupes chimiques de pesticides comme les acides aryloxy-carboxyliques (OTURAN, 2000), les organophosphorés (GUIVARCH *et al.*, 2003) et les carbamates (ABDESSALEM *et al.*, 2010). Ce procédé est également employé pour éliminer l'urée (EDELAHI *et al.*, 2003) ainsi que certains mélanges de pesticides (IKEHATA et EL-DIN, 2006).



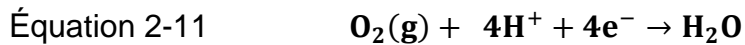
L'efficacité de l'électro-Fenton dépend de nombreuses variables et paramètres comme le pH, l'intensité du courant, la nature des électrodes, la concentration du pesticide, la nature de l'électrolyte, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, la température du milieu et la distance inter-électrodes (OTURAN *et al.*, 2009).

Le pH est le facteur clé du procédé électro-Fenton car la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène se fait en milieu acide, d'où l'efficacité du procédé aux faibles valeurs de pH (QIANG *et al.*, 2002). Pour la dégradation de 400 mg L^{-1} de l'acide 4-Chlorophénoxyacétique (4-CPA) avec une concentration en Fe^{2+} de 1 mM et un courant d'intensité 100 mA, BOYE *et al.* (2002) ont obtenu des taux d'abattements décroissants dans l'ordre suivant : $\text{pH} = 3 > \text{pH} = 4 > \text{pH} = 6 > \text{pH} = 2$. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'activité catalytique du Fe^{2+} . À $\text{pH} > 5$, le Fe (III) commence à précipiter sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui diminue la quantité du catalyseur (Fe^{2+}) dans le milieu réactionnel (BRILLAS *et al.*, 2009). De plus, à $\text{pH} > 5$ on a la décomposition rapide du H_2O_2 en oxygène et molécules d'eau (DENG et ENGLEHARDT, 2006). Aussi à des valeurs de pH élevées, la réduction de l'oxygène conduit à la formation des ions hydroxydes et non à du peroxyde d'hydrogène (équation 2-10), ce qui réduit l'efficacité du procédé électro-Fenton (VENTURA *et al.*, 2002). Par contre en milieux très acides ($\text{pH} < 2$), le Fe^{2+} réagit avec le H_2O_2 pour former des complexes stables, limitant ainsi la réaction (NIDHEESH et GANDHIMATHI, 2012). Les travaux de TANG et HUANG (1996) sur la dégradation du 2,4-Dichlorophénol (2,4-DCP) montrent qu'en milieux très acides ($\text{pH} \leq 2$), le piégeage des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) par les protons H^+ est accéléré.



L'intensité du courant est un paramètre important pour l'efficacité du procédé électro-Fenton car il contrôle la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène et le taux de régénération du Fe^{2+} (SIRÉS *et al.*, 2014). Ainsi, l'augmentation de l'intensité du courant permet d'accroître la formation du peroxyde d'hydrogène et l'électro-régénération du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), augmentant ainsi la production des radicaux hydroxyles qui dégradent et minéralisent les composés organiques (NIDHEESH et GANDHIMATHI, 2012). Ainsi, SALAZAR et URETA-ZAÑARTU (2012), pour la minéralisation du triadiméfon (50 mg L^{-1}) à $\text{pH} = 3$, avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$ et en présence d'une cathode en carbone vitreux, obtiennent un taux de minéralisation croissant dans l'ordre suivant de densités du courant $4 < 10 < 20 < 28 \text{ mA cm}^{-2}$. De même OTURAN *et al.*(2012) réalisent une dégradation totale de l'atrazine (0.1 mM) après 40 min de traitement avec un courant d'intensité 50 mA, alors qu'avec 500 mA cette dégradation totale est obtenue après seulement 10 min de traitement. Cependant, des courants de fortes intensités peuvent réduire l'efficacité du procédé électro-Fenton (ZHANG *et al.*, 2006). Pour la dégradation de 0.125 mM du piclorame, ÖZCAN *et al.*(2008) constatent qu'au-dessus de la valeur optimale de l'intensité du courant (300 mA), la réduction de l'oxygène peut conduire à la formation d'eau et cette réaction (équation 2-11) augmente progressivement avec les fortes intensités. De même, pour la dégradation de 200 mg L^{-1} du 4-Nitrophénol (4-NP) à $\text{pH} = 5$, une étude a montré un taux d'abattement du COD décroissant en fonction de l'intensité du courant dans l'ordre suivant : $1.0 \text{ A} > 0.5 \text{ A} > 1.5 \text{ A} > 2 \text{ A}$ et ce,

après 60 minutes de traitement (ZHANG *et al.*, 2007). Ce résultat peut s'expliquer par la réduction et le dégagement de l'hydrogène à la cathode (équation 2-12), ce qui limite l'électro-régénération du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), d'où la chute de l'efficacité du procédé électro-Fenton à des fortes intensités de courant.

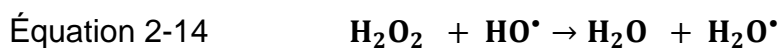
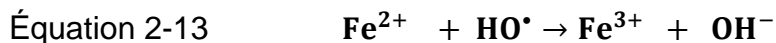


L'efficacité du procédé électro-Fenton dépend aussi de la nature des électrodes, soit à l'anode et à la cathode (COMNINELLIS *et al.*, 2008). En général, les électrodes à la cathode sont des matériaux à base de carbone qui en raison de leur électronégativité attirent des électrons présents dans la solution, pour assurer l'électro-régénération du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}) et la production du H_2O_2 par réduction de l'oxygène (équation 2-8). Les électrodes les plus utilisées à la cathode sont le feutre de carbone, le graphite et le carbone vitreux (NIDHEESH et GANDHIMATHI, 2012). S'agissant des électrodes utilisées à l'anode, elles ont une surtension en oxygène élevée, ce qui permet la production des radicaux hydroxyles adsorbés à la surface de l'électrode (NIDHEESH et GANDHIMATHI, 2012). Les anodes les plus utilisées sont le platine (Pt) en raison de sa bonne conductivité et de sa stabilité chimique même dans les milieux corrosifs (PANIZZA et CERISOLA, 2009) et le BDD (diamant dopé bore) qui a un potentiel d'oxydation estimé à 2.5 V (BRILLAS et MARTÍNEZ-HUITLE, 2011). La faible capacité d'adsorption des radicaux

hydroxyles (HO^\bullet) générés à la surface du BDD permet la migration de ces hydroxyles HO^\bullet dans la solution à traiter, ce qui accroît la dégradation des polluants organiques comme les pesticides (SIRÉS *et al.*, 2014).

C'est ainsi que lors de la dégradation de 0.2 mM d'atrazine, OTURAN *et al.*(2012) ont obtenu après dix heures de traitement, une minéralisation de 90% avec l'anode BDD contre 4.1% avec l'anode Pt. PIPI *et al.*(2014) pour dégrader 0,6 mM d'alachlore, confirment la performance du BDD avec une dégradation totale après 120 min contre 320 min avec le Pt.

Le rapport molaire entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$) influence également l'efficacité pratique du procédé électro-Fenton. Des faibles ou des fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène et en Fe^{2+} peuvent limiter la production des radicaux hydroxyles (POZZA *et al.*, 2005), à cause de la prédominance des réactions parasites (équations 2-13 et 2-14).



L'optimum du rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ est spécifique à chaque pesticide, et est fonction des autres paramètres opératoires. Ainsi, pour la dégradation de l'atrazine (139 μM) et du métolachlore (127 μM), PRATAP et LEMLEY (1998) ont testé plusieurs rapports $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ (0.04; 0.14; 0.15 et 0.6) pour le métolachlore, et les rapports $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ (0.1, 0.2 et 1) pour l'atrazine. La dégradation optimale du métolachlore (99%) est obtenue avec le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.14$ après 15 min de traitement et celle de l'atrazine (99%) est

obtenue avec le rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 0.2$ après 40 min de traitement. De même ZHANG *et al.*(2007), utilisant un rapport optimal $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ de 0.1, ont obtenu 93,1% de dégradation du 4-NP (200mg L^{-1}) après 60 min de traitement.

La température du milieu réactionnel est aussi importante car elle affecte le transfert d'électrons et le transport de la matière, et par conséquent influe sur la régénération du Fe^{2+} (QIANG *et al.*, 2003). Ainsi, AGLADZE *et al.*(2007), pour dégrader des polluants organiques dans l'eau ($[\text{COD}]_0 = 148\text{ mg L}^{-1}$), montrent un taux de minéralisation croissant de 31.2, 39.2 et 48% respectivement avec 20, 30 et 40°C. Toutefois, il est à noter que de fortes températures abaissent la solubilité de l'oxygène (VESILIND, 1996) et accélèrent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en dioxygène et molécule d'eau (équation 2-15), ce qui réduit également l'efficacité du procédé électro-Fenton.



Le procédé électro-Fenton est efficace pour la dégradation des pesticides, mais reste limité par les réactions parasites comme la précipitation du Fe^{3+} à des valeurs élevées de pH. D'où le traitement de l'eau en milieu acide ($\text{pH} \approx 3$).

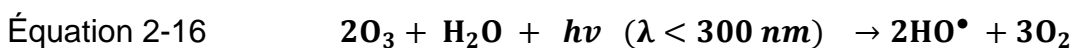
Au final, les procédés électrochimiques sont efficaces pour la dégradation des pesticides et ne nécessitent pas un grand investissement financier (KESRAOUI-ABDESSALEM, 2008). De plus, ils peuvent être couplés aux procédés biologiques (KASTANEK *et al.*, 2007) et même membranaires pour augmenter leurs efficacités.

2.6.2 Élimination des pesticides par procédés photochimiques

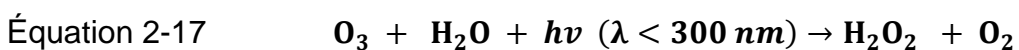
La dégradation des pesticides par procédés photochimiques peut se faire par action directe du rayonnement lumineux (UV ou solaire) sur les pesticides, par action indirecte à travers la photolyse du complexe Fe^{3+} dans la réaction de Fenton, ou par photoexcitation d'un semi-conducteur dans le procédé de la photocatalyse.

2.6.2.1 Photolyse de l'ozone

L'ozone est un oxydant chimique ayant un potentiel d'oxydation estimé à 2.07 V (OTURAN et AARON, 2014). En solution aqueuse, l'ozone absorbe les radiations UV avec un maximum d'absorption à 253.7 nm pour la production des radicaux hydroxyles (ZAVISKA *et al.*, 2009) comme le montre l'équation 2-16.

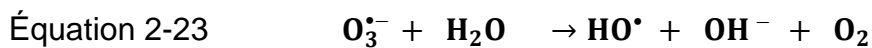
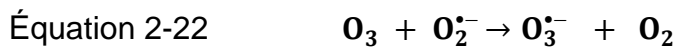
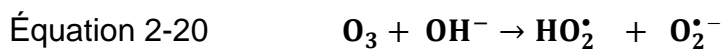


Cependant pour de nombreux auteurs, le mécanisme de la photolyse de l'ozone est similaire à celui de la photolyse du peroxyde d'hydrogène car la décomposition de l'ozone sous irradiation UV produit d'abord du H_2O_2 (PEYTON et GLAZE, 1988) qui subit par la suite une scission homolytique de sa liaison O-O pour produire les radicaux hydroxyles (équations 2-17 à 2-19).





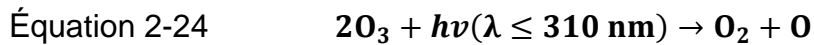
Par ailleurs à des valeurs de pH ≥ 8, les ions hydroxydes assurent la décomposition de l’ozone en radicaux hydroxyles (VON GUNTEN, 2003). Cette réaction directe de l’ozone avec les ions hydroxydes (équations 2-20 à 2-23) est très lente, comparée à la réaction indirecte de la photolyse de l’ozone qui est rapide.



Les travaux de PRADO et ESPLUGAS (1999) montrent une dégradation totale de l’atrazine (0.07 mM) dans un réacteur de 2.5L en présence d’une lampe UV (15W, λ = 254 nm, I = 3.32 μEinstein s⁻¹). Dans cette étude, la durée du traitement nécessaire pour cette dégradation totale de l’atrazine varie en fonction de la valeur du pH dans l’ordre suivant : 40 min (pH = 11.2) et 75 min (pH = 4.6). Le résultat obtenu à pH = 11.2 montre les actions cumulées de la réaction directe et indirecte de l’ozone, alors qu’à pH plus faible on a uniquement l’action indirecte de la photolyse de l’ozone.

Le débit ou la dose de l’ozone introduit peut influencer l’efficacité du procédé car avec des doses élevées par rapport à la concentration du pesticide, le temps de contact devient long, on a la photo-dissociation de l’ozone en molécule

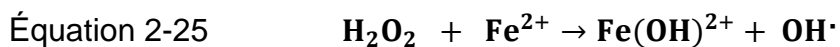
d'oxygène (équation 2-24). RAJESWARI et KANMANI (2010), lors de la minéralisation du carbendazime (40 mg L⁻¹) à pH = 9 avec une lampe UV (125 W, λ= 245 nm), obtiennent un taux de minéralisation croissant pour des doses d'ozone allant de 0.12 à 0.44 g h⁻¹ (63% de minéralisation), mais ce taux de minéralisation décroît lorsque la dose d'ozone passe à 0.57 g h⁻¹.

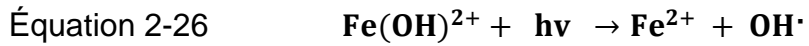


La photolyse de l'ozone est efficace pour la dégradation des pesticides. De plus, ce POA peut assurer la désinfection primaire dans une station de production d'eau potable. Cependant, ce procédé est énergivore, il y a risque de formation de bromates en présence de bromure et l'ozone est plus soluble dans l'eau à des basses températures (1370 mg L⁻¹ à 0°C, contre 570 mg L⁻¹ à 20°C).

2.6.2.2 Procédé photo-Fenton

Il s'agit du procédé de Fenton assisté par la photochimie qui permet de dégrader les composés organiques comme les pesticides (FDIL *et al.*, 2003). Les travaux de PIGNATELLO (1992) montrent qu'à la valeur optimale de pH du procédé (2.8), le fer ferreux se trouve sous forme Fe(OH)²⁺ (équation 2-25). Ce complexe [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ absorbe la lumière, ce qui permet son excitation photochimique et la production des radicaux hydroxyles, mais aussi la régénération *in situ* du Fe²⁺ (PIGNATELLO et SUN, 1995) comme le montre l'équation 2-26.





Lorsqu'on applique une lumière de longueur d'onde inférieure à 360 nm (UVC), les hauts photons énergétiques peuvent également réaliser la photolyse du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles, d'après l'équation 2-27, ce qui accélère l'élimination du pesticide (PIGNATELLO *et al.*, 1999).



En plus du pH, l'efficacité du procédé photo-Fenton dépend de nombreux paramètres opératoires comme la longueur d'onde de la lumière, la concentration du pesticide et le rapport molaire $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$. HUSTON et PIGNATELLO (1999) ont dégradé un mélange équimolaire ($C_0 = 0.2$ mM) de pesticides avec une lampe fluorescente noire (14W, $\lambda = 300-400$ nm, 1.2×10^{19} photons $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$), un rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.005$. Après 30 min de traitement, ils obtiennent 100% de dégradation pour l'atrazine, le métolachlore, le piclorame, le dicamba, le carbofuran, l'alachlore et 94.3% pour le malathion. Pour la minéralisation d'un mélange équimolaire ($C_0 = 0.05$ mM) de pesticides (chlortoluron, carbofurane et bentazone) avec une lampe à faible pression vapeur de mercure (12 W, $\lambda = 253.7$ nm) et un rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.01$, ABDESSALEM *et al.*(2010) obtiennent un taux de 93% après 420 min de traitement.

Le procédé photo-Fenton peut aussi être réalisé par rayonnement solaire, ce qui permet de réduire le coût de l'énergie lors du traitement. À l'aide de capteurs solaires de type concentrateurs à segments paraboliques ayant une puissance

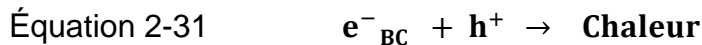
de 30 W m^{-2} et d'un rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.02$, JIMÉNEZ *et al.* (2011) obtiennent 100% de dégradation d'atrazine ($C_0 = 90 \text{ mg L}^{-1}$) et de 2,4-D ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$) après 33 min de traitement. ZAPATA *et al.*(2009), avec un pilote solaire (30 W m^{-2}) et un rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.02$ ont effectué la minéralisation d'un mélange de pesticides de concentration totale 200 mg L^{-1} et ont obtenu un taux de minéralisation globale de 75% après 125 min.

Le procédé photo-Fenton est efficace pour la dégradation des pesticides car il y a apport supplémentaire de radicaux hydroxyles par la photo-réduction du Fe(III). Cependant, ce procédé reste limité par l'ajustement du pH de l'eau avant et après traitement, l'utilisation des quantités importantes de H_2O_2 et la durée de vie des lampes.

2.6.2.3 Procédé photocatalytique hétérogène

Le procédé photocatalytique hétérogène utilise des oxydes ou semi-conducteurs stables, peu coûteux, et surtout réutilisables. Les résidus issus (CO_2 et H_2O) de la dégradation complète des composés organiques par photocatalyse sont sans danger pour l'environnement (CHEN *et al.*, 2000; HERRMANN *et al.*, 2007). Le mécanisme d'action de la photocatalyse implique la photo-excitation d'un semi-conducteur (SC) par absorption de la lumière, avec passage des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et formation d'une paire électron/trou dans la BV (h_{BV}^+) permettant la réaction avec le polluant en phase adsorbée (HERRMANN, 1999). Au cours de cette réaction, on assiste

également à la recombinaison des électrons/trous qui libère de la chaleur. D'une manière générale, les équations 2-28 à 2-31 présentent les réactions ayant lieu au cours de ce procédé (HERRMANN, 2010).



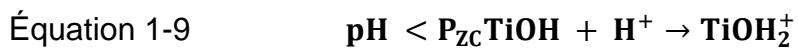
L'efficacité de la photocatalyse dépend de nombreux paramètres comme la nature et la concentration du photocatalyseur, l'intensité de la lumière et sa longueur d'onde, le pH et la température du milieu réactionnel (AHMED *et al.*, 2011). Plusieurs semi-conducteurs comme le ZnO, Fe₂O₃, WO₃, CdS, ZnS, et autres ont été testés comme photocatalyseurs, mais le TiO₂ reste le photocatalyseur le plus utilisé car il est peu coûteux, photostable, biologiquement et chimiquement inerte (FUJISHIMA *et al.*, 2000; HOFFMANN *et al.*, 1995). De plus, le dioxyde de titane est un minéral d'oxyde naturel dont les trois principales phases utilisées en photocatalyse sont l'anatase, le rutile et la brookite. Le TiO₂ possède un rendement quantique élevé sous sa forme anatase qui est le semi-conducteur le plus performant en photocatalyse hétérogène. Cependant, la forme anatase du TiO₂ ne peut être active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm : c'est pourquoi le mélange de cristaux d'anatase et de rutile permet

d'avoir une meilleure photoactivité par rapport à l'anatase pur. De nombreuses expériences attestent que le matériau Degussa (Evonik Industries AG) P-25 TiO_2 (80% d'anatase et 20% de rutile) est le photocatalyseur TiO_2 le plus efficace (AHMED *et al.*, 2011; WONG et CHU, 2003). Cela s'explique par le couplage intime entre les particules d'anatase et de rutile qui permettent le transfert d'électrons du rutile vers l'anatase, limitant ainsi la recombinaison des charges pour une excellente efficacité photocatalytique (HURUM *et al.*, 2004).

Le dioxyde de titane peut être dopé avec des particules métalliques comme le platine (Pt) : ainsi, KATSUMATA *et al.*(2009) pour dégrader le diuron (10 mg L^{-1}) à l'aide d'une lampe à xénon (990W), obtiennent 80 % de dégradation avec le Pt- TiO_2 contre 20% avec du P-25 TiO_2 après 120 min de traitement. Ce résultat avec le Pt- TiO_2 s'explique par le transfert des électrons vers le Pt, ce qui augmente les lacunes à l'interface Pt- TiO_2 , réduisant ainsi la recombinaison des paires électrons/trous. D'où la bonne dégradation obtenu avec Pt- TiO_2 . On peut aussi réaliser le dopage chimique du dioxyde de titane avec des éléments comme l'azote (YANG et GAO, 2004), le carbone (NOWORYTA et AUGUSTYNSKI, 2004) ou le soufre (OHNO *et al.*, 2004). Cela permet de promouvoir la photoréponse du TiO_2 dans le visible. JIAN *et al.*(2013), pour dégrader 20 mg L^{-1} du 2,4-Dichlorophénol (2,4-DCP) avec une lampe à vapeur de mercure (40W, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), obtiennent après 50 min de traitement une dégradation de 99.4% avec le $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ produit à 600°C , contre 77% avec le TiO_2 -P25.

La valeur du pH influence l'efficacité du procédé photocatalyse car il a un effet sur les propriétés d'adsorption et de désorption à la surface du photocatalyseur. CHEN et RAY (1998) obtiennent une dégradation maximale du 4-Nitrophénol ($C_0 = 0.14$ mM) à $\text{pH} = 4.3$ avec TiO_2 -P25. SECK *et al.*(2012) pour la minéralisation du 2,4-D ($C_0 = 0.53$ mM) avec le TiO_2 ECT-1023t (89-94% anatase et 11-6% rutile), obtiennent un taux de minéralisation de 60% à $\text{pH} = 3$ et 75% à $\text{pH} = 5$. Les travaux de CHU et WONG (2004), pour la dégradation du dicamba ($C_0 = 0,02$ mM) avec TiO_2 -P25 (70% anatase et 30% rutile), montrent un taux d'abattement du COT de 76% à $\text{pH} = 3.3$ contre 87% à $\text{pH} = 8.5$.

Ces résultats obtenus à différentes valeurs de pH s'expliquent par la surface de la charge du TiO_2 : à des valeurs de pH inférieures au point de charge zéro (PZC ≈ 6.25), la surface du TiO_2 est chargée positivement, et on assiste à la désorption ou à la répulsion des composés de charges positives (équation 1-9). Par contre à des valeurs de pH supérieures au PZC, la surface du TiO_2 est chargée négativement, et on assiste à la répulsion des composés de charges négatives (équation 1-10).



Par contre, WONG et CHU (2003) obtiennent avec TiO_2 -P25 une dégradation optimale d'alachlore ($C_0 = 22$ μM) à $\text{pH} = 12$. D'après ces auteurs, la présence en concentration élevée des ions hydroxydes favorisent la formation des radicaux hydroxyles (équation 1-11), d'où l'efficacité du procédé à pH basique. Cette

efficacité à pH basique est soutenue par de nombreux auteurs comme CHU et WONG (2004).



Le procédé photocatalytique est efficace pour la dégradation des pesticides, mais reste limité par la durée de vie des lampes : celles-ci peuvent être remplacées par le rayonnement solaire réduisant ainsi le coût de la consommation énergétique (JANIN *et al.*, 2013). On parle ainsi de la photocatalyse solaire pouvant être appliquée pour l'élimination des pesticides et la désinfection de l'eau (RIZZO *et al.*, 2014). PLANTARD *et al.*(2012) ont dégradé du pyriméthanile (15 mg L⁻¹) par photocatalyse solaire (P25-TiO₂ = 2g L⁻¹, λ= 315-400 nm, 1000 W m⁻²) et ont réalisé 100% de dégradation après 100 heures. OLLER *et al.*(2006) ont montré l'efficacité de la photocatalyse solaire (TiO₂ = 0.2 g L⁻¹) pour la minéralisation d'un mélange de pesticides et ont obtenu 99.5% en 401 min pour le méthomyl, 99.3% en 306 min pour le pyriméthanile et 98.5 % en 208 min pour le diméthoate.

La nature de la source lumineuse doit également être prise en compte. Ainsi YU *et al.* (2013) ont comparé l'efficacité d'une lampe LED avec une lampe à vapeur de mercure pour la dégradation du 2,4-D et ont constaté que 99% de l'énergie de la lampe LED est impliqué dans la dégradation contre 95.8% pour la lampe de mercure, d'où l'intérêt de travailler avec les lampes LED. De même, l'intensité de la lumière joue un rôle clé dans l'efficacité du procédé. YU *et al.* (2013)

constatent une dégradation décroissante du 2,4-D (10 mg L^{-1}) en fonction des intensités: $8.55 \times 10^{16} > 3.95 \times 10^{16} > 1.28 \times 10^{16} > 4.9 \times 10^{15} \text{ photon s}^{-1}$.

D'une manière générale, les procédés photochimiques sont efficaces pour l'élimination des pesticides. De plus, le rayonnement solaire peut se substituer à la source lumineuse nécessaire à la photolyse directe, à la photolyse des complexes Fe^{3+} , à l'excitation des photocatalyseurs comme le TiO_2 , ce qui permet de réduire le coût du traitement. Cependant, le procédé photocatalytique reste limité par la recombinaison des paires électrons/trous, le colmatage des filtres lors de la récupération du photocatalyseur après le traitement de l'eau. Pour ces raisons, les photocatalyseurs peuvent être fixés à des supports, et le procédé photocatalytique peut être couplé à l'électrochimie.

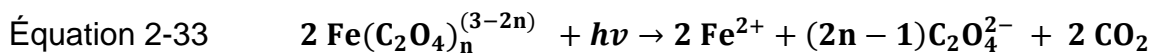
2.6.3 Élimination des pesticides par procédés électro-photochimiques

L'utilisation de ces procédés pour le traitement des eaux usées est sans cesse croissante au sein de nombreuses équipes de recherche, car elle combine les réactions électrochimiques et photochimiques grâce à l'irradiation de la solution à traiter et à la présence d'une photoanode sensible aux UV ou à la lumière solaire (SIRÉS *et al.*, 2014).

2.6.3.1 Procédé électro-photo-Fenton

Au cours du procédé électro-photo-Fenton, la production des radicaux hydroxyles est faite par voies électrochimiques et par photolyse du complexe

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, de même que la régénération *in situ* des réactifs de Fenton (équations 2-5, 2-8 et 2-9, 2-26). Cela accélère la dégradation des pesticides (BRILLAS *et al.*, 2000). De plus, le procédé électro-photo-Fenton permet la photo-décarboxylation des complexes stables de Fe (III) générés avec les acides carboxyliques (BRILLAS, 2014), permettant ainsi la régénération du Fe^{2+} , mais surtout la formation du CO_2 (équation 2-32). L'exemple de la photo-décarboxylation est illustré par ZUO et HOIGNE (1992) qui ont montré la photo-décarboxylation des complexes Fe (III)-oxalate (équation 2-33).



MASOMBOON *et al.*(2010) ont testé divers paramètres comme le pH, l'intensité du courant, la longueur d'onde de la lampe, la concentration du peroxyde d'hydrogène lors de la dégradation du 2,6-Diméthylaniline (1 mM), dans un volume de 5L. Ils utilisent une anode $\text{Ti-IrO}_2/\text{RuO}_2$, 12 lampes UV ($\lambda_{\text{max}} = 360$ nm, $140 \mu\text{W cm}^{-2}$), 1 mM de Fe^{2+} et 20 mM de H_2O_2 à pH = 2, avec un courant d'intensité de 2 A. Après 60 min de traitement, la dégradation est de 100% et après cinq heures de traitement alors que la minéralisation est de 56%. IRMAK *et al.*(2006) utilisent une lampe UV (15W, $\lambda = 254$ nm, $0.4 \mu\text{E}$ ou einstein L^{-1}) pour éliminer du 4-Chloro-2-méthylphénol (0.6 mM) avec les électrodes en feutre de carbone et Pt, une charge électrique de 150 Coulomb et $\text{Fe}^{2+} = 2.4$ mM: ils ont obtenu 100% de dégradation et 42% de minéralisation après 300 min de traitement. SIRÉS *et al.*(2007) ont minéralisé 96% d'acide clofibrique (179 mg L^{-1}

¹) durant six heures de traitement, avec une électrode Pt, en présence d'une lampe noire fluorescente (6W, $\lambda = 300-420$ nm, $140 \mu\text{W cm}^{-2}$), d'un courant d'intensité de 100 mA et du Fe^{2+} (1.0 mM). La nature des électrodes influence également l'efficacité du procédé électro-photo-Fenton. BRILLAS *et al.*(2007) ont testé l'efficacité des électrodes BDD et Pt lors de la minéralisation du 2,4-DP ($[\text{COT}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) avec un courant d'intensité 400 mA en présence d'une lampe noire fluorescente (6W, $\lambda = 300-420$ nm, $140 \mu\text{W cm}^{-2}$) et $\text{Fe}^{2+} = 1.0$ mM: ils ont obtenu après quatre heures de traitement 98% d'abattement avec le BDD et 91% avec l'électrode Pt.

Pour réduire le coût énergétique du procédé, le rayonnement solaire peut être utilisé comme source lumineuse (ALMEIDA *et al.*, 2011; BRILLAS, 2014). Ainsi, FLOX *et al.*(2007) ont appliqué l'électro-photo-Fenton par voie solaire pendant 9 h pour la dégradation du mécoprop ($[\text{COT}]_0 = 640 \text{ mg L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3$, $\text{Fe}^{2+} = 0.5$ mM, une anode BDD, une densité de courant de 50 mA cm^{-2} et ils obtiennent plus de 96% de minéralisation avec une consommation énergétique de 46 kW-h m^{-3} . De même à l'aide de capteurs solaires de type concentrateur à segments paraboliques et dans les conditions optimales (anode BDD, $\text{pH} = 3$, $I = 5$ A, $\text{Fe}^{2+} = 1$ mM), GARCIA-SEGURA *et al.*(2011) ont obtenu après deux heures de traitement 75% de minéralisation de l'acide 2-Méthyl-4-chlorophénoxyacétique (MCPA) avec $[\text{COT}]_0 = 186 \text{ mg L}^{-1}$. Pour l'élimination de l'atrazine (20 mg L^{-1}) sous un courant de 100mA, avec 0.1 mM de Fe^{2+} , $\text{pH} = 3$ et des électrodes en BDD (anode et cathode), GARZA-CAMPOS *et al.*(2014) ont utilisé un rayonnement solaire moyen de 1150 W m^{-2} , pour obtenir 70% de minéralisation

après 300 min et ont estimé le coût énergétique du traitement à 2.31 kWh g⁻¹ de COT. Dans une étude utilisant deux électrodes en BDD pour la minéralisation du chloroxylénol, (SKOUMAL *et al.*, 2008) montrent que la production du peroxyde d'hydrogène peut être faite d'après l'équation 2-34.



PIPI *et al.*(2014) ont comparé le coût énergétique de la minéralisation du diuron (0.185 mM) dans un volume de 5L avec un courant optimal de 150 mA par électro-oxydation (32% de minéralisation pour 15.3 kW h g⁻¹ DOC), par électro-Fenton (59% de minéralisation pour 8.3 kW h g⁻¹ DOC) et solaire électro-photo-Fenton (70% de minéralisation pour 7 kW h g⁻¹ DOC) après quatre heures de traitement.

Le procédé électro-photo-Fenton est très efficace pour la dégradation et la minéralisation des pesticides et présente un faible coût de consommation énergétique. Cependant, ce procédé reste limité par l'ajustement du pH de l'eau avant et après traitement et la durée de vie des lampes.

2.6.3.2 Procédé électro-photo-catalyse

XU et WANG (2001) ont décrit ce procédé comme étant le procédé photocatalytique assisté par l'électrochimie. L'efficacité de ce procédé pour l'élimination des composés organiques a été expérimentée par de nombreux auteurs (AN et ZHOU, 2012; DAGHRIR *et al.*, 2013a; DAGHRIR *et al.*, 2013b;

OJANI *et al.*, 2012). Cette efficacité dépend de nombreuses variables et paramètres comme la nature du semi-conducteur photocatalytique ou photo-anode (ZHANG *et al.*, 2009), la densité du courant, l'intensité de la lumière et sa longueur d'onde, le pH et la nature des électrolytes. WANG *et al.*(2009) ont utilisé un potentiel de 0.6V, une lampe à vapeur de mercure haute pression (200W, $\lambda_{\text{max}}= 365 \text{ nm}$, 2.5 mW cm^{-2}), une anode (nanotube TiO_2) et une cathode (Pt), et ils ont obtenu plus de 95% de dégradation du 4-CP ($[15 \text{ mg L}^{-1}]_0$) après 90 min et une minéralisation de 40 % après trois heures. Les travaux de LIU *et al.*(2011) comparent l'efficacité de deux photo-anodes ($\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ NT et TiO_2 NT) pour la dégradation du 2,4-D (10 mg L^{-1}) avec un potentiel de 0.5 V, une lampe xénon (500W, $\lambda = 280\text{--}2000 \text{ nm}$, 100 mW cm^{-2}): ils ont observé 100% dégradation avec le $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ NT et 65.2% avec le TiO_2 NT après 160 min de traitement. Le taux de dégradation obtenu avec la photo-anode $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ NT s'explique par la réduction de l'énergie de sa bande interdite (band gap) lui permettant d'être photoactive dans le visible par rapport à la photo-anode TiO_2 NT.

L'électro-photocatalyse (EPC) est efficace pour la dégradation des pesticides car le potentiel externe appliqué permet d'éviter la recombinaison des électrons / trous. Ceci amplifie, au niveau de la Bande de Valence (BV), les réactions d'oxydation directe des pesticides adsorbés à la surface de la photo-anode et la production de $\text{OH}\cdot$ par l'oxydation des molécules d'eau et des ions hydroxydes. De plus, les réactions cathodiques sur une électrode comme le graphite ou le carbone vitreux peuvent être mises à profit pour générer des accepteurs

d'électrons tels que H_2O_2 par réduction cathodique de l'oxygène dissous. Ceci permet d'éviter la recombinaison des électrons / trous et, sous irradiation UV ($\lambda \leq 300$ nm), le H_2O_2 donne des $OH\cdot$ (équation 2-27), ce qui contribue à améliorer l'efficacité du procédé EPC. Cependant, les limites d'application du procédé EPC sont : la durée de vie des photo-anodes et des lampes, ainsi que la saturation des sites actifs de la photo-anode en présence de forte concentration en polluant.

En somme, l'application des POAs dans le traitement de l'eau permet de dégrader et minéraliser les pesticides même en présence de la matière organique. Néanmoins, lors de l'application des procédés d'oxydation avancée, il y a formation dans le milieu réactionnel des réactions parasites très diversifiées qui réduisent l'action des radicaux hydroxyles sur les pesticides comme le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions (CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SO_4^{2-}). Le Tableau 2-4 indique une synthèse des principaux avantages et inconvénients des différents procédés POAs présentés dans cette revue. D'après ce tableau, on constate que la consommation énergétique, le coût et la durée de vie des électrodes et/ou des lampes sont des paramètres à prendre en compte pour l'estimation économique de chaque technologie de POA. Dans le cas des électrodes, il est difficile de pouvoir donner avec exactitude le prix de fabrication du fait des fluctuations des prix de matières premières (titane, platine, tungstène, etc.), et des appareils utilisés pour la synthèse des électrodes. Il en est de même du coût de la consommation énergétique qui peut varier en fonction des saisons et des pays.

Tableau 2-4 Synthèse des principaux avantages et inconvénients des POAs examinés

Technologies	Avantages	Inconvénients
Électro-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> - Action directe et indirecte du courant électrique - Pas d'ajouts de réactifs chimiques, sauf l'électrolyte - Faible restriction du pH 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé des électrodes à fortes surtensions en oxygène - Encrassement des électrodes - Formation de l'oxygène à de forts courants (réaction parasite)
Fenton classique	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de consommation énergétique 	<ul style="list-style-type: none"> - Forte consommation des réactifs chimiques : cas du Fenton
Électro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Faible consommation énergétique - Production <i>in situ</i> H₂O₂ et régénération du Fe²⁺ - Contrôle de la production des radicaux hydroxyles 	<ul style="list-style-type: none"> - Gestion des boues d'hydroxydes ferriques : cas du Fenton - pH optimal en milieu acide (2,8 à 3) - Ajustement du pH avant et après traitement de l'eau
Photo-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Apport supplémentaire des radicaux hydroxyles par photo-réduction du complexe [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ - Régénération du Fe²⁺ 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajustement du pH avant et après traitement de l'eau - Durée de vie des lampes UV - Consommation de réactifs chimiques
Électro-photo-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Photodécarboxylation des complexes stables de Fe (III) générés avec les acides carboxyliques - Enlèvement rapide de la matière organique 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajustement du pH avant et après traitement de l'eau - Coût et durée de vie des lampes UV - Coût des électrodes
O ₃ / UV	<ul style="list-style-type: none"> - Plus efficace à générer les radicaux hydroxyles que le procédé H₂O₂/UV - Production du H₂O₂ pouvant assurer un effet rémanent lors de la désinfection de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement onéreux et énergivore - Risque de formation de bromates en présence de bromure - Coût et durée de vie des lampes UV - Bonne solubilité de l'ozone dans l'eau à des basses températures
TiO ₂ / UV	<ul style="list-style-type: none"> - Catalyseurs utilisés non toxiques et peu coûteux - Mise en œuvre en phase gazeuse, aqueuse - Faible consommation d'énergie 	<ul style="list-style-type: none"> - Recombinaison des paires électrons/trous - Récupération du photocatalyseur après traitement de l'eau - Coût et durée de vie des lampes UV
Électro-photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite de faibles potentiels - Dopage chimique pour absorption dans le visible - Pas d'ajouts de réactifs chimiques - Photocatalyseur immobilisé, pas de filtration après traitement 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût des techniques de préparation des photoanodes - Configuration du réacteur généralement en quartz - Encrassement de la photoanode pour de fortes concentrations - Usage de nanoparticules

2.7 Comparaison chiffrée des performances de POAs : cas de l'atrazine

Les applications à l'échelle de banc d'essai au laboratoire des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation des pesticides sont nombreuses. Il est important de préciser qu'une synthèse comparative des performances de différents procédés décrits précédemment dans les trois grandes classes des POAs n'est pas aisée. En effet et tel que démontré lors cette revue-synthèse, le principe d'action et de fonctionnement, les conditions opératoires et les facteurs déterminant le rendement, les applications ciblées et les nuisances traitées, l'efficacité et le rendement de chacun de ces procédés peuvent demeurer spécifiques selon leur conception.

La comparaison des performances pour cinq procédés (issus des trois classes de POAs) a été réalisée ici en utilisant l'atrazine en concentration initiale identique (ou très similaire) comparable pour chacun de ces procédés, soit 0,1 mM. Pour comparer l'efficacité des POAs sur la dégradation de l'atrazine ($C_0 = 0,1\text{mM}$) en fonction des paramètres opératoires imposés, on peut citer les travaux de MALPASS *et al.* (2006) qui ont appliqué l'électro-oxydation (EO) de l'atrazine ($C_0 = 0.1\text{ mM}$) avec une densité de courant de 40 mA cm^{-2} . Ils obtiennent une minéralisation de 33.2 % après deux heures de traitement. Par contre GRČIĆ *et al.*(2008), à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure (125 W, $\lambda = 254\text{ nm}$), appliquent la photolyse de l'ozone (4.3 mg min^{-1}) pour une dégradation totale de l'atrazine en concentration similaire ($C_0 = 0.14\text{ mM}$) et une minéralisation de 52% après deux heures de traitement. Avec le procédé photo-

Fenton(PF), KASSINOS *et al.*(2009) grâce à un rapport $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0.01$ et une lampe noire fluorescente (125W, $\lambda = 315-400$ nm, 7×10^{-8} mol photons s^{-1}), obtiennent une dégradation totale de l'atrazine en concentration identique ($C_0 = 0.1$ mM) et une minéralisation de 57% après deux heures de traitement. OTURAN *et al.*(2012) appliquent le procédé électro-Fenton (EF) avec génération *in situ* du H_2O_2 pour dégrader l'atrazine, également en même concentration ($C_0 = 0.1$ mM). Ils obtiennent avec un courant d'intensité 1000 mA, une minéralisation de 97 % avec l'anode en BDD après huit heures de traitement (soit environ 75 % après deux heures). Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par GARZA-CAMPOS *et al.* (2014) qui appliquent le procédé électro-photo-Fenton par voie solaire (SEPF) pour éliminer l'atrazine en même concentration ($C_0 = 0.1$ mM) à l'aide d'un rayonnement solaire de 1150 W m^{-2} , un courant de 100 mA et des électrodes en BDD (anode et cathode). Ils obtiennent 70% de minéralisation après cinq heures de traitement (soit environ 50% après deux heures).

L'étude comparative du rendement de ces cinq procédés d'oxydation avancée montre une dégradation totale de l'atrazine en concentration initiale identique ($C_0 = 0,1$ mM). Cependant, on constate que le taux de minéralisation (dégradation ultime et complète) varie d'un procédé à l'autre. Ainsi et après deux heures de traitement, le taux de minéralisation est croissant dans l'ordre suivant : EO (33.2 %) < O_3 / UV (52 %) < SEPF (≈ 50 %) < PF (57 %) < EF (≈ 75 %). Toutefois, cet ordre de classement de l'efficacité des POAs pour la minéralisation de l'atrazine ($C_0 = 0.1$ mM) n'est présenté qu'à titre indicatif (à cause des conditions opératoires différentes entre les POAs), et on ne saurait généraliser l'efficacité

de POAs pour la dégradation des autres pesticides dans cet ordre. Néanmoins, on remarque par ailleurs d'une part que le photo-Fenton requiert davantage de H_2O_2 par rapport aux procédés l'électro-Fenton et électro-photo-Fenton. Et, d'autre part, que les procédés électro-Fenton et électro-photo-Fenton requièrent moins de Fe^{2+} par rapport au procédé photo-Fenton.

2.8 Perspectives des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des pesticides dans l'eau

Les procédés d'oxydation avancée présentent de nombreux atouts, à savoir la faible empreinte au sol, les réactifs simples à manipuler, l'absence apparente de pollution secondaire car la minéralisation des pesticides produit du CO_2 et de l'eau. Pour ces raisons, les POAs peuvent être couplés au traitement biologique dans une station d'épuration ou intégrés dans une filière de production d'eau potable : cas dans la station de production d'eau potable d'Andijk en Hollande où le procédé H_2O_2 / UV a été installé après l'étape de filtration sur sable et avant l'étape de filtration sur charbon actif granulaire, pour le traitement de $4000 \text{ m}^3 / \text{h}$. Cela a permis la dégradation d'une large gamme de pesticides et de perturbateurs endocriens, mais surtout d'assurer une désinfection primaire de l'eau (KRUIHOF *et al.*, 2007). Au niveau du traitement des eaux usées, il est préférable de placer le procédé biologique en amont afin d'éviter une carence en nutriments (cas du phosphore) nécessaires aux bactéries pour éliminer les composés biodégradables, et installer les ouvrages du procédé d'oxydation avancée en aval, après le clarificateur, pour une action efficace des radicaux

hydroxyles sur les composés toxiques et réfractaires comme les pesticides. Cependant, la configuration et la durée de vie des électrodes, la production optimale des radicaux hydroxyles à des valeurs de pH en milieu acide (H_2O_2 / Fe^{2+}) ou basique (O_3 / UV), la récupération de photocatalyseurs après traitement et le rayon d'action des photons émis constituent des problèmes à résoudre lors du traitement de grands volumes d'eau.

Afin de résoudre ces problèmes techniques liés à la mise œuvre des procédés d'oxydation avancée au sein d'une station d'épuration, des études d'optimisation plus détaillées des paramètres opératoires doivent être réalisées. Par ailleurs, l'utilisation de l'énergie solaire pourrait aussi réduire davantage le coût de la mise en œuvre des procédés d'oxydation avancée pour l'élimination des composés organiques comme les pesticides.

2.9 Conclusion

Les pesticides sont utilisés pour combattre ou repousser les organismes indésirables qui causent des dommages aux produits agricoles. Cependant, le lessivage et le ruissellement des terres cultivées entraînent les pesticides dans les eaux de surface et souterraines. De nombreuses études ont mis en évidence les effets nocifs des pesticides sur les écosystèmes et leur toxicité chez l'Homme. Dans cette revue de littérature, l'accent a été mis sur les procédés d'oxydation avancée utilisés pour dégrader et minéraliser les pesticides dans l'eau à savoir : les procédés électrochimiques, photochimiques et électro-photochimiques. Pour chacune de ces trois classes de procédés, les différents paramètres opératoires qui influencent leur efficacité ont été précisés. Au-delà des conditions intrinsèques aux procédés, il sera également requis de vérifier la variabilité des rendements de traitement en présence de la variabilité d'autres conditions comme la composition des solutions aqueuses à traiter : nature et concentration en composés organiques naturels ou de synthèse (dont les divers contaminants ciblés par le traitement) et inorganiques ; présence de diverses matières organiques naturelles dissoutes et particulaires, etc. Ainsi, la mise œuvre des procédés d'oxydation avancée dans une station d'épuration nécessite des études d'optimisation plus détaillées des différents paramètres opératoires à prendre en compte afin d'améliorer les performances épuratoires ceci en fonction de la nature des eaux à traiter.

2.10 Références

- Abdessalem AK, Oturan MA, Oturan N, Bellakhal N & Dachraoui M (2010) Treatment of an aqueous pesticides mixture solution by direct and indirect electrochemical advanced oxidation processes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90(3-6):468-477.
- Abdullah NZ, Ishaka A, Samsuddin N, Mohd Rus R & Mohamed AH (2011) Chronic Organophosphate Pesticide Exposure and Coronary Artery disease: finding a bridge. in *IIUM Research, Invention and Innovation Exhibition (IRIIE) 2011* Cultural Activity Centre (CAC) and KAED Gallery IIUM).
- Acero JL, Real FJ, Benitez J & Gonzalez M (2007) Kinetics of reactions between chlorine or bromine and the herbicides diuron and isoproturon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(2):214-222.
- Agladze GR, Tsursumia GS, Jung BI, Kim JS & Gorelishvili G (2007) Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater. *J. Appl. Electrochem.* 37(9):985-990.
- Ahmed S, Rasul MG, Brown R & Hashib MA (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92(3):311-330.
- Alavanja MCR, Dosemeci M, Samanic C, Lubin J, Lynch CF, Knott C, Barker J, Hoppin JA, Sandler DP, Coble J, Thomas K & Blair A (2004) Pesticides and Lung Cancer Risk in the Agricultural Health Study Cohort. *Am. J. Epidemiol.* 160(9):876-885.
- Almeida LC, Garcia-Segura S, Bocchi N & Brillas E (2011) Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Appl. Catal. B-Environ.* 103(1-2):21-30.
- An J & Zhou Q (2012) Degradation of some typical pharmaceuticals and personal care products with copper-plating iron doped Cu₂O under visible light irradiation. in *J Environ Sci*, p 827-833.
- Andreotti G, Freeman LEB, Hou L, Coble J, Rusiecki J, Hoppin JA, Silverman DT & Alavanja MCR (2009) Agricultural pesticide use and pancreatic cancer risk in the Agricultural Health Study Cohort. *Int. J. Cancer* 124(10):2495-2500.

- Anglada Á, Urtiaga A & Ortiz I (2009) Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84(12):1747-1755.
- Annett R, Habibi HR & Hontela A (2014) Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *J. Appl. Toxicol.* 34(5):458-479.
- Aquino N, S. & de Andrade AR (2009) Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochim. Acta* 54(7):2039-2045.
- Aulagnier F, Poissant L, Brunet D, Beauvais C, Pilote M, Deblois C & Dassylva N (2008) Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Sci. Total Environ.* 394(2–3):338-348.
- Babu BR, Meera KMS & Venkatesan P (2011) Removal of pesticides from wastewater by electrochemical methods - A comparative approach. *Sustain. Envi. Res.* 21(6):401-406.
- Balci B, Oturan MA, Oturan N & Sirés I (2009) Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl)phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn²⁺ as the Catalyst. *J. Agric. Food Chem.* 57(11):4888-4894.
- Band PR, Abanto Z, Bert J, Lang B, Fang R, Gallagher RP & Le ND (2011) Prostate cancer risk and exposure to pesticides in British Columbia Farmers. *The Prostate* 71(2):168-183.
- Baran N, Mouvet C & Négrel P (2007) Hydrodynamic and geochemical constraints on pesticide concentrations in the groundwater of an agricultural catchment (Brévilles, France). *Environ. Pollut.* 148(3):729-738.
- Barreiro JC, Capelato MD, Martin-Neto L & Bruun Hansen HC (2007) Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Res.* 41(1):55-62.
- Battaglin WA, Meyer MT, Kuivila KM & Dietze JE (2014) Glyphosate and Its Degradation Product AMPA Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation. *J. Am. Water. Res. Assoc.* 50(2):275-290.
- Berry C, La Vecchia C & Nicotera P (2010) Paraquat and Parkinson's disease. *Cell Death Differ.* 17(7):1115-1125.

- Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuril M & Mouchel JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375(1–3):168-179.
- Bohn T, Cocco E, Gourdol L, Guignard C & Hoffmann L (2011) Determination of atrazine and degradation products in luxembourgish drinking water: Origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 28(8):1041-1054.
- Boithias L, Sauvage S, Taghavi L, Merlina G, Probst J-L & Sánchez Pérez JM (2011) Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* 196(0):210-219.
- Bonner M, Williams B, Rusiecki J, Blair A, Beane Freeman L, Hoppin J, Dosemeci M, Lubin J, Sandler D & Alavanja MR (2010) Occupational exposure to terbufos and the incidence of cancer in the Agricultural Health Study. *Cancer Causes Control* 21(6):871-877.
- Börjesson E, Torstensson L & Stenström J (2004) The fate of imazapyr in a Swedish railway embankment. *Pest Manage. Sci.* 60(6):544-549.
- Botta F, Fauchon N, Blanchoud H, Chevreuril M & Guery B (2012) Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. *Chemosphere* 86(2):166-176.
- Boye B, Dieng MM & Brillas E (2002) Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid by Advanced Electrochemical Oxidation Methods. *Environ. Sci. Technol.* 36(13):3030-3035.
- Boye B, Morième Dieng M & Brillas E (2003) Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. Electroanal. Chem.* 557:135-146.
- Brillas E (2014) A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. *J. Braz. Chem. Soc.* 25:393-417.
- Brillas E, Baños MÁ, Skoumal M, Cabot PL, Garrido JA & Rodríguez RM (2007) Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 68(2):199-209.
- Brillas E, Calpe JC & Casado J (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34(8):2253-2262.

- Brillas E & Martínez-Huitle CA (2011) *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84891577767&partnerID=40&md5=b0f266f2c34114b16f84a56a06adc1ce>
- Brillas E, Sirés I & Oturan MA (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109(12):6570-6631.
- Brosillon S, Wolbert D, Lemasle M, Roche P & Mehrsheikh A (2006) Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: Modeling approach. *Water Res.* 40(11):2113-2124.
- Byer JD, Struger J, Sverko E, Klawunn P & Todd A (2011) Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA. *Chemosphere* 82(8):1155-1160.
- Cao X & Harris W (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101(14):5222-5228.
- Caron E, Lafrance P & Auclair J-C (2012) Temporal evolution of atrazine and metolachlor concentrations exported in runoff and subsurface water with vegetated filter strips. *Agron. Sustain. Dev* 32(4):935-943.
- Caron E, Lafrance P, Auclair J-C & Duchemin M (2010) Impact of Grass and Grass with Poplar Buffer Strips on Atrazine and Metolachlor Losses in Surface Runoff and Subsurface Infiltration from Agricultural. *J. Environ. Qual.* 39(2):617-629.
- Chaudhry M, Febin Prabhu Dass J, Selvakumar D & Kumar NS (2013) In-silico study of acetylcholinesterase inhibition by organophosphate pesticides. *Int. J. Pharma. Inf. J. Biotechnol. Biother.* 4(3):B788-B802.
- Chen D & Ray AK (1998) Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Res.* 32(11):3223-3234.
- Chen D, Sivakumar M & Ray AK (2000) Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process* 8(5-6):505-550.
- Chu W & Wong CC (2004) The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Res.* 38(4):1037-1043.
- Comerton AM, Andrews RC, Bagley DM & Hao C (2008) The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and

- RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *J. Membr. Sci.* 313(1–2):323-335.
- Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39(11–12):1857-1862.
- Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulios I & Mantzavinos D (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83(6):769-776.
- Cooper J & Dobson H (2007) The benefits of pesticides to mankind and the environment. *Crop Protect.* 26(9):1337-1348.
- Cragin LA, Kesner JS, Bachand AM, Barr DB, Meadows JW, Krieg EF & Reif JS (2011) Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water. *Environ. Res.* 111(8):1293-1301.
- Crowe AS, Leclerc N, Struger J & Brown S (2011) Application of a glyphosate-based herbicide to *Phragmites australis*: Impact on groundwater and near-shore lake water at a beach on Georgian Bay. *J. Great Lakes Res.* 37(4):616-624.
- Daghrir R, Drogui P, Dimboukou-Mpira A & El Khakani MA (2013a) Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere* 93(11):2756-2766.
- Daghrir R, Drogui P & El Khakani MA (2013b) Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. *Electrochim. Acta* 87(0):18-31.
- Daneshvar A, Aboufadi K, Viglino L, Broséus R, Sauvé S, Madoux-Humery A-S, Weyhenmeyer GA & 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.
- Davis AM, Thorburn PJ, Lewis SE, Bainbridge ZT, Attard SJ, Milla R & Brodie JE (2013) Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. *Agric., Ecosyst. Environ.* 180(0):123-135.
- DeLorenzo ME, Scott GI & Ross PE (2001) Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review. *Environ. Toxicol. Chem.* 20(1):84-98.

- Délye C, Jasieniuk M & Le Corre V (2013) Deciphering the evolution of herbicide resistance in weeds. *Trends Genet.* 29(11):649-658.
- Deng Y & Englehardt JD (2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.* 40(20):3683-3694.
- Detenbeck NE, Hermanutz R, Allen K & Swift MC (1996) Fate and effects of the herbicide atrazine in flow-through wetland mesocosms. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(6):937-946.
- Devine MD (1997) Mechanisms of resistance to acetyl-coenzyme A carboxylase inhibitors: a review. *Pestic. Sci.* 51(3):259-264.
- Dhillon AS, Tarbutton GL, Levin JL, Plotkin GM, Lowry LK, Nalbome JT & Shepherd S (2008) Pesticide/Environmental Exposures and Parkinson's Disease in East Texas. *J. Agromed.* 13(1):37-48.
- Dimou AD, Sakkas VA & Albanis TA (2005) Metolachlor Photodegradation Study in Aqueous Media under Natural and Simulated Solar Irradiation. *J. Agric. Food Chem.* 53(3):694-701.
- Dores EGC, Spadotto C, Weber OS, Carbo L, Vecchiato A & Pinto A (2009) Environmental Behaviour of Metolachlor and Diuron in a Tropical Soil in the Central Region of Brazil. *Water, Air, Soil Pollut.* 197(1-4):175-183.
- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng* 1(3):257-272.
- Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C & Rambaud A (2001) Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31(8):877-882.
- Drogui P & Lafrance P (2012) Pesticides and Sustainable Agriculture. *Farming for Food and Water Security*, (Sustainable Agriculture Reviews, Lichtfouse E (Édit.) Springer, Allemagne Vol 10. p 23-55.
- Duke SO (1990) Overview of herbicide mechanisms of action. *Environ. Health Perspect.* 87:263-271.
- Echavia GRM, Matzusawa F & Negishi N (2009) Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76(5):595-600.
- Eddleston M, Karalliedde L, Buckley N, Fernando R, Hutchinson G, Isbister G, Konradsen F, Murray D, Piola JC, Senanayake N, Sheriff R, Singh S, Siwach SB & Smit L (2002) Pesticide poisoning in the developing world—a minimum pesticides list. *The Lancet* 360(9340):1163-1167.

- Edelahi M, Oturan N, Oturan M, Padellec Y, Bermond A & El Kacemi K (2003) Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 1(4):233-236.
- Ensminger M, Budd R, Kelley K & Goh K (2013) Pesticide occurrence and aquatic benchmark exceedances in urban surface waters and sediments in three urban areas of California, USA, 2008–2011. *Environ. Monit. Assess.* 185(5):3697-3710.
- Errami M, Salghi R, Zougagh M, Zarrouk A, Bazzi E, Chakir A, Zarrok H, Hammouti B & Bazzi L (2013) Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrode. *Res. Chem. Intermed.* 39(2):505-516.
- FAO (2014) *FAOSTAT Database on Resources*. FAO Statistics Division, Food and Agriculture Organization of the United Nations), <http://faostat3.fao.org/download/R/RT/E> (Consulté le nov à déc 2014)
- Fdil F, Aaron J, Oturan N, Chaouch A & Oturan M (2003) Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau* 16(1):123-142.
- Fleming L, Mann JB, Bean J, Briggles T & Sanchez-Ramos JR (1994) Parkinson's disease and brain levels of organochlorine pesticides. *Ann. Neurol.* 36(1):100-103.
- Florentin A, Hautemanière A & Hartemann P (2011) Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214(6):461-469.
- Flox C, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot P-L, Centellas F, Arias C & Brillas E (2007) Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catal. Today* 129(1–2):29-36.
- Focazio MJ, Kolpin DW, Barnes KK, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Barber LB & Thurman ME (2008) A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402(2–3):201-216.
- Frontistis Z, Brebou C, Venieri D, Mantzavinos D & Katsaounis A (2011) BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86(10):1233-1236.
- Fujishima A, Rao TN & Tryk DA (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoch. Photobiol. C.* 1(1):1-21.

- Gammon DW, Aldous CN, Carr WC, Sanborn JR & Pfeifer KF (2005) A risk assessment of atrazine use in California: human health and ecological aspects. *Pest Manage. Sci.* 61(4):331-355.
- Garcia-Segura S, Almeida LC, Bocchi N & Brillas E (2011) Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 194(0):109-118.
- Gardner M, Jones V, Comber S, Scrimshaw MD, Coello - Garcia T, Cartmell E, Lester J & Ellor B (2013) Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. *Sci. Total Environ.* 456–457(0):359-369.
- Garza-Campos BR, Guzmán-Mar JL, Reyes LH, Brillas E, Hernández-Ramírez A & Ruiz-Ruiz EJ (2014) Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere* 97(0):26-33.
- Gauthier E, Fortier I, Courchesne F, Pepin P, Mortimer J & Gauvreau D (2001) Environmental Pesticide Exposure as a Risk Factor for Alzheimer's Disease: A Case-Control Study. *Environ. Res.* 86(1):37-45.
- Geng Y, Ma J, Jia R, Xue L-q, Tao C-j, Li C-j, Ma X-d & Lin Y (2013) Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China. *J. Integr. Agricul.* 12(2):305-313.
- Gerland P, Raftery AE, Ševčíková H, Li N, Gu D, Spoorenberg T, Alkema L, Fosdick BK, Chunn J, Lalic N, Bay G, Buettner T, Heilig GK & Wilmoth J (2014) World population stabilization unlikely this century. *Science* 346(6206):234-237.
- Ghanem A, Bados P, Estaun AR, de Alencastro LF, Taibi S, Einhorn J & Mougín C (2007a) Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere* 69(9):1368-1373.
- Ghanem A, Orfi M & Shamma M (2007b) Biodegradation of chlorpyrifos by *Klebsiella* sp. isolated from an activated sludge sample of waste water treatment plant in damascus. *Folia Microbiol. (Praha)* 52(4):423-427.
- Ghoshdastidar A & Tong A (2013) Treatment of 2,4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20(8):5188-5197.
- GIROUX I (2010) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec – Bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2005, 2006*

- et 2007 et dans des réseaux de distribution d'eau potable. ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement. 78 p. 978-2-550-57923-6 (PDF)
- Giroux I & Pelletier L (2012) *Présence de pesticides dans l'eau au Québec : bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2008, 2009 et 2010*. Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. 46 p. ISBN 978-2-550-64159-9 (PDF)
- Giroux I, Roy N & Lamontagne C (2010) Présence de Pesticides dans l'Eau Souterraine en Milieu Agricole : Étude Pilote du Bassin Versant de la Rivière Châteauguay. *Can. Water. Resour. J.* 35(4):527-542.
- Glaze WH, Kang J-W & Chapin DH (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9:335-352.
- Graziano N, McGuire MJ, Roberson A, Adams C, Jiang H & Blute N (2006) 2004 National Atrazine Occurrence Monitoring Program Using the Abraxis ELISA Method. *Environ. Sci. Technol.* 40(4):1163-1171.
- Grčić I, Koprivanac N, Vujevi D & Papi S (2008) Removal of Atrazine from Simulated Groundwater by AOTs. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11(1):91-96.
- Guinea E, Arias C, Cabot PL, Garrido JA, Rodríguez RM, Centellas F & Brillas E (2008) Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Res.* 42(1-2):499-511.
- Guivarch E, Oturan N & Oturan MA (2003) Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.* 1(3):165-168.
- Gupta VK, Ali I, Suhas & Saini VK (2006) Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interface Sci.* 299(2):556-563.
- Guzzella L, Pozzoni F & Giuliano G (2006) Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. *Environ. Pollut.* 142(2):344-353.
- Hancock DB, Martin ER, Mayhew GM, Stajich JM, Jewett R, Stacy MA, Scott BL, Vance JM & Scott WK (2008) Pesticide exposure and risk of Parkinson's disease: a family-based case-control study. *BMC Neurol.* 8(1):6.

- Harris AF, Rajatileka S & Ranson H (2010) Pyrethroid Resistance in *Aedes aegypti* from Grand Cayman. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 83(2):277-284.
- Hass U, Boberg J, Christiansen S, Jacobsen PR, Vinggaard AM, Taxvig C, Poulsen ME, Herrmann SS, Jensen BH, Petersen A, Clemmensen LH & Axelstad M (2012) Adverse effects on sexual development in rat offspring after low dose exposure to a mixture of endocrine disrupting pesticides. *Reprod. Toxicol.* 34(2):261-274.
- Hayes TB, Khoury V, Narayan A, Nazir M, Park A, Brown T, Adame L, Chan E, Buchholz D, Stueve T & Gallipeau S (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107(10):4612-4617.
- Herrmann J-M (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53(1):115-129.
- Herrmann J-M, Disdier J, Pichat P, Malato S & Blanco J (1998) TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Appl. Catal. B-Environ.* 17(1-2):15-23.
- Herrmann JM (2010) Environmental photocatalysis: Perspectives for China. *Sci. China Chem.* 53(9):1831-1843.
- Herrmann JM, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E & Guillard C (2007) Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 146(3):624-629.
- Hildebrandt A, Guillaumon M, Lacorte S, Tauler R & Barceló D (2008) Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* 42(13):3315-3326.
- Hladik ML, Bouwer EJ & Roberts AL (2008) Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. *Water Res.* 42(20):4905-4914.
- Hladik ML, Roberts AL & Bouwer EJ (2005) Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water Res.* 39(20):5033-5044.
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W & Bahnemann DW (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1):69-96.

- Hu YS, Zhao YQ & Sorohan B (2011) Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination* 271(1–3):150-156.
- Huntscha S, Singer H, Canonica S, Schwarzenbach RP & Fenner K (2008) Input Dynamics and Fate in Surface Water of the Herbicide Metolachlor and of its Highly Mobile Transformation Product Metolachlor ESA. *Environ. Sci. Technol.* 42(15):5507-5513.
- Hurum DC, Gray KA, Rajh T & Thurnauer MC (2004) Photoinitiated Reactions of 2,4,6 TCP on Degussa P25 Formulation TiO₂: Wavelength-Sensitive Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry B* 108(42):16483-16487.
- Huston PL & Pignatello JJ (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 33(5):1238-1246.
- Ibáñez M, Pozo ÓJ, Sancho JV, López FJ & Hernández F (2005) Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 1081(2):145-155.
- Ikehata K & El-Din MG (2006) Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 5(2):81-135.
- Imfeld G, Lefrancq M, Maillard E & Payraudeau S (2013) Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere* 90(4):1333-1339.
- Irmak S, Yavuz HI & Erbatur O (2006) Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B-Environ.* 63(3–4):243-248.
- Janin T, Goetz V, Brosillon S & Plantard G (2013) Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization. *Solar Energy* 87(0):127-135.
- Jian Z, Huang S & Zhang Y (2013) Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol Using Nanosized Na₂Ti₆O₁₃/TiO₂ Heterostructure Particles. *Int. J. Photoenergy* 2013:7.
- Jiménez M, Oller I, Maldonado MI, Malato S, Hernández-Ramírez A, Zapata A & Peralta-Hernández JM (2011) Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catal. Today* 161(1):214-220.

- Kassinou D, Varnava N, Michael C & Piera P (2009) Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 74(6):866-872.
- Kastanek F, Maleterova Y & Kastanek P (2007) Combination of advanced oxidation and/or reductive dehalogenation and biodegradation for the decontamination of waters contaminated with chlorinated organic compounds. *Sep. Sci. Technol.* 42(7):1613-1625.
- Katsumata H, Sada M, Nakaoka Y, Kaneco S, Suzuki T & Ohta K (2009) Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *J. Hazard. Mater.* 171(1–3):1081-1087.
- Kesraoui-Abdessalem A (2008) *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. Thèse de Doctorat (Univ. Paris-Est, France). 122p p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00470543>
- Khan DA, Shabbir S, Majid M, Naqvi TA & Khan FA (2009) Risk assessment of pesticide exposure on health of Pakistani tobacco farmers. *J Expos Sci Environ Epidemiol* 20(2):196-204.
- Köck-Schulmeyer M, Villagrasa M, López de Alda M, Céspedes-Sánchez R, Ventura F & Barceló D (2013) Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci. Total Environ.* 458–460(0):466-476.
- Koprivnikar J (2010) Interactions of environmental stressors impact survival and development of parasitized larval amphibians. *Ecol. Appl.* 20(8):2263-2272.
- Kraft A, Stadelmann M & Blaschke M (2003) Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 103(3):247-261.
- Kruithof JC, Kamp PC & Martijn BJ (2007) UV/H₂O₂ Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. *Ozone: Science & Engineering* 29(4):273-280.
- Kuranchie M, Harriet, Atiemo SM, Palm LMN-D, Blankson-Arthur S, Tutu AO & Fosu P (2012) Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. *Chemosphere* 86(3):286-292.
- Kurt-Karakus PB, Bidleman TF, Muir DCG, Cagampan SJ, Struger J, Sverko E, Small JM & Jantunen LM (2008) Chiral Current-Use Herbicides in Ontario Streams. *Environ. Sci. Technol.* 42(22):8452-8458.

- Lafrance P, Caron E & Bernard C (2013) Impact of grass filter strips length on exported dissolved masses of metolachlor, atrazine and deethylatrazine: a four-season study under natural rain conditions. *Soil. Use. Manage.* 29(1):87-97.
- Lamers M, Anyusheva M, La N, Nguyen VV & Streck T (2011) Pesticide Pollution in Surface- and Groundwater by Paddy Rice Cultivation: A Case Study from Northern Vietnam. *CLEAN – Soil, Air, Water* 39(4):356-361.
- Lee WJ, Blair A, Hoppin JA, Lubin JH, Rusiecki JA, Sandler DP, Dosemeci M & Alavanja MCR (2004a) Cancer Incidence Among Pesticide Applicators Exposed to Chlorpyrifos in the Agricultural Health Study. *J. Natl. Cancer Inst.* 96(23):1781-1789.
- Lee WJ, Hoppin JA, Blair A, Lubin JH, Dosemeci M, Sandler DP & Alavanja MCR (2004b) Cancer Incidence among Pesticide Applicators Exposed to Alachlor in the Agricultural Health Study. *Am. J. Epidemiol.* 159(4):373-380.
- Lee WJ, Sandler DP, Blair A, Samanic C, Cross AJ & Alavanja MCR (2007) Pesticide use and colorectal cancer risk in the agricultural health study. *Int. J. Cancer* 121(2):339-346.
- Lin SH & Lo CC (1997) Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31(8):2050-2056.
- Liu C & Huang X (2008) Enhanced atrazine removal using membrane bioreactor bioaugmented with genetically engineered microorganism. *Front. Environ. Sci. Engin. China* 2(4):452-460.
- Liu R, Liu Y, Liu C, Luo S, Teng Y, Yang L, Yang R & Cai Q (2011) Enhanced photoelectrocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by CuInS₂ nanoparticles deposition onto TiO₂ nanotube arrays. *J. Alloys Compd.* 509(5):2434-2440.
- Makelarski JA, Romitti PA, Rocheleau CM, Burns TL, Stewart PA, Waters MA, Lawson CC, Bell EM, Lin S, Shaw GM, Olney RS & the National Birth Defects Prevention S (2014) Maternal periconceptional occupational pesticide exposure and neural tube defects. *Birth Defects Res. Part A: Clin. Mol. Teratol.* 10.1002/bdra.23293:877-886.
- Malpass GRP, Miwa D, Miwa ACP, Machado SAS & Motheo AJ (2007) Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. *Environ. Sci. Technol.* 40(20):7120-7125.

- Malpass GRP, Miwa DW, Machado SAS, Olivi P & Motheo AJ (2006) Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *J. Hazard. Mater.* 137(1):565-572.
- Martínez-Huitle CA, De Battisti A, Ferro S, Reyna S, Cerro-López M & Quiro MA (2008) Removal of the Pesticide Methamidophos from Aqueous Solutions by Electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD Electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42(18):6929-6935.
- Masomboon N, Ratanatamskul C & Lu M-C (2010) Mineralization of 2,6-dimethylaniline by photoelectro-Fenton process. *Appl. Catal., A* 384(1-2):128-135.
- MDDELCC (2014) *Bilan des ventes de pesticides au Québec Année 2011*. Direction des politiques agricoles et des pesticides, Québec. 71 p
- Meco G, Bonifati V, Vanacore N & Fabrizio E (1994) Parkinsonism after chronic exposure to the fungicide maneb (manganese ethylene-bis-dithiocarbamate). *Scand. J. Work Environ. Health*:301-305.
- Millard CB & Broomfield CA (1995) Anticholinesterases: Medical Applications of Neurochemical Principles. *J. Neurochem.* 64(5):1909-1918.
- Miranda-Contreras L, Gómez-Pérez R, Rojas G, Cruz I, Berrueta L, Salmen S, Colmenares M, Barreto A, Balza A, Zavala A, Morales Y, Molina Y, Valeri L, Contreras CA & Osuna JA (2013) Occupational exposure to organophosphate and carbamate pesticides affects sperm chromatin integrity and reproductive hormone levels among venezuelan farm workers. *J. Occup. Health* 55(3):195-203.
- Morasch B (2013) Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer. *Environ. Pollut.* 173(0):133-137.
- Mrema EJ, Rubino FM, Brambilla G, Moretto A, Tsatsakis AM & Colosio C (2013) Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology* 307(0):74-88.
- Multigner L, Ndong JR, Giusti A, Romana M, Delacroix-Maillard H, Cordier S, Jégou B, Thome JP & Blanchet P (2010) Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *J. Clin. Oncol.* 28(21):3457-3462.
- Neuman-Lee LA & Janzen FJ (2011) Atrazine Exposure Impacts Behavior and Survivorship of Neonatal Turtles. *Herpetologica* 67(1):23-31.
- Nidheesh PV & Gandhimathi R (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299:1-15.

- Novak SM, Banton O & Schiavon M (2003) Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *J. Hydrol.* 270(3–4):295-308.
- Noworyta K & Augustynski J (2004) Spectral Photoresponses of Carbon-Doped TiO₂ Film Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7(6):E31-E33.
- Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, Asai K, Mitsui T & Matsumura M (2004) Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General* 265(1):115-121.
- Ojani R, Raouf J-B & Zarei E (2012) Electrochemical Monitoring of Photoelectrocatalytic Degradation of 3,4-Dichlorophenol Using TiO₂ Thin Film Modified Graphite Electrode. *J. Chin. Chem. Soc.* 59(7):917-922.
- Oliva A, Spira A & Multigner L (2001) Contribution of environmental factors to the risk of male infertility. *Hum. Reprod.* 16(8):1768-1776.
- Oller I, Gernjak W, Maldonado MI, Pérez-Estrada LA, Sánchez-Pérez JA & Malato S (2006) Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard. Mater.* 138(3):507-517.
- Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM & Ovelleiro JL (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71(1):97-106.
- Otero R, Esquivel D, Ulibarri MA, Romero-Salguero FJ, Van Der Voort P & Fernández JM (2014) Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides. *Chem. Eng. J.* 251(0):92-101.
- Oturan MA (2000) An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.* 30(4):475-482.
- Oturan MA & Aaron J-J (2014) Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44(23):2577-2641.
- Oturan N, Brillas E & Oturan M (2012) Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ. Chem. Lett.* 10(2):165-170.

- Oturan N, Sirés I, Oturan MA & Brillas E (2009) Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review. *J. Environ. Eng. Manage* 19(5):235-255.
- Özcan A, Şahin Y, Koparal AS & Oturan MA (2008) Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 153(1–2):718-727.
- Panizza M & Cerisola G (2009) Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109(12):6541-6569.
- Parrón T, Requena M, Hernández AF & Alarcón R (2011) Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 256(3):379-385.
- Peyton GR & Glaze WH (1988) Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environ. Sci. Technol.* 22(7):761-767.
- Pignatello JJ (1992) Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26(5):944-951.
- Pignatello JJ, Liu D & Huston P (1999) Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.* 33(11):1832-1839.
- Pignatello JJ & Sun Y (1995) Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Res.* 29(8):1837-1844.
- Pimentel D (2009) Pesticides and Pest Control. *Integrated Pest Management: Innovation-Development Process*, Peshin R & Dhawan A (Édit.) Springer Netherlands, Netherlands Vol 1. p 83-87.
- Pipi ARF, De Andrade AR, Brillas E & Sirés I (2014) Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. *Sep. Purif. Technol.* 132(0):674-683.
- Plantard G, Janin T, Goetz V & Brosillon S (2012) Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 115–116(0):38-44.
- Potter TL, Mohamed MA & Ali H (2006) Solid-Phase Extraction Combined with High-Performance Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionization–Mass Spectrometry Analysis of Pesticides in Water: Method Performance and Application in a Reconnaissance Survey of Residues in Drinking Water in Greater Cairo, Egypt. *J. Agric. Food Chem.* 55(2):204-210.

- Powles S & Matthews J (1992) Multiple Herbicide Resistance in Annual Ryegrass (*Lolium rigidum*): A Driving Force for the Adoption of Integrated Weed Management. *Resistance '91: Achievements and Developments in Combating Pesticide Resistance*, Denholm I, Devonshire A & Hollomon D (Édit.) Springer Netherlands, Netherlands Vol 1. p 75-87.
- Pozza A, Ferrantelli P, Merli C & Petrucci E (2005) Oxidation efficiency in the electro-Fenton process. *J. Appl. Electrochem.* 35(4):391-398.
- Prado J & Esplugas S (1999) Comparison of Different Advanced Oxidation Processes Involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone: Science & Engineering* 21(1):39-52.
- Pratap K & Lemley AT (1998) Fenton Electrochemical Treatment of Aqueous Atrazine and Metolachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46(8):3285-3291.
- Purdue MP, Hoppin JA, Blair A, Dosemeci M & Alavanja MCR (2007) Occupational exposure to organochlorine insecticides and cancer incidence in the Agricultural Health Study. *Int. J. Cancer* 120(3):642-649.
- Qiang Z, Chang J-H & Huang C-P (2002) Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 36(1):85-94.
- Qiang Z, Chang J-H & Huang C-P (2003) Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. *Water Res.* 37(6):1308-1319.
- Rabaaoui N, Saad MEK, Moussaoui Y, Allagui MS, Bedoui A & Elaloui E (2013) Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *J. Hazard. Mater.* 250–251(0):447-453.
- Rajeswari R & Kanmani S (2010) Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. *Desalination and Water Treatment* 19(1-3):301-306.
- Ramwell CT, Heather AIJ & Shepherd AJ (2004) Herbicide loss following application to a railway. *Pest Manage. Sci.* 60(6):556-564.
- Reilly TJ, Smalling KL, Orlando JL & Kuivila KM (2012) Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* 89(3):228-234.
- Richard S, Moslemi S, Sipahutar H, Benachour N & Seralini G-E (2005) Differential effects of glyphosate and roundup on human placental cells and aromatase. *Environ. Health Perspect.* 10.1289/ehp.7728:716-720.

- Rinsky JL, Hopenhayn C, Golla V, Browning S & Bush HM (2012a) Atrazine Exposure in Public Drinking Water and Preterm Birth. *Public Health Rep.* 127(1):72-80.
- Rinsky JL, Hopenhayn C, Golla V, Browning S & Bush HM (2012b) Atrazine exposure in public drinking water and preterm birth. *Public health reports* 127(1):72.
- Rizzo L, Della Sala A, Fiorentino A & Li Puma G (2014) Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp – TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant Escherichia coli strain. *Water Res.* 53(0):145-152.
- Romitti PA, Herring AM, Dennis LK & Wong-Gibbons DL (2007) Meta-Analysis: Pesticides and Orofacial Clefts. *Cleft Palate Craniofac. J.* 44(4):358-365.
- Ruiz-Toledo J, Castro R, Rivero-Pérez N, Bello-Mendoza R & Sánchez D (2014) Occurrence of Glyphosate in Water Bodies Derived from Intensive Agriculture in a Tropical Region of Southern Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 93(3):289-293.
- Rusiecki JA, Baccarelli A, Bollati V, Tarantini L, Moore LE & Bonfeld-Jorgensen EC (2008) Global DNA hypomethylation is associated with high serum-persistent organic pollutants in Greenlandic Inuit. *Environ. Health Perspect.* 116(11):1547-1552.
- Sabin GP, Prestes OD, Adaime MB & Zanella R (2009) Multiresidue determination of pesticides in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry after solid-phase extraction. *J. Braz. Chem. Soc.* 20:918-925.
- Saitúa H, Giannini F & Padilla AP (2012) Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. *J. Hazard. Mater.* 227–228(0):204-210.
- Sakkas VA, Arabatzis IM, Konstantinou IK, Dimou AD, Albanis TA & Falaras P (2004) Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 49(3):195-205.
- Salazar R & Ureta-Zañartu MS (2012) Mineralization of Triadimefon Fungicide in Water by Electro-Fenton and Photo Electro-Fenton. *Water, Air, Soil Pollut.* 223(7):4199-4207.
- Samanic C, Rusiecki J, Dosemeci M, Hou L, Hoppin JA, Sandler DP, Lubin J, Blair A & Alavanja MCR (2006) Cancer incidence among pesticide applicators exposed to dicamba in the agricultural health study. *Environ. Health Perspect.* 114(10):1521-1526.

- Samet Y, Agengui L & Abdelhédi R (2010) Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 650(1):152-158.
- Sanchís J, Kantiani L, Llorca M, Rubio F, Ginebreda A, Fraile J, Garrido T & Farré M (2012) Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 402(7):2335-2345.
- Schlotman KE (2014) An Epigenetic Look at Atrazine Toxicity: An Analysis of MicroRNA-126 Expression in Developing Zebrafish Exposed to the Herbicide Atrazine. *J. Purdue. Under. Res* 4(1):8.
- Schweinsberg F, Abke W, Rieth K, Rohmann U & Zullei-Seibert N (1999) Herbicide use on railway tracks for safety reasons in Germany? *Toxicol. Lett.* 107(1–3):201-205.
- Scribner EA, Battaglin WA, Gilliom RJ & Meyer MT (2007) Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground-and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001-06. (US Geological Survey).
- Seck EI, Doña-Rodríguez JM, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz OM, Araña J & Pérez-Peña J (2012) Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Appl. Catal. B-Environ.* 125(0):28-34.
- Segura PA, MacLeod SL, Lemoine P, Sauvé S & Gagnon C (2011) Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere* 84(8):1085-1094.
- Shaw GM, Wasserman CR, O'Malley CD, Nelson V & Jackson RJ (1999) Maternal Pesticide Exposure from Multiple Sources and Selected Congenital Anomalies. *Epidemiology* 10(1):60-66.
- Sievers M (2011) Advanced Oxidation Processes. *Treatise on Water Science*, Wilderer P (Édit.) Elsevier, Oxford Vol 4. p 377-408.
- Silva M, dos Santos Batista A, Borrelly S, Silva V & Teixeira A (2014) Photolysis of atrazine in aqueous solution: role of process variables and reactive oxygen species. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21(21):12135-12142.
- Singh N (2009) Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 168(1):233-237.

- Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM & Brillas E (2007) Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere* 66(9):1660-1669.
- Sirés I, Brillas E, Cerisola G & Panizza M (2008) Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *J. Electroanal. Chem.* 613(2):151-159.
- Sirés I, Brillas E, Oturan M, Rodrigo M & Panizza M (2014) Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21(14):8336-8367.
- Skoumal M, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM & Brillas E (2008) Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 71(9):1718-1729.
- SOeS (2013) *Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013*. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, France), <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/> (Consulté le 15 decembre 2015)
- Solomon KR, Baker DB, Richards RP, Dixon KR, Klaine SJ, La Point TW, Kendall RJ, Weisskopf CP, Giddings JM, Giesy JP, Hall LW & Williams WM (1996) Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(1):31-76.
- Song C, Kanthasamy A, Jin H, Anantharam V & Kanthasamy AG (2011) Paraquat induces epigenetic changes by promoting histone acetylation in cell culture models of dopaminergic degeneration. *Neurotoxicology* 32(5):586-595.
- Souza DRd, Trovó AG, Antoniosi Filho NR, Silva MAA & Machado AEH (2013) Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: evaluation of kinetic parameters and toxicity. *J. Braz. Chem. Soc.* 24:1451-1460.
- Steenland K, Mora AM, Barr DB, Juncos J, Roman N & Wesseling C (2014) Organochlorine chemicals and neurodegeneration among elderly subjects in Costa Rica. *Environ. Res.* 134:205-209.
- Struger J, Grabuski J, Cagampan S, Sverko E & Marvin C (2016) Occurrence and Distribution of Carbamate Pesticides and Metalaxyl in Southern Ontario Surface Waters 2007–2010. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 10.1007/s00128-015-1719-x:1-9.

- Struger J, Thompson D, Staznik B, Martin P, McDaniel T & Marvin C (2008) Occurrence of Glyphosate in Surface Waters of Southern Ontario. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80(4):378-384.
- Tang J-X, Hoagland DK & Siegfried DB (1997) Differential Toxicity of Atrazine to Selected Freshwater Algae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59(4):631-637.
- Tang WZ & Huang CP (1996) 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. *Environ. Technol.* 17(12):1371-1378.
- Teófilo RF, Reis EL, Reis C, Silva GAd, Paiva JF & Kubota LT (2008) Glyphosate Determination in Soil, Water and Vegetables Using DPV Optimized by Response Surface Methodology. *Portugaliae Electrochimica Acta* 26:325-337.
- Texier I, Giannotti C, Malato S, Richter C & Delaire J (1999) Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catal. Today* 54(2-3):297-307.
- Tirello P, Pozzebon A & Duso C (2012) Resistance to chlorpyrifos in the predatory mite *Kampimodromus aberrans*. *Exp. Appl. Acarol.* 56(1):1-8.
- US EPA (2006) *Decision Documents for Atrazine*
 USEPA EPA-HQ-OPP-2003-0367. US Gov, Washington, DC),
<http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/atrazine/>
- Van der Bruggen B, Schaep J, Maes W, Wilms D & Vandecasteele C (1998) Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination* 117(1-3):139-147.
- Van Stempvoort DR, Roy JW, Brown SJ & Bickerton G (2014) Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere* 95(0):455-463.
- Ventura A, Jacquet G, Bermond A & Camel V (2002) Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Water Res.* 36(14):3517-3522.
- Vesilind P (1996) Introduction to Environment Engineering. *Boston: PWS Publ. Company*:468.
- Vidal-Dorsch DE, Bay SM, Maruya K, Snyder SA, Trenholm RA & Vanderford BJ (2012) Contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents and marine receiving water. *Environ. Toxicol. Chem.* 31(12):2674-2682.

- von Gunten U (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37(7):1443-1467.
- von Gunten U & Hoigne J (1994) Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28(7):1234-1242.
- Waddell B, Zahm S, Baris D, Weisenburger D, Holmes F, Burmeister L, Cantor K & Blair A (2001) Agricultural use of organophosphate pesticides and the risk of non-Hodgkin's lymphoma among male farmers (United States). *Cancer Causes Control* 12(6):509-517.
- Wang aX, Zhou a S, Ding X, Zhu G & Guo J (2010) Effect of triazophos, fipronil and their mixture on miRNA expression in adult zebrafish. *J. Environ. Sci. Health. B* 45(7):648-657.
- Wang N, Li X, Wang Y, Quan X & Chen G (2009) Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Eng. J.* 146(1):30-35.
- Wanigasuriya KP, Peiris-John RJ, Wickremasinghe R & Hittarage A (2007) Chronic renal failure in North Central Province of Sri Lanka: an environmentally induced disease. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 101(10):1013-1017.
- Weichenthal S, Moase C & Chan P (2012) A review of pesticide exposure and cancer incidence in the agricultural health study cohort. *Ciência & Saúde Coletiva* 17:255-270.
- Whorton D, Krauss R, Marshall S & Milby T (1977) INFERTILITY IN MALE PESTICIDE WORKERS. *The Lancet* 310(8051):1259-1261.
- Williams WM, Giddings J, Purdy J, Solomon K & Giesy J (2014) Exposures of Aquatic Organisms to the Organophosphorus Insecticide, Chlorpyrifos Resulting from Use in the United States. *Ecological Risk Assessment for Chlorpyrifos in Terrestrial and Aquatic Systems in the United States*, (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Giesy JP & Solomon KR (Édit.) Springer International Publishing, New York, USA Vol 231. p 77-117.
- Wolf A, Bergmann A, Wilken R-D, Gao X, Bi Y, Chen H & Schüth C (2013) Occurrence and distribution of organic trace substances in waters from the Three Gorges Reservoir, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20(10):7124-7139.

- Wong CC & Chu W (2003) The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* 50(8):981-987.
- Woudneh MB, Ou Z, Sekela M, Tuominen T & Gledhill M (2009) Pesticide Multiresidues in Waters of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. Part II. Groundwater *J. Environ. Qual.* 38(3):948-954.
- XU W-l & WANG Y-q (2001) Photoelectrochemical Degradation of Pentachlorophenol on TiO₂ Film Electrode. *Chinese. J. Process. Eng* 1(1):45-49.
- Yang S & Gao L (2004) New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light. *J. Am. Ceram. Soc.* 87(9):1803-1805.
- Yatmaz HC & Uzman Y (2009) Degradation of pesticide monochrotophos from aqueous solutions by electrochemical methods. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4:614-626.
- Yola ML, Eren T & Atar N (2014) A novel efficient photocatalyst based on TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.* 250(0):288-294.
- Yu L, Achari G & Langford CH (2013) LED-Based Photocatalytic Treatment of Pesticides and Chlorophenols. *J. Environ. Eng.* 139(9):1146–1151.
- Zapata A, Velegraki T, Sánchez-Pérez JA, Mantzavinos D, Maldonado MI & Malato S (2009) Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Appl. Catal. B-Environ.* 88(3–4):448-454.
- Zaviska F, Drogui P, Blais J-F, Mercier G & Lafrance P (2011) Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *J. Hazard. Mater.* 185(2–3):1499-1507.
- 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. *Rev. Sci. Eau/J. Water Sci.* 22(4):535-564.
- Zhang H, Chen G & Bahnemann DW (2009) Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.* 19(29):5089-5121.

- Zhang H, Fei C, Zhang D & Tang F (2007) Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 145(1–2):227-232.
- Zhang H, Zhang D & Zhou J (2006) Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 135(1–3):106-111.
- Zuo Y & Hoigne J (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.* 26(5):1014-1022.

CHAPITRE 3

DEGRADATION OF ATRAZINE IN AQUEOUS SOLUTION WITH ELECTROPHOTOCATALYTIC PROCESS USING TiO_{2-x} PHOTOANODE

Le chapitre 3 a pour but d'évaluer l'efficacité du procédé photo-électrocatalyse (PEC) pour la dégradation de l'atrazine sous lumière UV. Pour cette étude, les photoanodes TiO_2 pure et TiO_{2-x} (avec lacunes en oxygène) préparées par la technique de déposition par pulvérisation laser magnétron à haute fréquence ont été utilisées. Les résultats obtenus montrent que la présence de lacunes d'oxygène réduit l'énergie d'activation du TiO_{2-x} . De ce fait, la dégradation de l'atrazine (ATZ) est optimale avec la photoanode TiO_{2-x} par rapport à TiO_2 . Par la suite, les paramètres opératoires (pH de la solution, concentration du polluant, etc.) pouvant affectés l'efficacité du procédé PEC ont été évalués et discutés dans ce chapitre. De même, le suivi des sous-produits a permis de proposer un mécanisme de dégradation de l'atrazine sous lumière UV.

Le chapitre 3 est constitué de l'article suivant :

Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Delegan, N., El Khakani, M.A., Robert, D. and Lafrance, P. (2016) Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO_{2-x} photoanode. Chemosphere 157, 79-88.

3 DEGRADATION OF ATRAZINE IN AQUEOUS SOLUTION WITH ELECTROPHOTOCATALYTIC PROCESS USING TiO_{2-x} PHOTOANODE

3.1 Abstract

The present study investigates the efficiency of a sustainable treatment technology, the electrophotocatalytic (EPC) process using innovative photoanode TiO_{2-x} prepared by a magnetron sputter deposition process to remove the herbicide atrazine (ATZ) from water. The coexistence of anatase and rutile were identified by X-ray diffraction (XRD) and the presence of oxygen vacancies reduce the value of the observed bandgap to 3.0 eV compared to the typical 3.2 eV TiO₂, this reduction is concomitant with a partial phase transition which is probably responsible for the increase in photoactivity. The experimental results with an initial concentration of ATZ (100 µg L⁻¹) show that more than 99% of ATZ oxidation was obtained after 30 min of treatment and first order reaction kinetic constant was about 0.146 min⁻¹. This good efficiency indicates that EPC process is an efficient, simple and green technique for degradation of pesticides such as ATZ in water. The analysis with liquid chromatography technique permits to identify, quantify and observe the evolution of ATZ by-products, which are generated by dechlorination, dealkylation and alkylic-oxidation mechanisms.

Finally, the possible pathways of ATZ degradation by hydroxyl radicals were proposed.

3.2 Keywords

Atrazine; electro-photocatalytic oxidation; TiO_{2-x} photoanode; bandgap; by-products.

3.3 Introduction

Pesticides represent an effective solution to reduce insect-borne disease and undesirable weeds which affect food production. Amongst pesticides, the triazines family of herbicides such as atrazine (ATZ) has received much attention for many years. Atrazine's mode of action consists of inhibiting the photosynthesis of plants, through the prevention of electron transfer in the photosystem which in turn reduces the fixation of CO_2 by plants (Shimabukuro et al., 1971). ATZ is one of the most common pesticide contaminants found in surface and groundwater (Solomon et al., 1996) and the aqueous photolysis (half-life) of this herbicide under natural light is around 250 days (Dewey, 1986). Moreover, ATZ is a potential endocrine disrupting compound that induces complete feminization of amphibians such as *Xenopus laevis* (Hayes et al., 2010) and presents a risk to human health (MacLennan et al., 2003). Attempts removal of ATZ from water, using the conventional water treatment processes were applied such as adsorption (Cao and Harris, 2010), nanofiltration

membranes (Ahmad et al., 2008) and ozonation (Hapeman-Somich et al., 1992), but these proved inefficient. In recent years, more attention has been oriented to advanced oxidation processes (AOPs) such as UV/H₂O₂ (De Laat et al., 1997), H₂O₂/Fe²⁺ (Barreiro et al., 2007), and photocatalytic processes (Parra et al., 2004). The efficiencies of these AOPs were generally high, but the chemical reagent consumption and the complex applicability were inconvenient. Therefore, there is a need to develop new AOPs approaches in order to enhance pesticides degradation while minimizing the impact of the treatments on the environment. This work investigates the possibility of using the electrophotocatalytic process (EPC) to remedy the aforementioned situation. EPC processes are clean and require little to no reagents. The nature and proprieties of nanostructured photoanode are very important because a series of oxidation and reduction reactions take place at the surface. These reactions are possible due to the favourable placement of the semiconductor's conduction band (CB) energy (in the case of reduction potential) and valence band (VB) energy (for oxidation potential). This is mainly why titanium dioxide (TiO₂) is commonly used in the EPC processes. However, it shows many other advantages such as good chemical and thermal stability, environmental friendliness, low cost, and high photoactivity. In the EPC process, when the surface of photoanode (TiO₂) is irradiated by UV light, there is generation of electron - hole pairs (e_{CB}^- / h_{VB}^+) by the promotion of an electron from the valence band (VB) to the conduction band (CB). The oxidation of water molecules or hydroxides ions (OH⁻) is done via reaction with hole "h⁺" in the valence band, this generates hydroxyls

radicals (HO^*) (Yang et al., 2009) which are a powerful oxidizing agent (+2.80V) to destroy recalcitrant, anthropogenic, toxic organic pollutants and emerging micropollutants in water (Sievers, 2011). At the same time, the applied external potential retards the recombination of the electron - hole pairs ($e_{\text{CB}}^- / h_{\text{VB}}^+$), increases the lifetimes of holes for the production of hydroxyls radicals (Daghrir et al., 2013a). Additionally, the holes have opportunities to participate to the degradation by oxidation of organic compounds at the surface of photoanode. Parallel to the oxidation reactions at the photoanode, during the EPC process, it is possible to generate the oxidant agents such as H_2O_2 by electrochemically cathodic reduction of dissolved oxygen, which produce the hydroxyl radical in solution under UV light irradiation. The combination of electrochemical oxidation, photolysis, and photocatalytic process under UV light with their corresponding advantages justified our choice to using the EPC process to degrade ATZ in water.

The aim of this study is to demonstrate the performance of EPC process to degrade ATZ and its by-products using low-cost photoanodes which havenot been doped with transition metals or anionic compounds. The specific objectives of the present work are the followings: (1) to characterize the properties of photoanodes, (2) to evaluate the residual H_2O_2 concentration in reactor under UV light irradiation , (3) to evaluate the effect of operating parameters such as the nature of photoanode, current intensity, initial concentration of ATZ, values of initial pH, (4) to identify the structure of ATZ by-products produced during the

treatment and (5) propose a mechanism of degradation pathways for ATZ undergoing EPC process.

3.4 Materials and methods

3.4.1 Preparation and characterization of TiO₂ and TiO_{2-x} photoanodes

The TiO₂ and TiO_{2-x} films were sputter-deposited from a TiO₂ target (7.62 cm diameter, 99.995% purity) by a radio frequency (13.56 MHz) magnetron sputtering process at a constant power density of 7.7 W cm⁻². The sputter-deposition chamber was first cryo-pumped to a base pressure of 2.67 × 10⁻⁷Pa, then filled with highly pure (99.999%) argon and oxygen gases. The gas flow rates were monitored to keep a constant deposition pressure of 0.2 Pa in the chamber during the sputter-deposition process. In the case of TiO_{2-x} films, only Ar sputtering gas (without O₂) was introduced into the chamber yielding sub-stoichiometric oxides. In other words, TiO₂ films were prepared with background O₂ gas present in the deposition chamber, counter-acting the preferential sputtering phenomenon; while the sub-stoichiometric oxide TiO_{2-x} was deposited in pure Ar environment, yielding a considerable amount of O deficiencies. The TiO₂ and TiO_{2-x} films were in turn deposited onto different substrates, including: (i) quartz and (ii) deployed Ti grids (10cm x 11cm), at a deposition substrate temperature of 470°C. More experimental details on the sputter-deposition can be found elsewhere (Delegan et al., 2014). The morphology and thickness of the films were characterized by means of a Jeol JSM-6300F scanning electron microscope (SEM). The atomic composition and chemical bonding states of the

films were systematically investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra were collected by using the ESCALAB 220i-XL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK) equipped with a standard “twin anode” X-ray source with Al $K\alpha$ anode (exciting photon energy 1486.6 eV). The crystalline structure of the films was characterized using an X-Pert Pro (*Panalytical Inc.*) X-ray diffractometer (XRD) employing a $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) radiation. The optical properties of the TiO_2 films deposited onto transparent quartz substrates were systematically characterized by measuring their UV-Vis spectra (using an Agilent/Varian Cary 5000 system). The analysis of the UV-Vis absorption spectra permitted to extract the bandgap (E_g) values of the films. The TiO_2 films deposited onto the deployed titanium-grids were used as photoanodes for the electrophotocatalytic (EPC) degradation of the studied compound ATZ.

3.4.2 Chemicals

ATZ and its four primary degradation products ATZ-OH, DEA, DIA, and DEDIA (see list of abbreviations for the identification of the compounds) were purchased from Sigma Aldrich in the highest purity (99.9%). ATZ stock solution with a concentration of 10 mg L^{-1} (corresponding $\approx 0.05\text{ mM}$) was prepared in 1000 mL distilled water (conductivity $\approx 0.88\ \mu\text{s cm}^{-1}$) each week. Dissolution of atrazine was carried out in the dark at 250 rpm by using isotemp ceramic 7×7 magnetic stirrers from Fisher scientific and room temperature (23°C) during two days to ensure complete dissolution. The stock solution was stored at 4°C until use.

Synthetic solution of ATZ was made by diluting the atrazine stock solution in distilled water and stirring time of 15 min was fixed to ensure homogenization of solution before each test. To increase the electrical conductivity a 0.03 M (5g L^{-1}) solution of sodium sulfate salt (Na_2SO_4) was added. The pH of the solution was adjusted to desired level by using sulfuric acid (0.1M) or sodium hydroxide (0.1M) supplied by Fisher Scientific (Quebec, QC, Canada). The pH was determined using a pH-meter (Fisher Accumet model Excel XL 25) equipped with a pH, conductivity and temperature probe.

3.4.3 Electrophotocatalytic reactor

The capacity of the electrophotocatalytic cell used was 1000 mL and was made of Plexiglas material with a dimension of 10 cm (width) x 12.5 cm (length) x 15.5 cm (height). The cell reactor was perforated at 5 cm from the bottom and top to allow the recirculation of water through the cell. Mixing in the cell was carried out by recirculating water through the cell in the continuous mode by means of a peristaltic pump operated at a constant speed of 170 mL min^{-1} (Fig.SM1). The EPC reactor was comprised of two electrodes consisted of TiO_2 coated Ti deployed grid photoanode (11 cm height x 10 cm width) having the effective area of 90 cm^2 and graphite carbon plates as cathode (11 cm height x 10 cm width) having a surface area of 110 cm^2 . The anode and cathode were placed in parallel, fixed vertically at 2 cm from the bottom of the cell and the distance between electrodes was 0.5 cm. The anode and cathode were connected respectively to the positive and negative outlets of a DC power generator. The electrical current was applied to the electrodes using a digital DC model DCS40-

75E (Sorensen DCS series, San Diego, USA) with a maximum current rating of 75 A, open circuit potential of 40 V. The UV light source was a low pressure mercury lamp (3SC9 pen-ray lamp, 254 nm) with the light intensity of 5.4 mW cm⁻² which was measured with a photometer (Model PS-3, 99-0057-01, UVp Company, USA). The UV lamp was installed vertically inside the reactor and recirculation of water decreased the heating effect of the lamp.

3.4.4 Experimental procedure

The first set of preliminary experiments were conducted to compare the removal efficiencies of ATZ using direct photolysis (DP), electrooxidation process (EO), photocatalytic process (PC) and electrophotocatalytic process (EPC). In DP process, the reactor did not contain electrodes and ATZ solution was exposed only to UV irradiation. In EO process the electrodes were connected to DC power supply and reactor did not contain the UV lamp. The PC process combined UV irradiation lamp with electrodes, which were not connected to the power supply. The EPC process combined in the cell, UV lamp and electrodes connected to the power supply. In these preliminary assays the initial ATZ concentration of 100 µg L⁻¹ (corresponding ≈ 0.5 µM) at pH 6.0 was used and when necessary, the applicable current density was 2 mA cm⁻². A second set of experiments consisted to test successively different operating parameters of the EPC process such as the photoanode stoichiometry (TiO₂ and TiO_{2-x}), current density (1 - 4 mA cm⁻²) and initial values of pH solution (4 - 10). The last sets of experiments consisted to increase the initial concentration of ATZ concentration to 5 mg L⁻¹ in order to

identify, quantify and propose a mechanism of degradation of the compound when using EPC process.

All experiments were carried out in batch mode and the reactor was rinsed several times with distilled water before each experiment. Likewise, the experiments were repeated in triplicate to verify the reproducibility of the results. During the assays the reactor was placed in a dark chamber in order to avoid interferences from the daylight. Also, 5 mL of ATZ solution was taken out at different time intervals (5 - 180 min) and then analysed with LC-MS-MS. The linear regression equation of the calibration curve ($Y = 0.0627x - 0.00042$, $R^2 = 0.9999$) allow to determine the remaining ATZ concentration and define the efficiency of the different processes studied such as EPC process.

3.4.5 Analytical methods

3.4.5.1 Measurement of residual hydrogen peroxide concentrations

The capacity of EPC reactor to generate H_2O_2 was tested under UV irradiation lamp using distilled water containing Na_2SO_4 (0.05 M) which insured a high level of the electrical conductivity. During the trials, the residual H_2O_2 concentration was measured using volumetric dosage (Sigler and Masters, 1957). The cerium ion solution ($Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$) ($5.88 \cdot 10^{-3}$ M) was used under acidic conditions (H_2SO_4 , 9 N) in the presence of three drops of ferrous ortho-phenanthroline ($Fe(o-phen)_3^{2+}$) used as an indicator. The gradual change of the solution color from red to the blue indicates that a total oxidation of hydrogen

peroxide using a cerium solution. The residual concentrations of H₂O₂ were determined with H₂O₂ calibration curve by plotting the cerium volume (mL) as a function of H₂O₂ concentration (from 0 to 2.94 10⁻³ M).

3.4.5.2 Measurement of ATZ concentration and by-products

During the experiments, residual concentration of ATZ and its by-products were evaluated and quantified via liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS-MS, ThermoTSQ Quantum Access). The chromatographic column used was the Hypersil Gold C18 (ThermoHypersil Ltd., Runcorn, UK) with a particle size of 3.0 µm and a 2.1×100 mm inner diameter. The analytes were separated using an ammonium acetate-buffered binary mobile phase and subsequently detected by positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. The concentration of each identified compound was determined using the internal standard technique. The mobile phase composition was acetonitrile and 5mM ammonium acetate at pH 6.5, using the solvent gradient 15:85 (0 min), 80:20 (8 min) and 15:85 (20 min), the flow rate was 0.25 mL min⁻¹. Calibration standard solutions (0.25 - 100 µg L⁻¹) of ATZ and four standard by-products degradation were prepared in water by serial dilution of the stock solutions. The stock solutions of ATZ and by-products were preserved in methanol and stored at 4°C until use. The recovery percentage was 85 % and the instrumental detection limits for ATZ was 0.2 µg L⁻¹, ATZ-OH, DEA and DEDIA were 0.5 µg L⁻¹, and DIA was 1 µg L⁻¹. Nitrogen was used as a sheath and auxiliary gas. Working conditions were as followed: spray voltage was 3500 V and capillary temperature was 350°C .

3.4.5.3 Measurement of inorganic ions and dissolved organic carbon (DOC)

The anion Cl^- released into treated solutions during electrolysis was determined by ion chromatography using Dionex ICS-2000 Basic Ion Chromatography System fitted with an IonPac AS18, 4 x 250 mm. The sensitivity of this detector was improved from electro-chemical suppression using an AERS 500, 4 mmself-regenerating suppressor. Measurements were made with a solution of 23 mM KOH for anion-exchange column. Ammonia nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) was analyzed according to the analytical method proposed by LACHAT Instrument (QuikChem® Method 10-107-06-2-B). DOC was measured using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan).

3.4.6 Economic aspect

The economic estimations accounted for energy consumption and chemical reagent costs at current market prices. Energy consumption E_C (kWh) can be expressed by the following expression (Eq. (3-1)) which includes current applied in reactor I (A), the cell voltage U_C (V), and treatment time t (h).

Équation 3-1
$$E_C \text{ (kWh)} = \frac{U_C \cdot I \cdot t}{1000}$$

The electric cost was estimated to be 0.06 US\$/kWh and a unit cost of electrolyte consumption (Na_2SO_4 industrial analytical grade) was 0.30 US\$ kg^{-1} .

The total cost for the EPC treatment under these conditions was evaluated per cubic meter of treated solution (US\$ m^{-3}).

3.5 Results and discussion

3.5.1 Characterization of TiO_2 and TiO_{2-x} photoanodes

The sputter-deposited TiO_2 and TiO_{2-x} films are found to exhibit a generally uniform and dense morphology with no apparent differences between the two types of films. **Fig.3-1** shows a typical cross-section SEM image of the sputter-deposited TiO_{2-x} film. The film thickness was $\sim 750\text{nm}$ and their morphology consisted of densely packed columns of $\sim 40\text{nm}$ diameter.

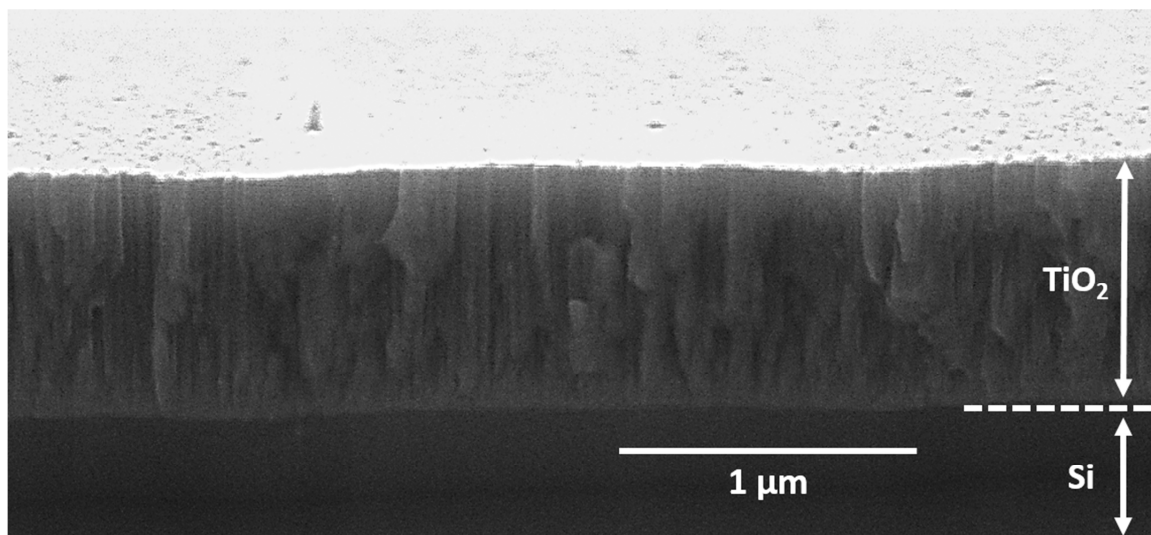


Figure 3-1. Typical cross-sectional SEM micrograph of the sputter deposited TiO_{2-x} film. The thickness of the film presented is larger than those used as to highlight the morphological features

Fig. 3-2 shows the XRD patterns of the sputter-deposited TiO_2 and TiO_{2-x} films deposited on quartz substrates. The TiO_2 films deposited in presence of oxygen in the sputtering plasma were found to crystallize in the anatase (A) phase with

its prominent characteristic (101) diffraction peak. When the films are deposited under Ar (without oxygen as the background gas), the films were found to be sub-stoichiometric (as determined via XPS). Their crystalline structure undergoes a partial transition into the dense rutile phase. Indeed, Fig.3-2 shows the coexistence of both anatase and rutile peaks for the TiO_{2-x} films. The occurrence of the rutile phase in TiO_{2-x} is due to oxygen vacancies which result from the preferential sputtering of the TiO_2 target (Batzill et al., 2006; Brassard et al., 2007; Delegan et al., 2014).

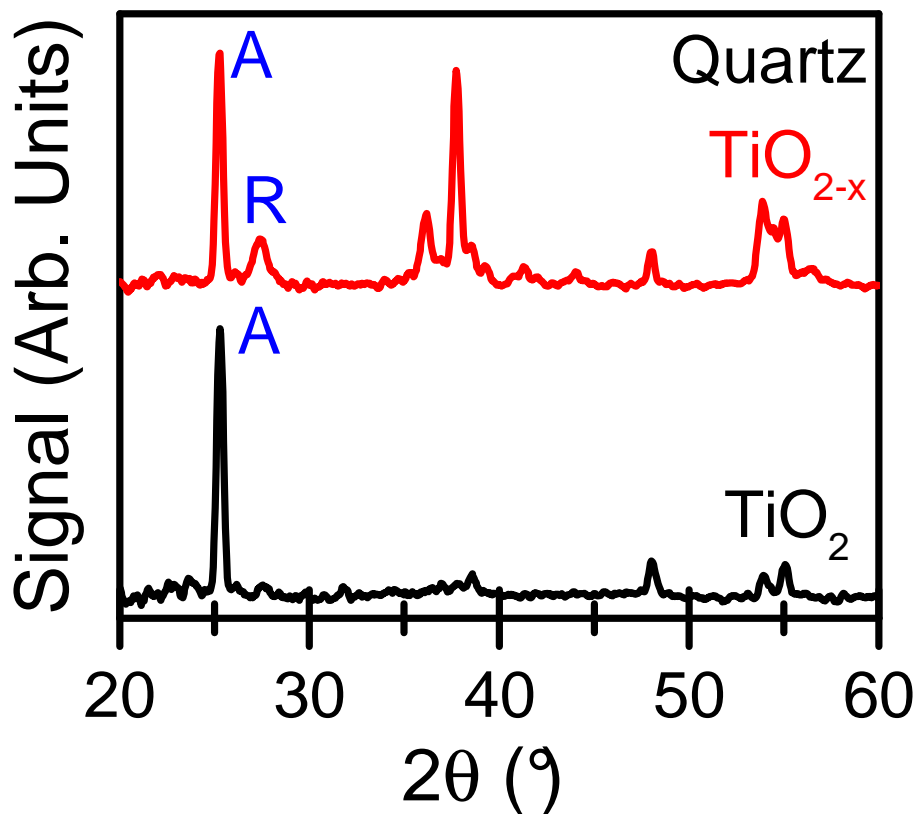


Figure 3-2 Typical XRD spectra of the sputter deposited TiO_2 and TiO_{2-x} films on quartz substrate. Anatase polymorph (A) and Rutile polymorph (R)

The coexistence of anatase and rutile phases tend to be favorable for photocatalytic type functions because of the band energy levels cascading while taking advantage of the indirect bandgap of the anatase phase (and therefore its associated longer photocharge lifetimes) (Serpone et al., 2010; Scanlon et al., 2013; Delegan et al., 2014). Fig.3-3 illustrates the high-resolution O 1s and Ti 2p core level XPS spectra acquired on TiO_{2-x} film. After a Shirley background subtraction, the spectra were deconvoluted into different components corresponding to different possible local environments. The Ti 2p core level spectrum (Fig. 3-3(b)) is deconvoluted using two distinct doublets corresponding to two oxidation states of Ti, namely the Ti(III) and Ti(IV) states centered on 457.8 eV and 459.6 eV binding energies, respectively (Zhao et al., 2008; Biesinger et al., 2011; Delegan et al., 2014; Jackman et al., 2015). These Ti-O bonds are also confirmed from the deconvolution of the O 1s core level peak (Fig. 3-3(a)), where two components associated with O bonded to Ti(IV) (in TiO_2) and to Ti(III) (in TiO_{2-x}), located at 530.8 eV and 531.3 eV binding energies, respectively. The exact stoichiometry was therefore determined by taking the ratio of the O 1s signal components to their corresponding Ti 2p signal components with respective sensitivity factors taken into account. Additionally, we note the presence of a third peak at 531.6 eV that is commonly attributed to general defective O and surface hydroxyl type groups (Zhao et al., 2008; Jackman et al., 2015). From our XPS measurements, the sub-stoichiometric films composition was determined to be $\text{TiO}_{1.9}$.

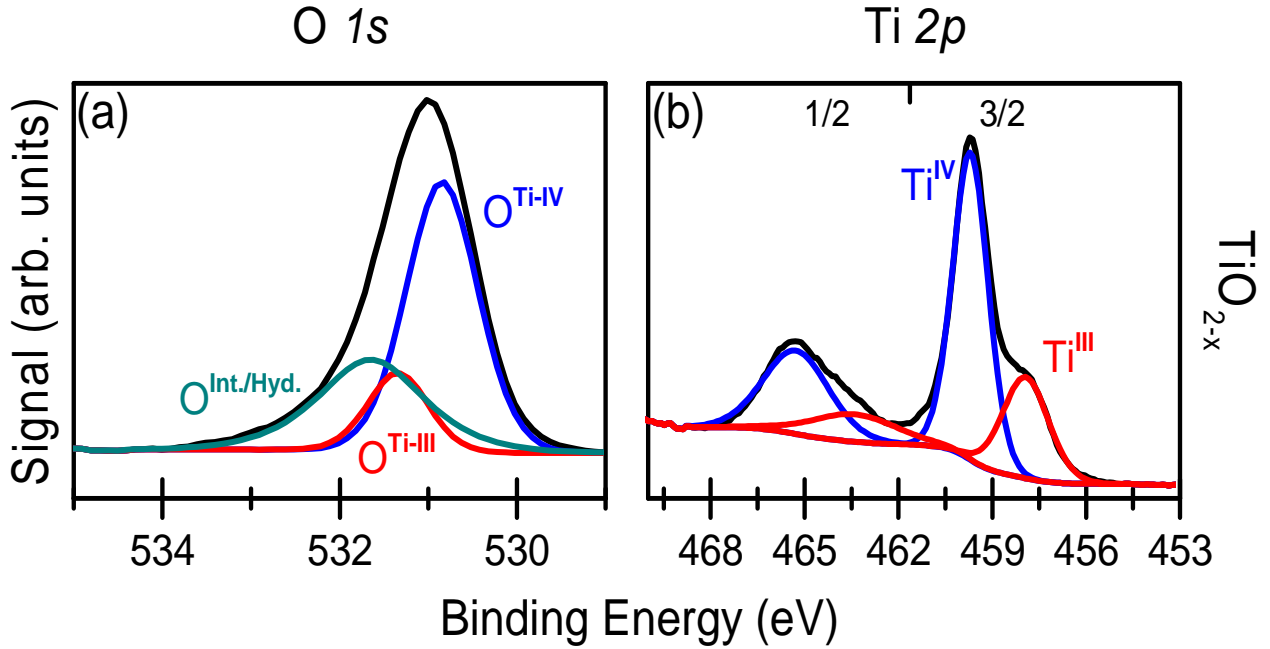


Figure 3-3 High-resolution XPS spectra of the O 1s and Ti 2p core levels of the TiO_{2-x} films

The UV-Vis transmittance spectra of the TiO_2 and TiO_{2-x} films deposited on quartz substrates are presented in Fig.3-4. A significant red-shift in the absorption band edge of the TiO_{2-x} films is observed as compared to stoichiometric TiO_2 . This red shift is due to the presence of oxygen vacancies in the films, which introduces energy levels in their band gap (E_g) (Rumaiz et al., 2009; Deegan et al., 2014), leading thereby to its effective narrowing. A practical consequence of such bandgap narrowing is the ability of TiO_{2-x} films to absorb a larger portion of the solar spectrum than their TiO_2 counterpart and an increase of conductivity. By analyzing the transmittance and reflection (not shown) spectra using the Tauc model for indirect band transitions via the extrapolation of the Tauc formula: $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}} = A(h\nu - E_g)$, where α is the absorption coefficient of the

material, E_g is its optical energy gap, A is a proportionality constant, $h\nu$ is the photon energy, and r is a power factor which equals 2 for indirect band gap semiconductors (Tauc et al., 1966); we confirmed that the respective E_g values of both TiO_2 and TiO_{2-x} are 3.2 eV and 3.0 eV (see Tauc plots shown in the inset of Fig. 3-4).

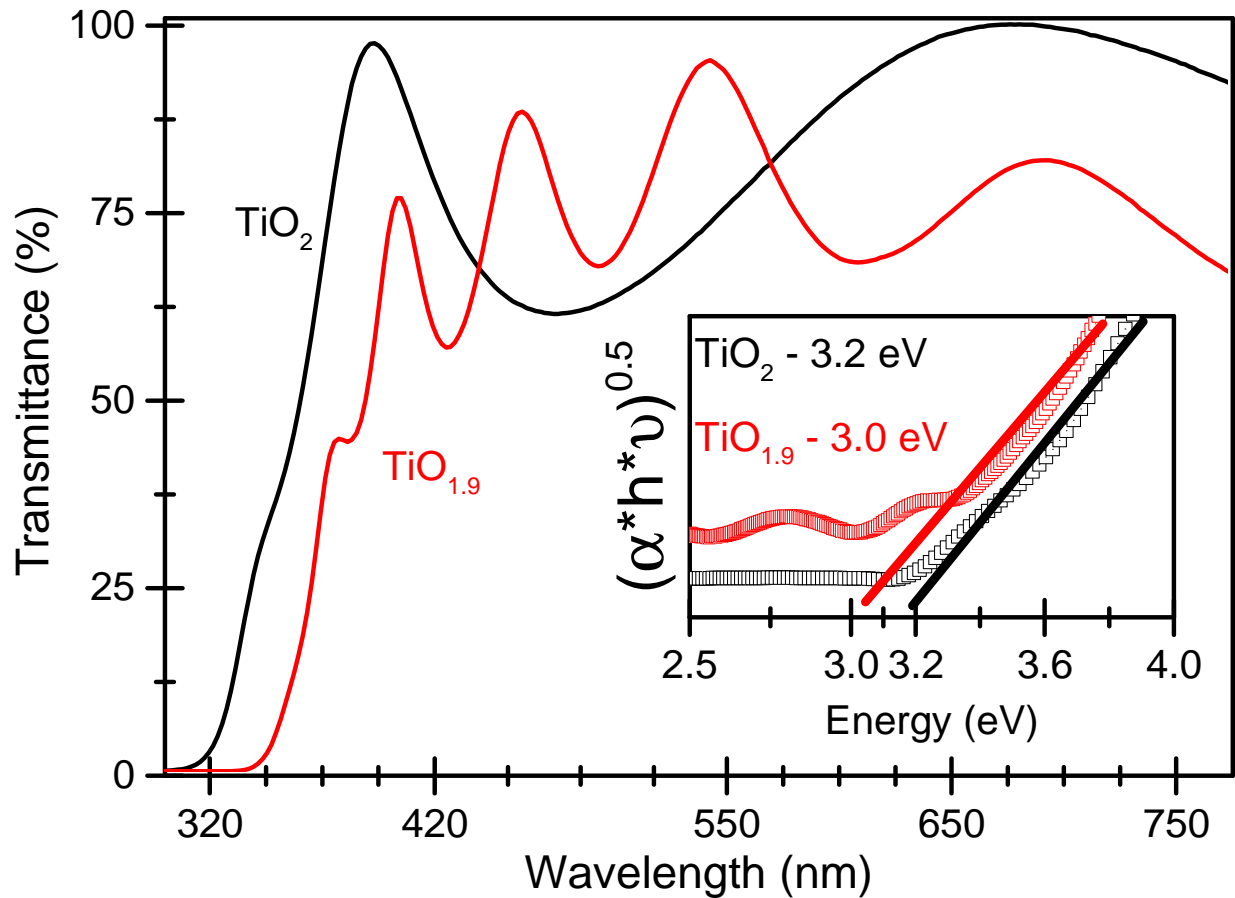


Figure 3-4. UV-Vis spectra of the sputter-deposited TiO_2 and TiO_{2-x} films, inset showing Tauc plot extrapolation of the optical band gap

3.5.2 Hydrogen peroxide production

The aim of these experiments was to evaluate the capacity of the electrolytic cell to produce H_2O_2 (without ATZ) using graphite electrode as cathode and TiO_{2-x} photoanode under UV light irradiation. Fig. 3-5 shows the changes in H_2O_2 concentration at 100 mA, 200 mA and 400 mA during 60 min of electrolysis in the presence of 0.05 M of Na_2SO_4 .

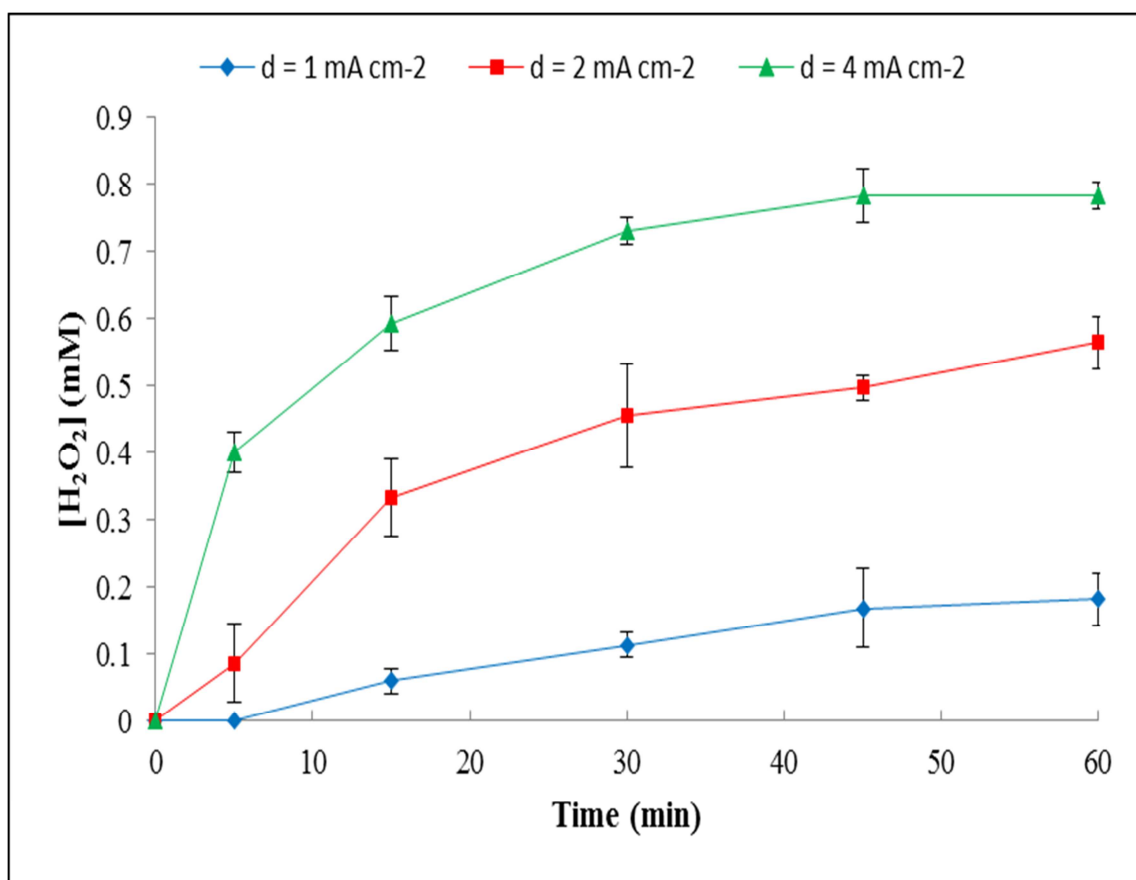
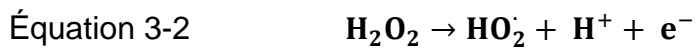


Figure 3-5 Residual production of H_2O_2 in situ under irradiation using UV light at different current density

The maximum H₂O₂ concentration (0.84 mM) was obtained with 400 mA, whereas a minimum H₂O₂ concentration (0.18 mM) was recorded when a current intensity of 100 mA was applied. This result confirmed that graphite can be used as cathode materials to produce H₂O₂. According to Xie and Li (2006) and to Komtchou et al. (2015), H₂O₂ concentration was directly proportional to the applied current. The different curve of residual H₂O₂ concentration shows the plateau corresponding to the steady-state concentration that can be explained by H₂O₂ decomposition on the anode surface via formation of the hydroperoxyl radical HO₂[•] and oxygen (Garza-Campos et al., 2014), (Eqs.(3-2) and(3-3)).



Likewise, H₂O₂ is electrogenerated in the cell and simultaneously decomposed because hydroxyl radical is generated in solution due to the decomposition of hydrogen peroxide (Eq. (3-4)) in the presence of irradiation from UV light (Shiraishi et al., 2003).



The decomposition of H₂O₂ results in homolytic scission reaction of the O–O bond in H₂O₂ molecule when UV wavelengths range from 200 to 300 nm (Oturan and Aaron, 2014). This behaviour may explain the low residual H₂O₂ concentration in our EPC reactor.

3.5.3 Preliminary experiments for the ATZ removal from water

The preliminary trials were carried out to compare the degradation efficiencies of ATZ using EO, DP, PC and EPC processes using TiO_{2-x} photoanode. Fig. 3-6 shows the changes on ATZ removal, the applicable current density was 2 mA cm^{-2} during EO and EPC processes. After 30 min of experiments, degradation was 23.7%, 60.8%, 68% and 99.2% respectively with EO, PD, PC and EPC processes.

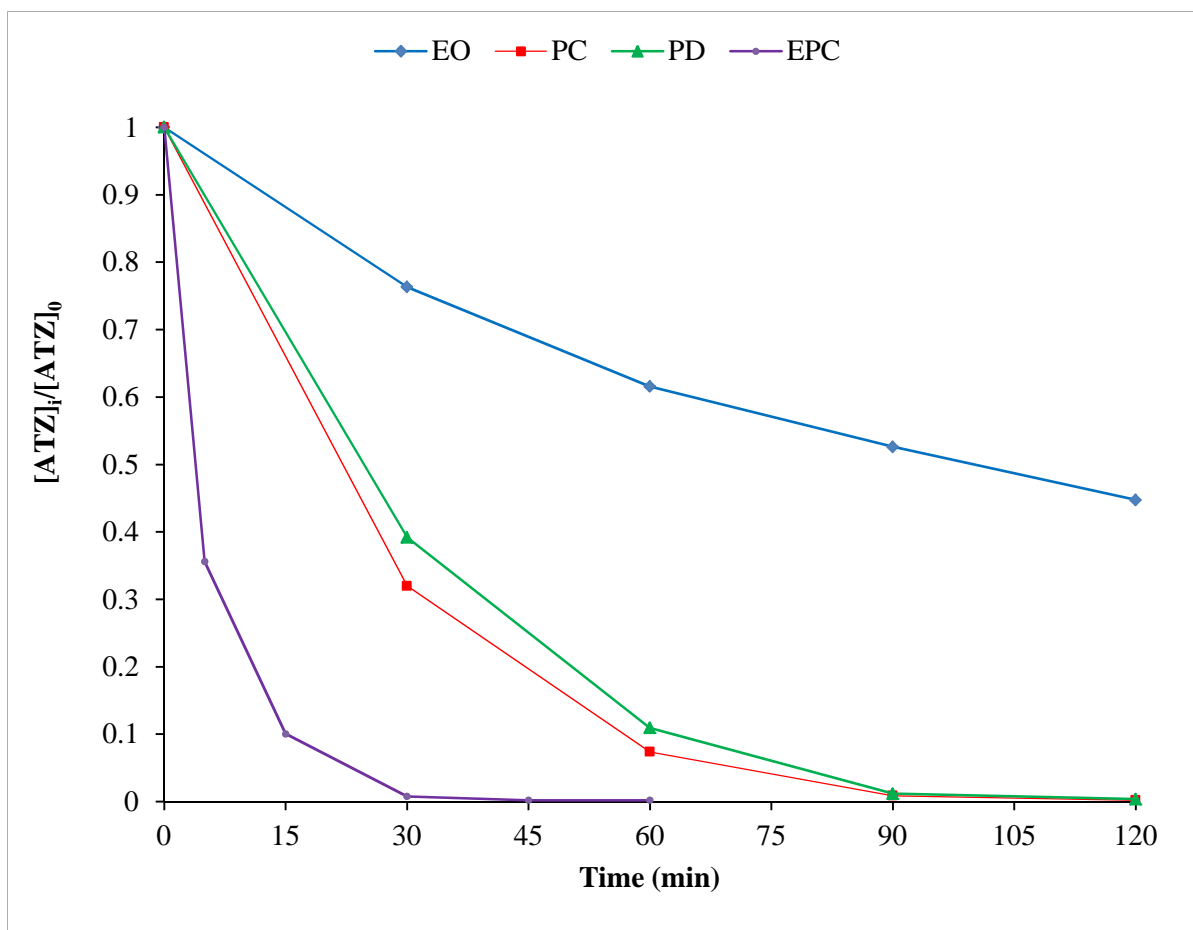


Figure 3-6. Degradation efficiencies of $[\text{ATZ}]_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ with EO, PD, PC and EPC processes

ATZ degradation by EO process result to the action of adsorbed hydroxyl radical generated by anode from the discharge of water (Eq. (3-5)), where S represents the surface sites of anode for adsorption (Panizza and Cerisola, 2009).



When the efficiency of EO process using the TiO_{2-x} anode in this study is compared to the one of the BDD anode (Oturán et al., 2012; Garza-Campos et al., 2014) or Ti/IrO_2 anode (titanium coated with iridium oxide) (Zaviska et al., 2011), we can conclude that TiO_{2-x} was not efficient for degradation of ATZ by anodic oxidation process. During the EO process, the initial pH of solution decreased from 5.7 to 5.54 after 120 min of treatment. In direct photolysis process (DP), ATZ removal rate was more than 98% after 90 min treatment and the rate constant of degradation was about 0.046 min^{-1} . This is due to the fact that atrazine absorbed UV light at 220 nm. This UV radiation causes direct cleaves of the C–Cl bonds (1.734 \AA), because it was the longest among all bonds and its bond polarity was low (Chen et al., 2009). Moreover, according to Nick et al. (1992) and to Héquet et al. (2001), the high degradation of ATZ using UV light 254 nm by direct photolysis results from dechlorination mechanism which have three steps. The first step was homolytic scission reaction of C–Cl bond, afterwards electron transfer of the two resulting radicals occurs and the third step is the reaction of carbocation with water which gives hydroxyatrazine, AOH (Eqs. (3-6 to 3- 8)).





However in this study atrazine was only dissolved in water. According to Nick et al. (1992), the reaction of heterolytic cleavage (Eq.(3-9)) can be alternative to homolytic scission (Eq.(3-6)).



During the DP process, we observed that the initial pH of solution decreased from 5.8 to 5.24, after 120 min of treatment and referring to literature, this result was similar to the one of other authors (Chen et al., 2009).

In PC process, ATZ removal efficiency was 92.6% after 60 min of treatment. This results confirms that under UV irradiation, the absorption of photons create electron-hole pairs (e_{CB}^{-} / h_{VB}^{+}) at the surface of TiO_{2-x} photoanode, but the contribution of holes in degradation was slowed because the recombination of (e_{CB}^{-} / h_{VB}^{+}) is possible and this behavior limits the efficiency of this process. Finally, in EPC process the degradation efficiency was 99.2% after 30 min and the rate constant of degradation was about 0.146 min^{-1} . This fast disappearance of ATZ can be explained by simultaneous action of electrolytic and photocatalytic processes under UV light irradiation. According to Daghrir et al. (2013b), the external potential applied reduces the recombination of (e_{CB}^{-} / h_{VB}^{+}) and this behaviour enabling the direct degradation of ATZ on the surface of TiO_{2-x} photoanode by adsorption processes. During the EPC process, the initial pH of

solution decreased from 5.8 to 4.74 after 60 min of treatment. The decrease of pH was probably due to the presence of by-products (such as cyanuric acid and chlorhydric acid) formed during the treatment of ATZ (Hessler et al., 1993). The decrease of pH can be also explained by H_2O_2 decomposition on the anode surface via formation of the hydroperoxyl radical HO_2 and oxygen (Eqs. (3-2) and (3-3)). Finally, the degradation of ATZ increased in the following ascending order: $EO < PD < PC < EPC$.

3.5.4 Photoelectrocatalytic treatment of the atrazine solution

3.5.4.1 Photoanode effects

In the EPC process, the characteristics of photoanode affect the effectiveness of the treatment. The experiments were carried out using two photoanodes (TiO_{2-x} and TiO_2), in order to compare the percentage of ATZ removal. After 30 min of treatment, 99.2% of ATZ removal was recorded using TiO_{2-x} , whereas 90.4% was obtained with TiO_2 when a current density of $2mA\ cm^{-2}$ was imposed (Table 3-1). The degradation of ATZ was fast with photoanode TiO_{2-x} because oxygen vacancy states reduce the bandgap, and the coexistence of anatase and rutile phase is known to be favorable for photo-processes. The reaction of atrazine with hydroxyl radicals can be described by an apparent first-order kinetic model (Eq. (3-10)).

Tableau 3-1 Efficiencies of ATZ removal with photoanodes after 30 min treatment

Photoanodes	Band gap (eV)	Removal ATZ (%)	k_{app} (min ⁻¹)	Half-life (min)
TiO _{2-x}	3.0	99.2	0.146	4.76
TiO ₂	3.2	90.43	0.098	7.09

Équation 3-10
$$v = \frac{d[ATZ]}{dt} = k_{abs, ATZ}[HO^*][ATZ] = k_{app}[ATZ]$$

The k_{app} was calculated according to the linear regression from the slope of a plot of $\ln(C_0/C)$, where C_0 is the initial concentration and C is the concentration of ATZ at time t (Eq. (3-11)).

Équation 3-11
$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t$$

Table 1 gives the values of k_{app} and half-life of ATZ using TiO_{2-x} and TiO₂ photoanodes. Degradation of ATZ is higher with TiO_{2-x} ($k_{app}= 0.146 \text{ min}^{-1}$) compared to that recorded ($k_{app}= 0.098 \text{ min}^{-1}$) using TiO₂.

3.5.4.2 The current density effect

The effect of current density for the EPC treatment of ATZ was evaluated. **Table 3-2** shows ATZ degradation in the reactor using current densities in the range of 1.0–4.0 mA cm⁻². The removal of ATZ became faster at higher current densities (after 30 min of treatment), the percentages of ATZ disappearance were 89.74%, 99.2% and 99.8% respectively with 1, 2 and 4 mA cm⁻² (corresponding to 100,

200 and 400 mA). Moreover, one must know that a complete removal of ATZ was achieved in all cases after 60 min of treatment using 1, 2 or 4 mA cm⁻². According to production of H₂O₂ in the reactor and decomposition under UV light irradiation, the degradation of ATZ was faster at higher current density because the quantity of electrogenerated H₂O₂ was important and the recombination of electron-hole pairs (e_{CB}⁻ / h_{VB}⁺) was mostly reduced.

Tableau 3-2 Efficiencies of ATZ removal with different current density

d (mA cm ⁻²)	Removal ATZ (%)	<i>k_{app}</i> (min ⁻¹)	Half-life (min)
1	90	0.096	7.22
2	99.2	0.146	5.21
4	99.8	0.202	3.43

However, the current density of 4 mA cm⁻² did not increase significantly the efficiency of the EPC process for the removal of ATZ. Therefore, to reduce the current wasting and in consideration of the economic aspect of the treatment, 2.0 mA cm⁻² has been considered to be the optimal current density in our photocatalytic reactor. During these trials, the initial pH of solution decreased from 5.8 to 4.58, 4.74 and 5.06 after 60 min of treatment respectively with 1.0, 2.0 and 4.0 mA cm⁻².

3.5.4.3 The pH effect

The pH is one of the most important parameters affecting the degradation of ATZ in water to consider when applying advanced oxidation processes such as

photocatalytic process (Héquet et al., 2001; Parra et al., 2004). The effect of pH on the photo-oxidation of ATZ solution was evaluated by comparing the rates of ATZ removal (by measuring the residual ATZ concentration) at pH of 4.0, 6.0, 8.0 and 10 using a current intensity of 200 mA and an initial ATZ concentration of $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Fig.3-7 shows the percentage of ATZ removal and the values of kinetic rate constants (k_{app}) for different initial pH values. After 30 min of treatment time, the maximum removal of ATZ (99.2 %) and k_{app} (0.146min^{-1}) were recorded at pH 6.0. Removal efficiencies of 76.5%, 94.6% and 90.6% were obtained respectively at initial pH values of 4, 8 and 10. Several arguments can justify these results during ATZ degradation. The pH of the solution affects the formation of hydroxyl radicals. Thus, Wong and Chu (2003) argued that at high initial pH values, the hydroxide ions (OH^-) in solution induced the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) from the photooxidation of OH^- . It was the reason for which, the percentage of ATZ removal was more than 90 % with initial values of pH 8 and 10. However, at low pH values the positive holes are considered as the major oxidation steps because the charge separation prevents the recombination of photo-generated hole-electron pairs and holes have more opportunities to participate in the degradation reaction (Wang et al., 2009). This other hypothesis can be justified since after 30 min of treatment, the percentage of ATZ degradation was 76.5 % with pH 4.

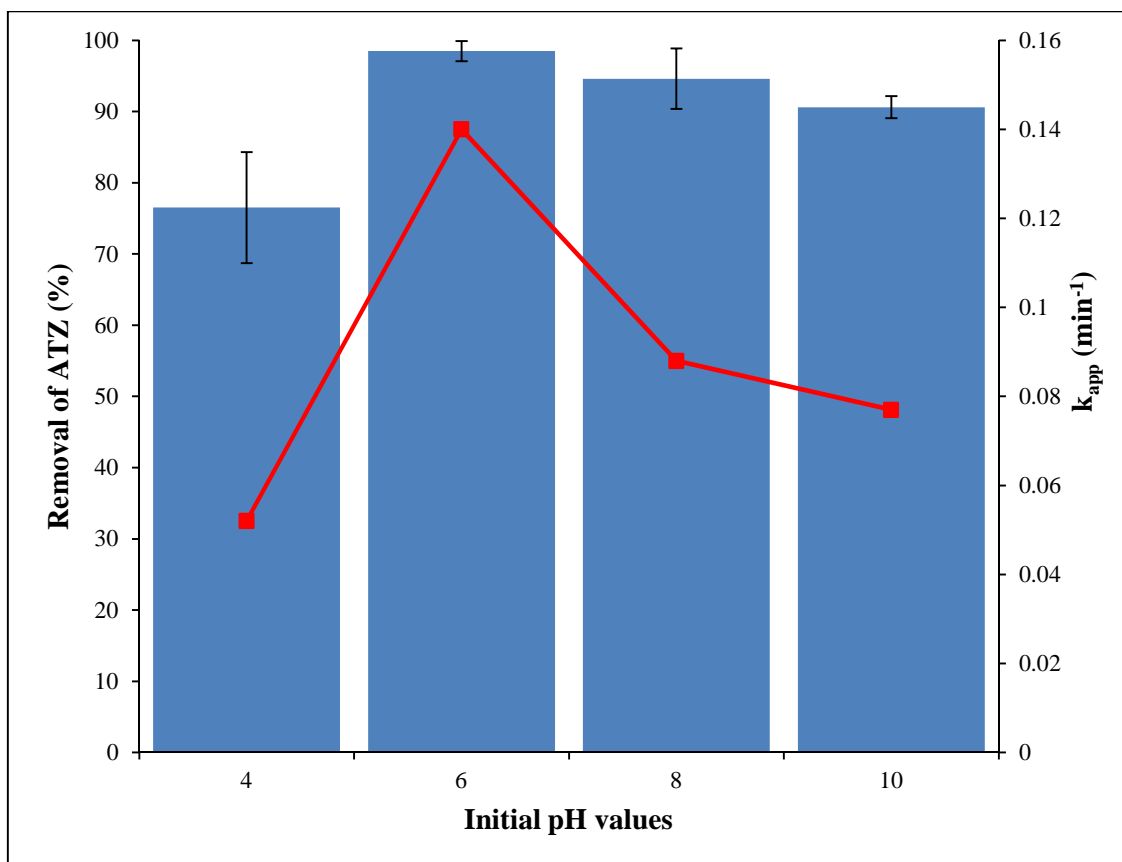
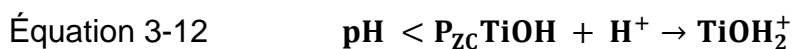


Figure 3-7 Effect of initial pH values on reaction rate constants of ATZ degradation using TiO_{2-x} photoanode after 60 min of treatment

Nevertheless, surface charges of TiO_2 affect the adsorption and photocatalytic oxidation of pollutants (Ahmed et al., 2011). Under acidic conditions the positive charge of the TiO_2 surface increases as the pH decreases (Eq. (3-12)). Above pH 6.25 the surface charges become negatives that the anionic compounds in water are repulsed by the surface charges of TiO_2 (Eq. (3-13)).



Whereas according to Ahmed et al. (2011), the charge of ATZ molecule was negative in solution, because the initial values of pH were above pKa of ATZ (1.7). Therefore, above pH 6.25 the surface of TiO₂ will be negatively charged and repulse the anionic form of ATZ in water. This behavior explains the reason why the best atrazine degradation efficiency with EPC process in this study was obtained at initial value pH 6 (99.2% after 30 min of treatment). Moreover, in literature, the lower efficiency of degradation of ATZ at initial value pH 10 was observed by Parra et al. (2004). However, with the exception of pH 4, ATZ concentrations were below the detection limit after 60 min of irradiation. During these assays, the initial values of pH (4, 6, 8, and 10) decreased respectively to 3.8, 4.74, 5.84 and 8.35 after 60 min of treatment.

3.5.4.4 The initial ATZ concentration effect

The effects of initial ATZ concentration on photo-oxidation are shown in Fig. 3-8. ATZ concentration varied from 30 µg L⁻¹ to 350 µg L⁻¹ at the condition of 200 mA current intensity, pH 6.0, 60min of period of treatment and TiO_{2-x} as photoanode material. As the initial concentration of ATZ increased in solution, the depurative efficiency decreased (Fig. 3-8). For instance after 15 min of treatment time 79.7%, 83.9%, 89.5% and 94.8% of ATZ were removed while the initial ATZ pesticide concentrations of 350, 160, 100 and 30 µg L⁻¹ were respectively imposed.

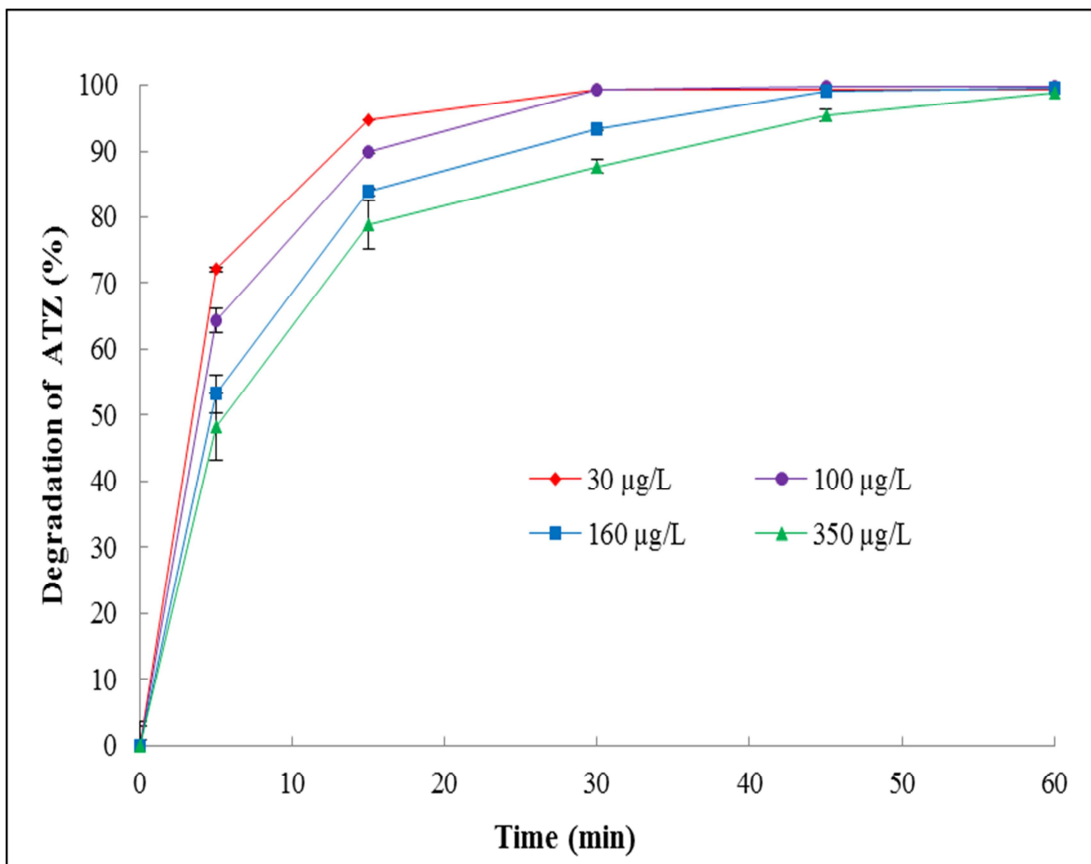


Figure 3-8 ATZ removal efficiency at various initial concentrations

The reason is that the higher initial concentration reduce photonic efficiency (Chong et al., 2010). Also, the by-products of degradation increased gradually and these intermediates compounds can reduce the absorption of ATZ on TiO_{2-x} surface. Likewise, the formation of reactive oxygen species (ROS: HO^\bullet , H_2O_2 , among others) in the photoelectrocatalytic reactor was constant. Therefore when the initial concentration of ATZ increased, the concentration of ROS became insufficient to record better degradation efficiencies (Zhao et al., 2007; Wang et

al., 2009). Indeed, the values of apparent reaction-rate constants (k_{app}) decreased from 0.175 min^{-1} to 0.082 min^{-1} when the initial concentrations of ATZ increased from 30 to $350 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.5.5 By-products identification and proposed mechanisms of ATZ oxidation

3.5.5.1 Identification of degradation products

The aim of these tests was to identify and quantify the by-products of ATZ degradation produced during the EPC process by using LC-MS-MS technique. To maximize the detection of by-products, the initial ATZ concentration imposed was relatively high 5 mg L^{-1} (0.02 mM) and samples of treated solution were taken for analysis at different reaction times. The chromatograms at 0 min , 60 min , 120 min and 180 min treatment show the variations of main by-products of ATZ degradation (Fig. 3-9). According to these chromatograms, as treatment time increased, the peaks of primary by-products (ATZ-OH, DEA, DIA and DEDIA) and secondary by-products increases, while the peak of ATZ decreased.

The specific mass and ionic spectra of degradation products helped to give the names of all major by-products, molecular formula and their retention time which are reported in Table 3-3. Moreover, when the concentration of ATZ decreased, the concentrations of primary by-products increased in the following order: ATZ-OH > DEA > DIA > DEDIA.

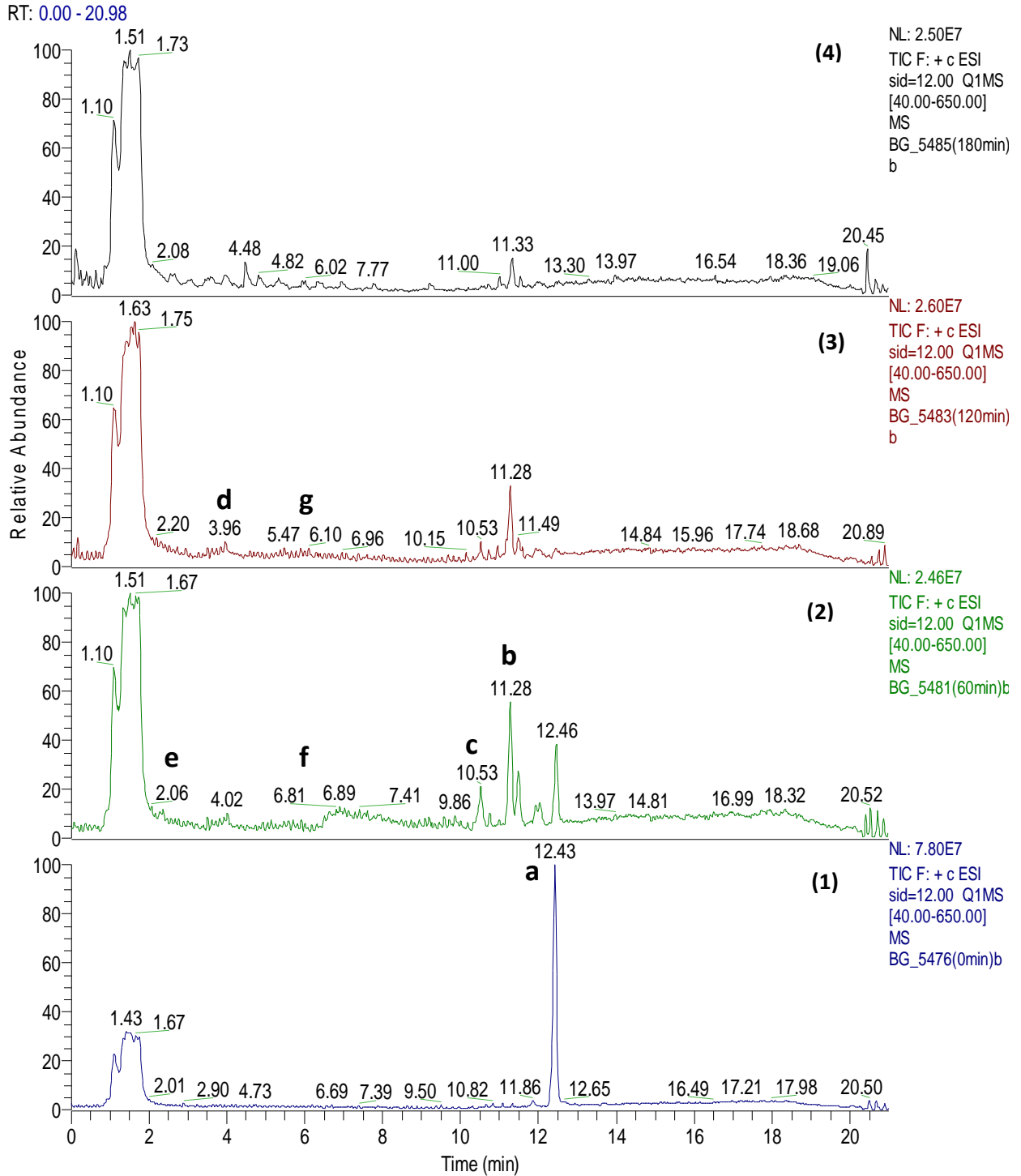


Figure 3-9. LC-MS-MS chromatogram analysis of atrazine and intermediates with EPC degradation after 0 min (1), 60 min (2), 120 min (3) and 180 min (4) of treatment time

Tableau 3-3 Identified intermediates compounds by LC-MS-MS with their corresponding m/z values

	Mass spectrum (m/z)	Time retention (min)	Identified compound	Name	Molecular Formula
a	216	12.43	ATZ	2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
b	198	11.28	ATZ-OH	2-Hydroxy-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine	C ₈ H ₁₅ N ₅ O
c	188	10.53	DEA	2-Chloro-4-amino-6-isopropylamino-s-triazine	C ₆ H ₁₀ ClN ₅
d	174	3.96	DIA	2-Chloro-4-ethylamino-6-amino-s-triazine	C ₅ H ₈ ClN ₅
e	145	2.06	DEDIA	2-Chloro-4,6-amino-s-triazine	C ₃ H ₄ ClN ₅
f	170	6.81	HIA	2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino-s-triazine	C ₆ H ₁₁ N ₅ O
g	147	6.01	CHA	2-Chloro-4-hydroxy-6-amino-s-triazine	C ₃ H ₃ ClN ₄ O

The maximum concentration values of these four primary by-products were respectively 1265 µg L⁻¹ (ATZ-OH) after 30 min, 475.2µg L⁻¹ (DEA) after 45 min, 101.8 µg L⁻¹ (DIA) after 45 min and 120 µg L⁻¹(DEDIA) after 15 min of period of treatment (Fig.3-10). Afterwards, the concentration values of these four primary by-products began to decrease because hydroxyl radicals react non-selectively and oxidize these primary by-products of ATZ to give the secondary products by dealkylation (Arnold et al., 1995) or alkylic-oxidation mechanism. The high concentration of ATZ-OH can be explained by dechlorination-hydroxylation mechanism. This dechlorination is the result of the action of hydroxyl radical at the position =C–Cl, thus leading to the oxidation of heterocyclic ring of ATZ (Balci et al., 2009).

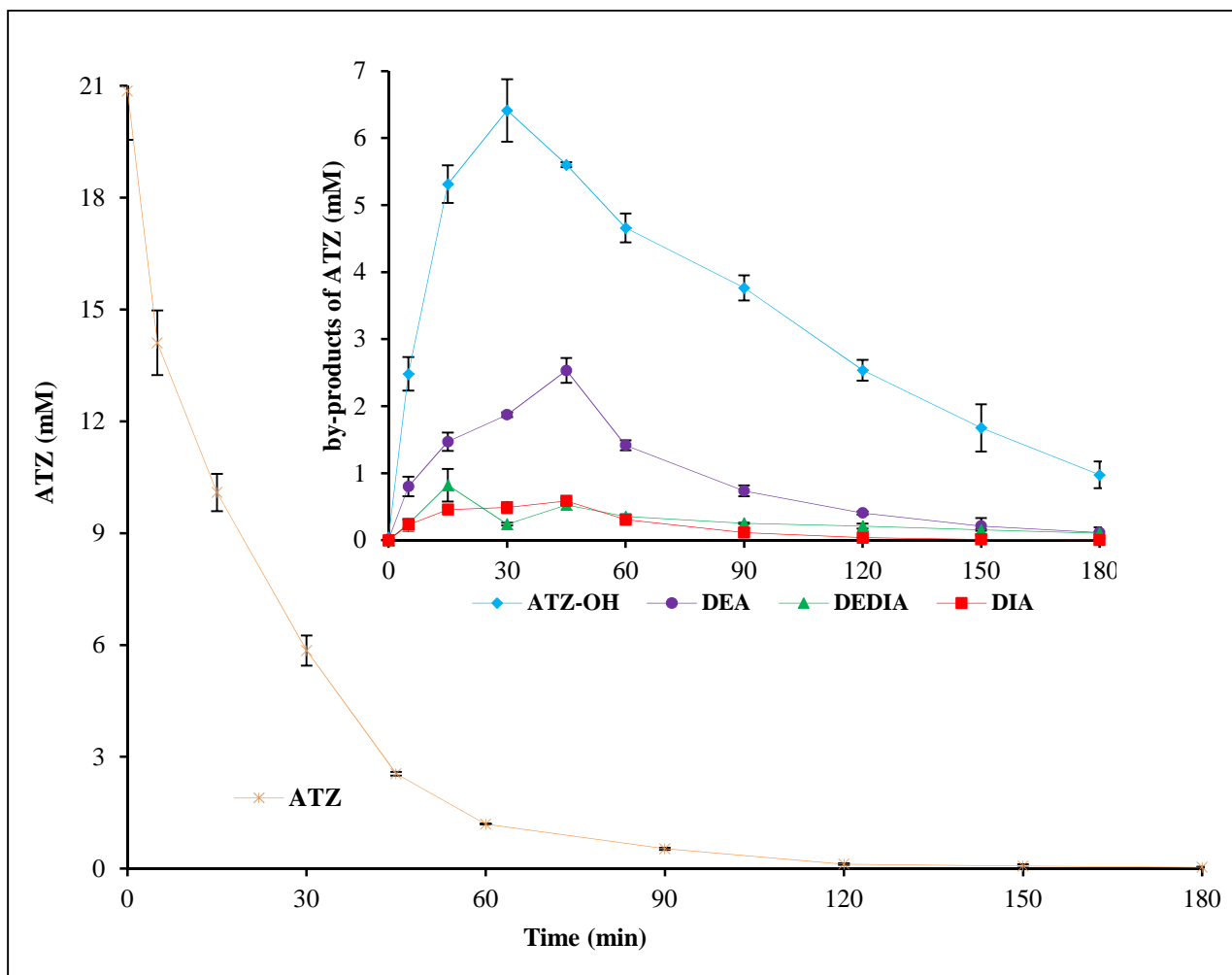


Figure 3-10 Evolution of ATZ and its major primary products of degradation at different time intervals during the EPC treatment

3.5.5.2 Inorganic ions and dissolved organic carbon coming from ATZ degradation

During this experimental part, devoted to the identification of ATZ by-products, the concentrations of chloride ion (Cl^-) increased with time intervals and after 180 min treatment the final concentration was 0.023 mM (Fig. 3-11).

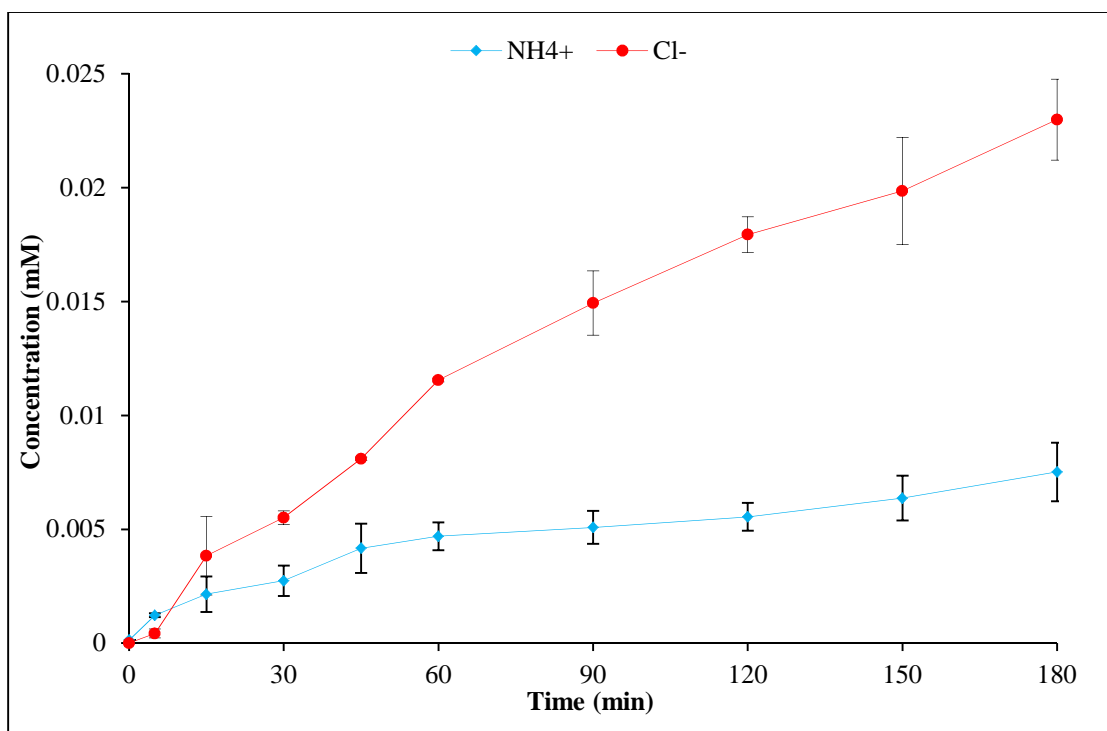


Figure 3-11. Evolution of the concentration of inorganic ions during the EPC treatment

The result indicated that dechlorination of ATZ, DEA, DIA, DEDIA and other unidentified chlorinated intermediates compounds were almost completed because the concentration of chloride ions after 180 min treatment was the same to the initial concentration of ATZ inside the EPC reactor. Likewise, NH_4^+ was

detected at a concentration 0.01 mM after 180 min treatment (Fig. 3-11). These results indicated the mineralization of the side chain amino groups.

The initial DOC concentration was $2.4 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$ and the residual DOC concentrations after 180 min treatment was $1.3 \pm 0.13 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 3-12). This result indicated that a fraction of ATZ (45.8%) was completely oxidized into water and carbon dioxide, whereas the other fraction was transformed into small molecules that can reduce the oxygen demand in the treated solution.

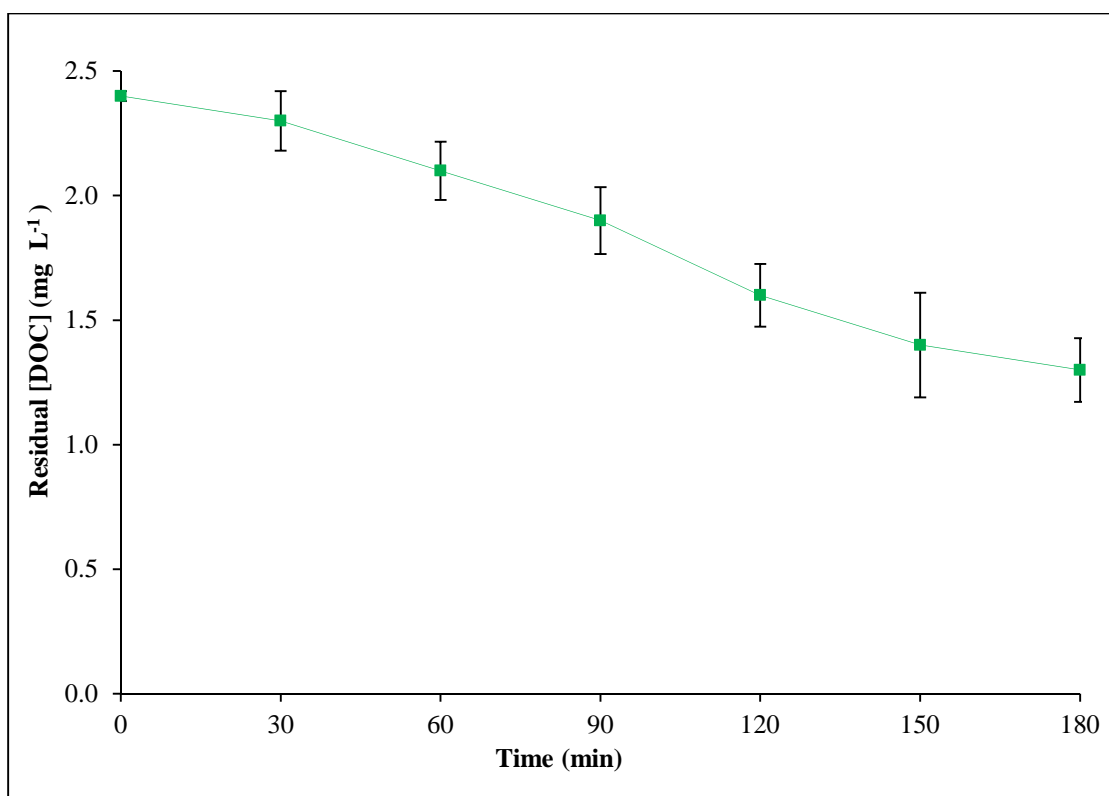


Figure 3-12. Dissolved organics carbon abatement during the 180 min of the EPC treatment

3.5.5.3 Possible mechanisms of ATZ degradation

The principal mechanism of ATZ degradation in EPC process under UV irradiation is dechlorination (the chlorine atom was substituted by a hydroxyl group), the others mechanisms were dealkylation (chloro-dealkylation, dechloro-dealkylation), alkylic-oxidation. Dechlorination generates ATZ-OH, dealkylations produce DEA and DIA (Fig. 3-13). After that, DEDIA was formed by dealkylation of DEA and DIA; dealkylation of ATZ-OH produces 2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino-s-triazine (HIA) compound. Besides that, it is possible that the various actions of hydroxyl radicals give unidentified intermediates compounds and others pathways of degradation, but according to Oturan et al. (2012), we suppose that the last by-product of degradation of ATZ is the cyanuric acid because it has low reactivity with hydroxyl radicals.

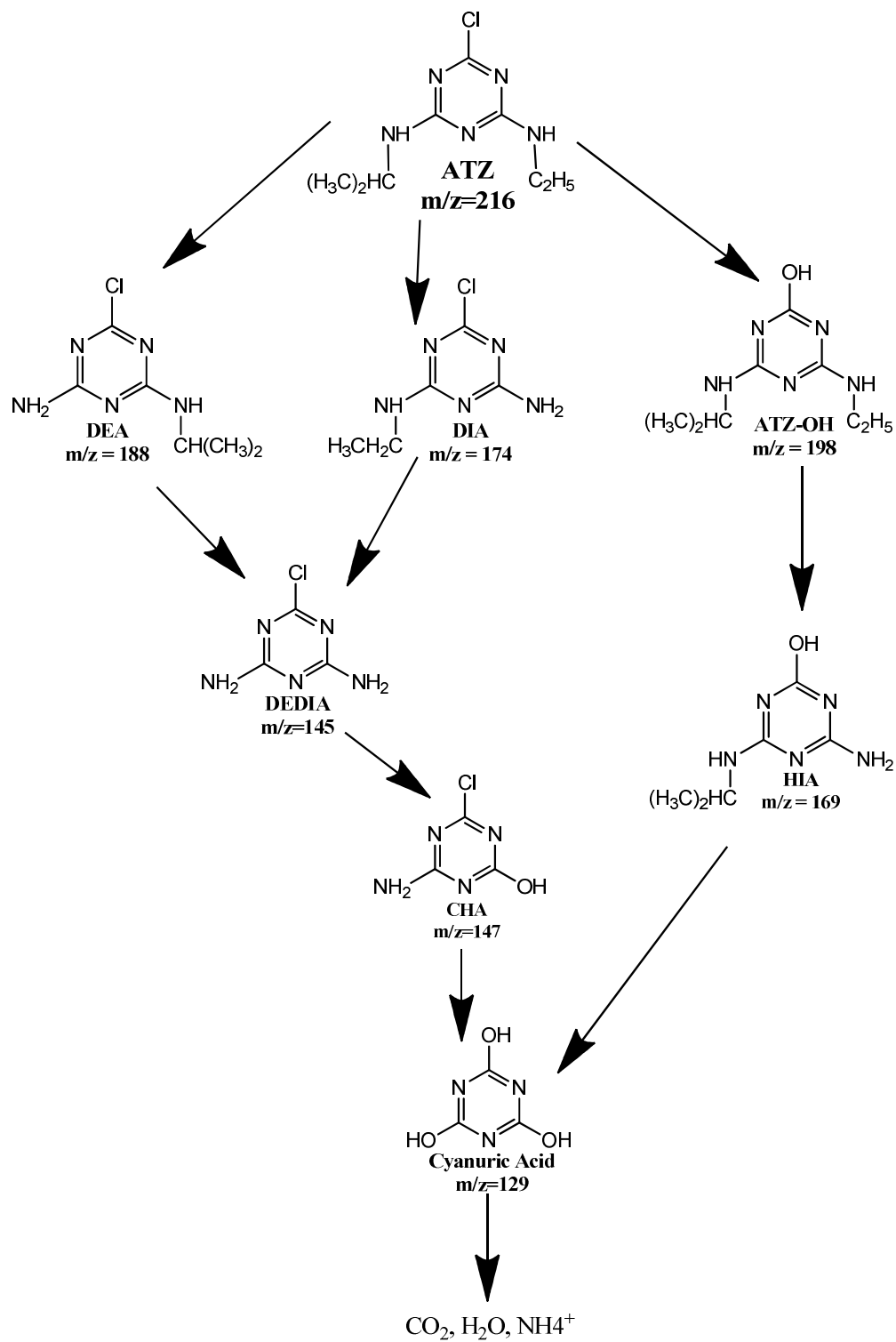


Figure 3-13. Possible pathways of ATZ degradation with EPC process

3.6 Conclusions

In this study we have developed and used an innovative low-cost TiO_{2-x} electrode for wastewater treatment. This electrode exhibited higher efficiency than TiO_2 electrode for the degradation of the herbicide atrazine in aqueous solution using an environmentally friendly process, EPC under UV irradiation. Various operating parameters such as initial concentration of ATZ and values of operating pH not only influence the efficiency of EPC process, but also the type of effluent to be treated along with the presence of ions such as carbonate which decrease the action of hydroxyl radicals. Therefore, the application of EPC process in a water treatment plant will be optimal after biological treatment because the pH of effluent ranges from 6.5 to 8, which represents the optimal range of pH for the EPC treatment of the studied herbicide. During the EPC process, hydroxyl radicals induce mechanisms of dechlorination and dealkylation at different times of reaction which permits degradation of ATZ and by-products. Finally, the treatment cost at the best experimental conditions was estimated to be $0.69 \pm 0.01 \$ \text{ m}^{-3}$. This work reports the efficiency of EPC process under UV light irradiation, but in the future we believe that it will be necessary to investigate the efficiency of TiO_{2-x} electrode using solar energy and compare the cost of treatment of surface water containing atrazine.

3.7 Acknowledgments

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

3.8 References

- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S.R.A., 2008. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *J. Hazard. Mater.* 151, 71-77.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92, 311-330.
- Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F., 1995. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2083-2089.
- Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R., Oturan, M.A., 2009. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res.* 43, 1924-1934.
- Barreiro, J.C., Capelato, M.D., Martin-Neto, L., Bruun Hansen, H.C., 2007. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Res.* 41, 55-62.
- Batzill, M., Morales, E.H., Diebold, U., 2006. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. *Phys. Rev. Lett.* 96, 026103.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.S.C., 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2717-2730.
- Brassard, D., El Khakani, M., Ouellet, L., 2007. Substrate biasing effect on the electrical properties of magnetron-sputtered high-k titanium silicate thin films. *J. Appl. Phys.* 102.
- Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222-5228.
- Chen, C., Yang, S., Guo, Y., Sun, C., Gu, C., Xu, B., 2009. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *J. Hazard. Mater.* 172, 675-684.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997-3027.
- Daghrir, R., Drogui, P., Dimboukou-Mpira, A., El Khakani, M.A., 2013a. Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂

nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere* 93, 2756-2766.

Daghrir, R., Drogui, P., Ka, I., El Khakani, M., Robert, D., 2013b. Photoelectrocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *J. Appl. Electrochem.* 43, 467-479.

De Laat, J., Berger, P., Poinot, T., vel Leitner, N.K., Doré, M., 1997. Modeling the oxidation of atrazine by H₂O₂/UV. Estimation of kinetic parameters. *Ozone: Science & Engineering* 19, 395-408.

Delegan, N., Daghrir, R., Drogui, P., El Khakani, M.A., 2014. Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *J. Appl. Phys.* 116, 153510.

Dewey, S.L., 1986. Effects of the herbicide atrazine on aquatic insect community structure and emergence. *Ecology*, 148-162.

Garza-Campos, B.R., Guzmán-Mar, J.L., Reyes, L.H., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Ruiz-Ruiz, E.J., 2014. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere* 97, 26-33.

Hapeman-Somich, C.J., Zong, G., Lusby, W.R., Muldoon, M.T., Waters, R., 1992. Aqueous ozonation of atrazine. Product identification and description of the degradation pathway. *J. Agric. Food Chem.* 40, 2294-2298.

Hayes, T.B., Khoury, V., Narayan, A., Nazir, M., Park, A., Brown, T., Adame, L., Chan, E., Buchholz, D., Stueve, T., Gallipeau, S., 2010. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 4612-4617.

Héquet, V., Gonzalez, C., Le Cloirec, P., 2001. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Res.* 35, 4253-4260.

Hessler, D.P., Gorenflo, V., Frimmel, F.H., 1993. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ — Influence of pH and Herbicide Concentration *Abbau von Atrazin und Metazachlor in wäßriger Lösung durch UV und UV/H₂O₂ — Einfluß von pH und Herbizid-Konzentration.* *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21, 209-214.

Jackman, M.J., Thomas, A.G., Muryn, C., 2015. Photoelectron Spectroscopy Study of Stoichiometric and Reduced Anatase TiO₂(101) Surfaces: The Effect of Subsurface Defects on Water Adsorption at Near-Ambient Pressures. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 13682-13690.

- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Bermond, A., 2015. Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1-13.
- MacLennan, P., Delzell, E., Sathiakumar, N., Myers, S., 2003. Mortality Among Triazine Herbicide Manufacturing Workers. *J. Toxicol. Environ. Health, A* 66, 501-517.
- Nick, K., Schöler, H., Mark, G., Söylemez, T., Akhlaq, M., Schuchmann, H., von Sonntag, C., 1992. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water. *Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology* 41, 82-87.
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577-2641.
- Oturan, N., Brillas, E., Oturan, M., 2012. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ. Chem. Lett.* 10, 165-170.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541-6569.
- Parra, S., Elena Stanca, S., Guasaquillo, I., Ravindranathan Thampi, K., 2004. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Appl. Catal. B-Environ.* 51, 107-116.
- Rumaiz, A.K., Woicik, J., Cockayne, E., Lin, H., Jaffari, G.H., Shah, S., 2009. Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.* 95, 262111.
- Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Watson, G.W., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A., 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat Mater* 12, 798-801.
- Serpone, N., Emeline, A., Kuznetsov, V., Ryabchuk, V., 2010. Second Generation Visible-Light-Active Photocatalysts: Preparation, Optical Properties, and Consequences of Dopants on the Band Gap Energy of TiO₂. in: Anpo, M., Kamat, P.V. (Eds.). *Environmentally Benign Photocatalysts*. Springer New York, pp. 35-111.
- Shimabukuro, R.H., Frear, D.S., Swanson, H.R., Walsh, W.C., 1971. Glutathione Conjugation: An Enzymatic Basis for Atrazine Resistance in Corn. *Plant Physiol.* 47, 10-14.

- Shiraishi, F., Nakasako, T., Hua, Z., 2003. Formation of Hydrogen Peroxide in Photocatalytic Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 107, 11072-11081.
- Sievers, M., 2011. Advanced Oxidation Processes. in: Wilderer, P. (Ed.). *Treatise on Water Science*. Elsevier, Oxford, pp. 377-408.
- Sigler, P.B., Masters, B.J., 1957. The Hydrogen Peroxide-induced Ce^{*(III)}-Ce(IV) Exchange System¹. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6353-6357.
- Solomon, K.R., Baker, D.B., Richards, R.P., Dixon, K.R., Klaine, S.J., La Point, T.W., Kendall, R.J., Weisskopf, C.P., Giddings, J.M., Giesy, J.P., Hall, L.W., Williams, W.M., 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 31-76.
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* 15, 627-637.
- Wang, N., Li, X., Wang, Y., Quan, X., Chen, G., 2009. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Eng. J.* 146, 30-35.
- Wong, C.C., Chu, W., 2003. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* 50, 981-987.
- Xie, Y.-B., Li, X.-Z., 2006. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H₂O₂-assisted photoelectrocatalytic oxidation. *J. Hazard. Mater.* 138, 526-533.
- Yang, J., Dai, J., Chen, C., Zhao, J., 2009. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 208, 66-77.
- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., Lafrance, P., 2011. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *J. Hazard. Mater.* 185, 1499-1507.
- Zhao, B.-X., Li, X.-Z., Wang, P., 2007. Degradation of 2,4-dichlorophenol with a novel TiO₂/Ti-Fe-graphite felt photoelectrocatalytic oxidation process. *J. Environ. Sci* 19, 1020-1024.
- Zhao, L., Jiang, Q., Lian, J., 2008. Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin film prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 254, 4620-4625.

CHAPITRE 4

REMOVAL OF ATRAZINE BY PHOTO-ELECTROCATALYTIC PROCESS UNDER SUNLIGHT USING WN-CODOPED TiO₂ PHOTOANODE

Le Chapitre 4 a pour but de tester l'efficacité des photoanodes TiO₂ pur, TiO_{2-x} (avec lacunes en oxygène) et TiO₂ codopé à l'azote et au tungstène pour la dégradation de l'atrazine et ses sous-produits sous lumière visible. Les résultats de l'analyse par DRUV-visible montrent que le film de TiO₂ se comporte comme prévu avec une absorption dans les UV ($E_g \approx 3.2$ eV), alors que le film TiO_{2-x} absorbe légèrement dans le visible ($E_g \approx 3.0$ eV). Dans le cas du film co-dopé (TiO₂:NW) on note une réduction significative de la bande interdite ($E_g = 2.3$ eV). La photoactivité de TiO₂:WN sous la lumière visible, permet d'avoir une meilleure dégradation de l'atrazine par rapport à TiO_{2-x} et TiO₂.

Le chapitre 4 est constitué de l'article suivant :

Komtchou, S., Delegan, N., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D., ElKhakani, M.A., (2018) Removal of atrazine by photo-electrocatalytic process under sunlight using WN-codoped TiO₂ photoanode. Journal of Applied Electrochemistry (soumis).

4 REMOVAL OF ATRAZINE BY PHOTO-ELECTROCATALYTIC PROCESS UNDER SUNLIGHT USING WN-CODOPED TiO₂ PHOTOANODE

4.1 Abstract

The present study focused on the degradation of atrazine (ATZ) and its main by-products (DEA, DIA, DEDIA, and ATZ-OH) in water by photo-electrocatalytic (PEC) oxidation process under visible light. The undoped TiO₂, sub-stoichiometric TiO₂ (TiO_{2-x}), and codoped TiO₂ (TiO₂:WN) photoanodes were prepared using a radio frequency magnetron sputtering (RF-MS) deposition process. The X-ray photoelectron spectra (XPS) analysis showed that the N and W atoms were incorporated into O and Ti lattice sites of TiO₂ respectively (for TiO₂:WN film), while the composition of the TiO_{2-x} films was measured by XPS to be TiO_{1.9}. The UV-Vis transmittance spectra showed that for TiO₂:WN films, the presence of nitrogen and tungsten improved the optical response of TiO₂ under visible range compared to TiO_{2-x} films with oxygen vacancies. The experimental results of ATZ degradation under sunlights showed that with an initial concentration of 100 µg L⁻¹ after 180 min of treatment, ATZ had been degraded at 34.98%, 68.57%, and 94.33% using TiO₂, TiO_{2-x}, and TiO₂:WN photoanodes, respectively. These results proved that TiO₂:WN photoanode was more photoactive under sunlight. The evolution of ATZ by-products under sunlight showed that the main mechanism of ATZ degradation was the oxidation of alkyl side chain and dealkylation.

4.2 Keywords

Atrazine; photoelectrocatalytic oxidation; sub-stoichiometric TiO₂; codoped TiO₂; dealkylation.

4.3 Introduction

Atrazine (ATZ) is the most common pesticide found in surface water [1,2], groundwater [3] and drinking water [4] in Quebec(Canada). The presence of ATZ in water is of concern because of its potential toxicity to humans, fauna, and flora [5]. Moreover, ATZ is a potential endocrine disrupting compound [6,7]. Therefore, it is necessary to develop an innovative water treatment technology to avoid that this herbicide reaches aquatic ecosystems. Many research efforts using advanced oxidation processes (AOPs) such as photo-electro-Fenton [8,9], UV/H₂O₂ [10], UV/O₃/ultrasound [11], photoelectrolytic [12], photocatalytic [13-15] have been directed towards removal of ATZ and its by-products. In recent years, photo-electrocatalytic process (PEC), a novel advanced oxidation process has gained in popularity. The PEC process combines photochemical, photocatalytic (PC), and electrochemical engineering processes in order to boost the degradation of emerging pollutants and their by-products for water remediation [16-18]. During PEC process, the production of hydroxyl radicals (HO[•]) occurs when the surface of the photoanode (TiO₂) is irradiated by UV light generating electron-hole pairs (e_{CB}^- / h_{VB}^+). Afterwards, water molecules and hydroxide ions (OH⁻) are oxidized on the hole "h⁺" at the valence band generating hydroxyl

radicals (HO^*) [17]. The applied external potential increases the lifetimes of the holes for the production of hydroxyl radicals [5]. Many researchers have focused their attention to titanium dioxide (TiO_2) as photoanode because of its high chemical and thermal stability, low cost, and high photoactivity [18]. However, because of the wide band gap of titanium dioxide (between 3.0 and 3.2 eV), TiO_2 can only be activated under UV light (small fraction of the solar spectrum). This major drawback limits the efficiency of PEC process that uses pure TiO_2 under sunlight. In order to improve the optical response of TiO_2 in the visible range, scientists have explored various doping methods to modify titanium dioxide with ions (cations or anions) to improve visible light absorption. Several strategies have been tried to reach this goal, for example using non-metal doping elements such as nitrogen to efficiently expand the photoresponse of TiO_2 from UV to visible light [19-21]. Another key factor affecting the efficiency of nanostructured photoanodes is the electron-hole recombination rate. Previous studies have shown that TiO_2 doping with metal cations such as WO_3 [22-24] enhanced the separation of the charges since metal sites act as traps by accepting the photoexcited electrons from the TiO_2 valence band [25]. It is thus indicated to study the efficiency of codoped TiO_2 photoanode with combined nitrogen and tungsten. The goal of this study is to investigate the efficiency of PEC process using WN-codoped TiO_2 photoanode under sunlight to remove ATZ and its by-products from water. This work has several specific objectives: i) characterizing the properties (XPS analysis and UV-Vis transmittance spectra) of photoanodes prepared using a radio frequency magnetron sputtering (RF-MS) deposition

process, ii) comparing the effectiveness of different photoanodes (TiO_2 , TiO_{2-x} , and $\text{TiO}_2\text{:WN}$) under sunlight to degrade ATZ and its by-products in water, iii) examining the evolution of the by-products from ATZ oxidation under sunlight using these photoanodes.

4.4 Materials and methods

4.4.1 Preparation and characterization of photoanodes

The TiO_2 , TiO_{2-x} , and $\text{TiO}_2\text{:WN}$ films were sputter-deposited from a TiO_2 target (3"-diameter, 99.995% purity) by a radio frequency (13.56 MHz) magnetron sputtering process. The sputtering deposition was carried out with a constant power density of 5.5 W cm^{-2} and 0.25 W cm^{-2} applied to the TiO_2 targets and WO_3 respectively. To achieve the N doping, the co-sputtering process was laid out under a reactive background gas containing N_2 . The sputter-deposition chamber was first cryo-pumped to a base pressure of 2×10^{-8} Torr, then filled with high purity Ar (99.999%), N_2 (99.995%), and O_2 (99.995%) gases. The gas flow rates were monitored to keep the chamber at a constant pressure of 1.4 mTorr during the sputter-deposition process. The incorporation of N in the doped films was controlled via a relative nitrogen mass flow rate ratio R_{N_2} (i.e. $[\text{N}_2]/([\text{N}_2]+[\text{Ar}])$) and was maintained at ~10% for the WN-doped samples whereas the reference TiO_2 was deposited with 15% of R_{O_2} . More experimental details can be found in Pandiyan et al., 2016 [26]. In the case of TiO_{2-x} films, only Ar sputtering gas (without O_2) was used to fill the chamber producing sub-stoichiometric oxides. In other words, TiO_2 films were prepared with O_2 present as a background gas in

the deposition chamber, counteracting the preferential sputtering phenomenon; while the sub-stoichiometric oxide TiO_{2-x} was deposited in pure Ar environment, creating major O deficiencies. The TiO_2 , TiO_{2-x} , and $\text{TiO}_2\text{:WN}$ films were simultaneously deposited onto different substrates, including: (i) quartz, and (ii) deployed Ti grids (10cm x 11cm), at a substrate temperature of 470°C. More experimental details on the sputter-deposition process can be found in Deegan et al., 2014 [27]. The atomic composition and chemical bonding states of the films were investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra were obtained using a ESCALAB 220i-XL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK) equipped with a standard “twin anode” X-ray source with Al $K\alpha$ anode (exciting photon energy 1486.6 eV). The optical properties of the TiO_2 , TiO_{2-x} , and $\text{TiO}_2\text{:WN}$ films deposited onto transparent quartz substrates were systematically characterized by measuring their UV-Vis spectra (using an Agilent/Varian Cary 5000 system). The bandgap (E_g) values of the films were obtained through analysis of the UV-Vis absorption spectra.

4.4.2 Preparation of the synthetic solution of atrazine

ATZ and its four primary degradation products ATZ-OH, DEA, DIA, and DEDIA (see list of abbreviations for the identification of the compounds) were purchased from Sigma Aldrich in the highest purity (99.9%). ATZ stock solution (0.05 mM) was prepared in 1000 mL distilled water. The stock solution was stored at 4°C until use. Synthetic solution of ATZ was made by diluting the atrazine stock

solution in distilled water and stirring time of 15 min was fixed to ensure homogenization of solution before each test.

4.4.3 Photoelectrocatalytic reactor

The photoelectrocatalytic cell capacity was 1000 mL and the cell was made of Plexiglas material with a dimension of 6 cm (width) x 14.5 cm (length) x 15.5 cm (height). A quartz window (14.5 cm x 15.5 cm) was placed on one face of the reactor. Mixing in the cell was done by recirculating water through the cell in continuous mode using a peristaltic pump operated at a constant speed of 170 mL min⁻¹. The PEC reactor comprised two electrodes consisting of TiO₂:WN, TiO_{2-x}, and TiO₂ (11 cm height x 10 cm width) and graphite carbon plates as cathodes (11 cm height x 10 cm width). The photoanode and graphite cathode were placed in parallel, vertically fixed at 2 cm from the bottom of the cell at a distance of 0.5 cm from each other. The electrical current (200 mA, corresponding to 2 mA cm⁻²) was applied to the electrodes using a digital DC model DCS40-75E (Sorensen DCS series, San Diego, USA) with a maximum current rating of 75 A and an open circuit potential of 40 V. The photoanode (undoped TiO₂, TiO_{2-x}, and NW-codoped TiO₂) was illuminated with sunlight using a solar simulator model SS50AAA (Photo Emission Tech. Inc., Camarillo, USA) equipped with a 150 W xenon lamp. To increase the electrical conductivity, a 0.03 M (5g L⁻¹) solution of sodium sulfate salt (Na₂SO₄) was added during the PEC tests.

4.4.4 Photo-electrocatalytic activity measurements

Before each experiment, the solar simulator was turned on during 20 min to bring light intensity at 100 mW cm^{-2} . To simulate the maximum level of ATZ contamination allowed by water standards in Quebec (Canada), such as found in treated effluent, the initial concentration of ATZ was set to $100 \mu\text{g L}^{-1}$. All samples had a volume of 2 ml. They were analyzed with a liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, Thermo TS Quantum Access) to quantify the residual concentrations of ATZ and its by-products at different time intervals. The experiments were duplicated for reproducibility validation.

4.4.5 Measurement of ATZ concentration and its by-products

During the experiments, residual concentrations of ATZ and its by-products were quantified using LC-MS/MS. The chromatographic column used was the Hypersil Gold aQ C8 (ThermoHypersil Ltd., Runcorn, UK) with a particle size of $3.0 \mu\text{m}$ and a dimension of 100 mm length x 2.1mm inner diameter. The analytes were separated using an ammonium acetate-buffered binary mobile phase and subsequently detected by positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. The concentration of each identified component was determined using the internal standard technique. More experimental details on the analytical methods can be found in a previous study [8].

4.5 Results and discussion

4.5.1 Characterization of photoanodes

For the TiO_{2-x} films, the $\text{Ti}2p$ core level spectrum (Fig.4-1a) is deconvoluted using two distinct doublets corresponding to two oxidation states of Ti, namely the Ti(III) and Ti(IV) states centered on 457.8 eV and 459.6 eV binding energies, respectively [27-30]. These Ti-O bonds are also confirmed from the deconvolution of the O $1s$ core level peak, where two components associated with O bonded to Ti(IV) (in TiO_2) and to Ti(III) (in TiO_{2-x}), located at 530.8 eV and 531.3 eV binding energies, respectively. The exact stoichiometry was therefore determined by taking the ratio of the O $1s$ signal components to their corresponding $\text{Ti}2p$ signal components with respective sensitivity factors taken into account. Additionally, we note the presence of a third peak at 531.6 eV that is commonly attributed to general defective O and surface hydroxyl type groups [30,28]. From our XPS measurements, the sub-stoichiometric films composition was determined to be $\text{TiO}_{1.9}$. In the case of WN-doped photoanode (Fig. 4-1b), the introduction of nitrogen gas during deposition led to the appearance of the N $1s$ peak signature in the corresponding XPS window. The nitrogen signal can be observed with two characteristic components at 396.2 eV and 397.2 eV corresponding to the substitutional and interstitial location of nitrogen in the TiO_2 matrix [27,19,31-33]. The relative intensity of the peaks indicates that most of the doping is of the substitutional type associated with the visible light photosensitisation of the material via the introduction of N $2p$ levels just above

the O $2p$ composed valence band of the photoanodes [27,19,31-33]. The introduction of W into the crystal structure was achieved via concomitant sputtering of a WO_3 target during deposition. This was associated with the appearance of two main features in the W $4f$ BE window indicative of the W^{VI} and W^{IV} states in the oxide form with the main $4f_{7/2}$ components at 34.5 eV and 32.3 eV, respectively [34,23,25,35].

The UV-Vis transmittance spectra of the TiO_2 , TiO_{2-x} , and $TiO_2:WN$ films deposited on quartz substrates are presented in Fig. 4-2. A significant red-shift in the absorption band edge of the sub-stoichiometric films is observed when compared to stoichiometric TiO_2 . This shift in absorption edge is due to the high density of defect states (i.e. oxygen vacancies V_O) which are typically located right below the conduction edge [26]. In the case of the codoped films, we note a significant reduction in the band gap, allowing the absorption edge to shift to values well into the visible range (Fig.4-2). Tauc plot extrapolation indicated that the E_g for such films are on par with N doped TiO_2 in the range of 2.3 eV [26,27].

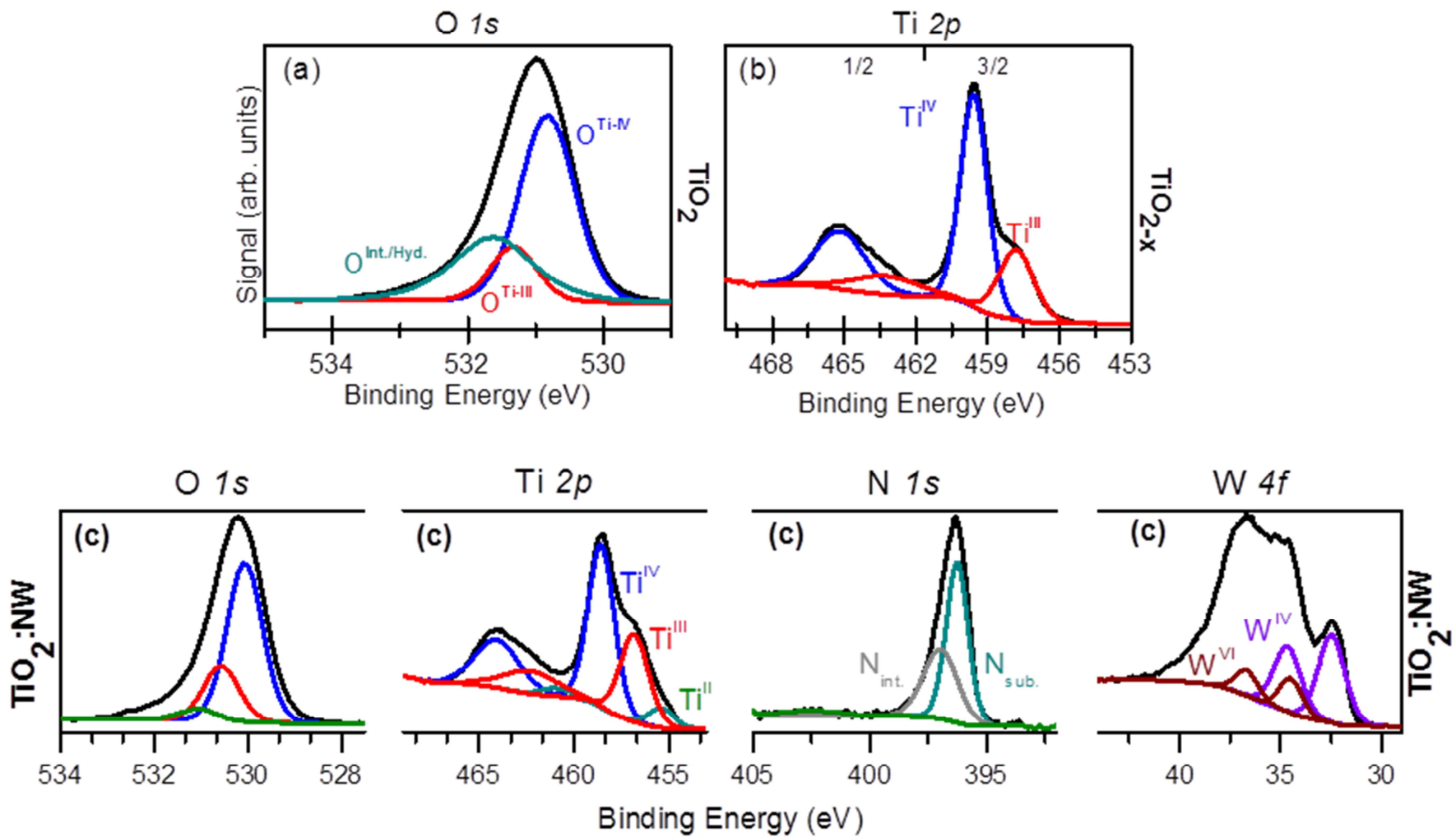


Figure 4-1. High-resolution XPS spectra of the TiO_2 (a), TiO_{2-x} (b) and $\text{TiO}_2:\text{NW}$ films

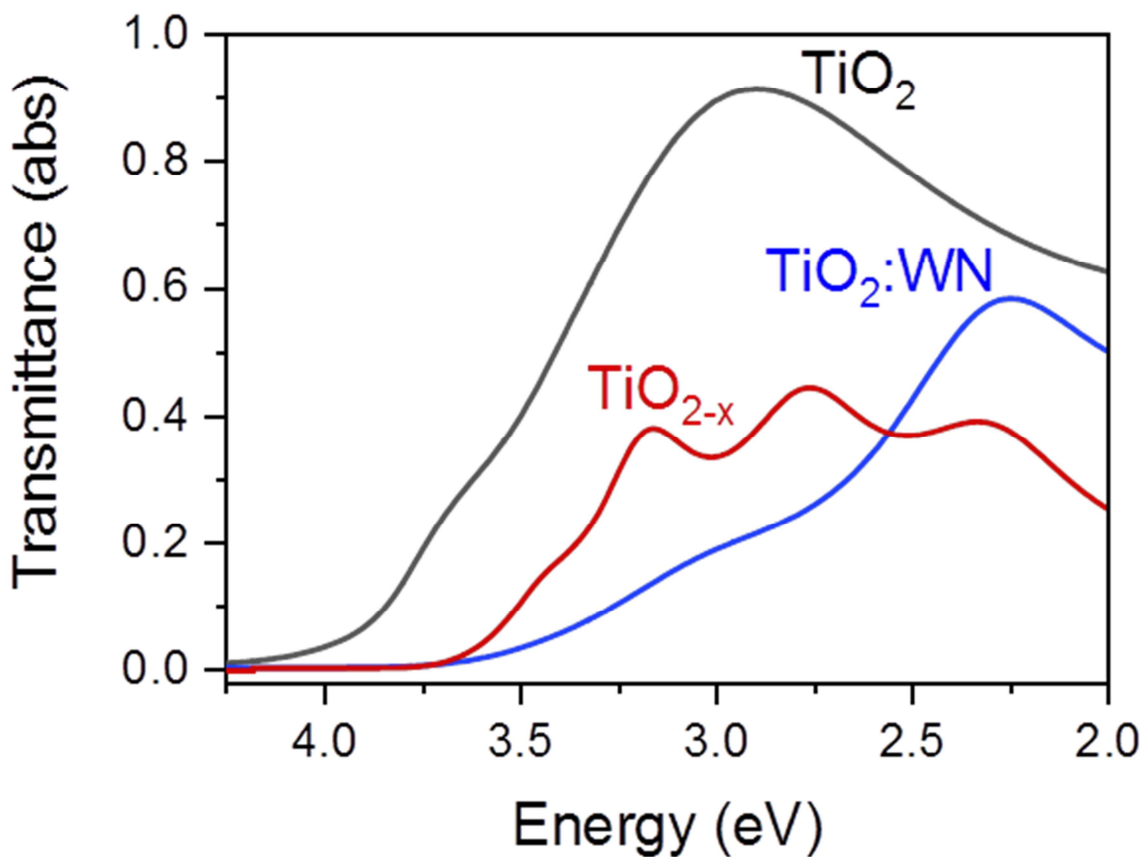


Figure 4-2. UV-Vis transmittance spectra of the sputter-deposited TiO₂, TiO_{2-x} and TiO₂:WN films.

4.5.2 Photoanodes effectiveness to treat water contaminated by ATZ

The experiments were carried out to compare ATZ and its by-products degradation efficiencies. Fig. 4-3a shows that the natures of the photoanode affect the effectiveness of the treatment. After 180 min of treatment with current density 2 mA cm⁻², ATZ was degraded at 34.98%, 68.57%, and 94.33% using TiO₂, TiO_{2-x}, and TiO₂:WN photoanodes, respectively.

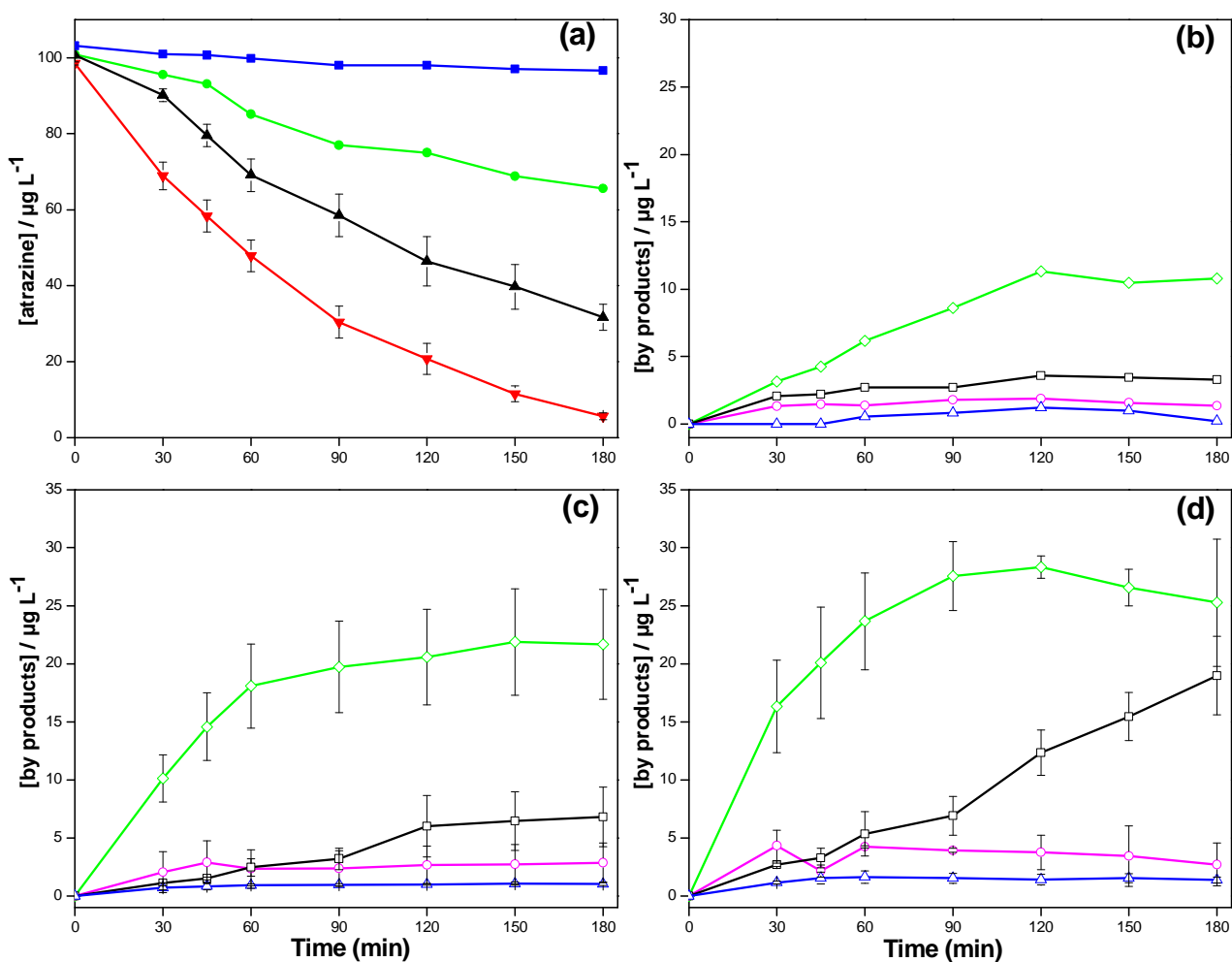


Figure 4-3. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in solution (1 L) at pH 6.0 with direct photolysis (PD) and photo-electrocatalytic oxidation (PEC) using 2 mA cm^{-2} (a): (■) PD, (♦) PEC with TiO_2 , (●) PEC with TiO_{2-x} , and (▼) PEC with $\text{TiO}_2\text{-NW}$. Evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA, (◇) DEA and (Δ) ATZ-OH during the PEC process with photoanode TiO_2 (b), TiO_{2-x} (c) and $\text{TiO}_2\text{-NW}$ (d). The bars represent standard deviation

The undoped TiO_2 can only be activated under UV light; consequently, the degradation of ATZ using undoped TiO_2 photoanode under sunlight (34.98% after 180 min of treatment) is mainly due to electrochemical oxidation or anodic oxidation at the surface of the photoanode. In the case of TiO_{2-x} photoanode, the presence of oxygen vacancy states reduces the bandgap. Therefore, TiO_{2-x} films have the ability to absorb under visible range. The generation of electron-hole pairs ($e_{\text{CB}}^- / h_{\text{VB}}^+$) at the surface of the photoanode promotes the oxidation of ATZ through PEC process. For this reason, the efficiency of ATZ removal using TiO_{2-x} photoanode was improved compared to undoped TiO_2 . In the case of ATZ degradation using $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanode, codoping couples induce substantial bandgap narrowing while providing electronic passivation, thereby improving their overall photo-electrocatalytic activity under sunlight [26]. Simultaneously, the presence of N and W doping delays the recombination of the electron-hole pairs ($e_{\text{CB}}^- / h_{\text{VB}}^+$); increasing the lifetimes of the holes which participate in the degradation of ATZ by direct oxidation at the surface of the photoanode. Moreover, the external potential applied which delays the recombination of the electron-hole pairs, combined with electrochemical oxidation, improved the efficiency of ATZ removal using codoped $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanode compared to TiO_{2-x} . On the other hand, the low ATZ removal (6.35%) after 180 min treatment using direct photolysis process (DP) clearly indicates that ATZ degradation can be attributed to a series of oxidation reactions that took place at the surface of the photoanodes. The reaction of ATZ with hydroxyl radicals can be described by an apparent first-order kinetic model (Eq. (3-10)).

The apparent rate constants, k_{app} , were calculated in Table 1 according to the linear regression from the slope of a plot of $\ln (C_0/C)$, where C_0 is the initial concentration and C is the concentration of ATZ at time t (Eq. (3-11)).

Table 4-1 gives the values of k_{app} and half-life of ATZ using PEC process. The different values of the half-lives of ATZ confirmed that the degradation of ATZ is faster using $TiO_2:WN$ photoanode ($k_{app}= 0.014 \text{ min}^{-1}$) compared to that recorded with TiO_{2-x} ($k_{app}= 0.006 \text{ min}^{-1}$).

Tableau 4-1. Effect of characteristic of photoanode to removal ATZ after 180 min of treatment

	d (mA cm ⁻²)	Nature of photoanode	Removal of ATZ (%)	k_{app} (min⁻¹)	Half-life (min)
PEC process	2	TiO ₂	34.98	0.0025	277.26
		TiO _{2-x}	68.57	0.0063	110.02
		TiO ₂ :NWO ₃	94.33	0.0144	48.14

4.5.3 Evolution of ATZ by-products during degradation under visible light

The high concentrations of by-products such as DEA (28.34 $\mu\text{g L}^{-1}$) after 120 min and DEDIA (19 $\mu\text{g L}^{-1}$) after 180 min of treatment (Fig. 4-3d) using $TiO_2:WN$ photoanode show that this photoanode was more photoactive under sunlight, in

comparison with TiO_{2-x} (Fig. 4-3c) and undoped TiO_2 photoanodes (Fig. 4-3b). However, during the degradation of ATZ under sunlight, the low concentration of ATZ-OH (Fig. 3b, c,d) proved that the dechlorination-hydroxylation mechanism of ATZ was often compared to the degradation of ATZ under UV light [17]. According to Samsudin et al. [15], the main mechanism of ATZ degradation under visible light is the oxidation of alkyl side chain and dealkylation which produces primary by-products such as DEA, DEDIA, and DIA. Regardless of the nature of the photoanode, the concentrations of these primary by-products increased in the following order $\text{DEA} > \text{DEDIA} > \text{DIA}$ (Fig.4-3). It is also possible that the various oxidants generated (e.g. HO^\bullet , HO_2^\bullet , and $\text{O}_2^{\bullet-}$) during the PEC process react with ATZ in solution and give other by-products that have yet not been identified in literature.

4.6 Conclusion

This study investigates the efficiency of PEC process to remove ATZ and its by-products from water under visible light using photoanodes prepared using radio frequency magnetron sputtering (RF-MS). The high level of degradation of ATZ (94.33%) using TiO₂:WN photoanode proves that the presence of nitrogen and tungsten expand the photoresponse of TiO₂ from UV to sunlight. Moreover, the evolution of ATZ by-products such as DEDIA (19 µg L⁻¹) after 180 min of treatment shows that the TiO₂:WN photoanode was more photoactive under sunlight compared to TiO_{2-x} and undoped TiO₂ photoanodes. This work demonstrated the high efficiency of PEC process under sunlight to degrade ATZ and its by-products in a synthetic solution. Future investigations should examine the efficiency of these photoanodes to treat agricultural surface water containing atrazine, suspended solids, colloidal particles, and inorganic ions. We hope that future improvements in the degradation of ATZ in surface water will promote the development of industrial low-cost advanced oxidation technologies to treat large volumes of surface water

4.7 Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) through their strategic network Plasma-Québec

4.8 REFERENCES

1. Byer JD, Struger J, Sverko E, Klawunn P, Todd A (2011) Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA. *Chemosphere* 82 (8):1155-1160. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.054>
2. Daneshvar A, Aboufadi K, Viglino L, Broséus R, Sauvé S, Madoux-Humery A-S, Weyhenmeyer GA, 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. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.016>
3. Woudneh MB, Ou Z, Sekela M, Tuominen T, Gledhill M (2009) Pesticide Multiresidues in Waters of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. Part II. *Groundwater J Environ Qual* 38 (3):948-954. doi:10.2134/jeq2007.0523
4. Segura PA, MacLeod SL, Lemoine P, Sauvé S, Gagnon C (2011) Quantification of carbamazepine and atrazine and screening of suspect organic contaminants in surface and drinking waters. *Chemosphere* 84 (8):1085-1094. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.056>
5. Komtchou S, Drogui P, Dirany A, Lafrance P (2016) Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature. *Journal of Water Science* 29 (3):231-262. doi:10.7202/1038926ar
6. Hayes TB, Khoury V, Narayan A, Nazir M, Park A, Brown T, Adame L, Chan E, Buchholz D, Stueve T, Gallipeau S (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proc Natl Acad Sci USA* 107 (10):4612-4617. doi:10.1073/pnas.0909519107
7. Trentacoste SV, Friedmann AS, Youker RT, Breckenridge CB, Zirkin BR (2001) Atrazine Effects on Testosterone Levels and Androgen-Dependent Reproductive Organs in Peripubertal Male Rats. *J Androl* 22 (1):142-148. doi:10.1002/j.1939-4640.2001.tb02164.x
8. Komtchou S, Dirany A, Drogui P, Robert D, Lafrance P (2017) Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. *Water Res* 125:91-103. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.036>
9. Borràs N, Oliver R, Arias C, Brillas E (2010) Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond

Anode. The Journal of Physical Chemistry A 114 (24):6613-6621. doi:10.1021/jp1035647

10. Luo C, Ma J, Jiang J, Liu Y, Song Y, Yang Y, Guan Y, Wu D (2015) Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻. Water Res 80 (Supplement C):99-108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.019>

11. Jing L, Chen B, Wen D, Zheng J, Zhang B (2017) Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O₃/ultrasound: Factor effects and system optimization. J Environ Manage 203 (Part 1):182-190. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.027>

12. Aquino JM, Miwa DW, Rodrigo MA, Motheo AJ (2017) Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. Chemosphere 172:185-192. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.154>

13. McMurray TA, Dunlop PSM, Byrne JA (2006) The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. J Photochem Photobiol A: Chem 182 (1):43-51. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.01.010>

14. Parra S, Elena Stanca S, Guasaquillo I, Ravindranathan Thampi K (2004) Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. Appl Catal B-Environ 51 (2):107-116. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.021>

15. Samsudin EM, Hamid SBA, Juan JC, Basirun WJ, Centi G (2015) Enhancement of the intrinsic photocatalytic activity of TiO₂ in the degradation of 1,3,5-triazine herbicides by doping with N,F. Chem Eng J 280:330-343. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.125>

16. Yu L, Wang Z, Shi L, Yuan S, Zhao Y, Fang J, Deng W (2012) Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays. Appl Catal B-Environ 113-114 (Supplement C):318-325. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.004>

17. Komtchou S, Dirany A, Drogui P, Delegan N, El Khakani MA, Robert D, Lafrance P (2016) Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO₂-x photoanode. Chemosphere 157:79-88. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.022>

18. Daghbir R, Drogui P, El Khakani MA (2013) Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. Electrochim Acta 87 (0):18-31. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.020>

19. Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293 (5528):269-271. doi:10.1126/science.1061051
20. Peng F, Cai L, Huang L, Yu H, Wang H (2008) Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *J Phys Chem Solids* 69 (7):1657-1664. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2007.12.003>
21. Burda C, Lou Y, Chen X, Samia ACS, Stout J, Gole JL (2003) Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett* 3 (8):1049-1051. doi:10.1021/nl034332o
22. Gong J, Yang C, Pu W, Zhang J (2011) Liquid phase deposition of tungsten doped TiO₂ films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate. *Chem Eng J* 167 (1):190-197. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.020>
23. Sathasivam S, Bhachu DS, Lu Y, Chadwick N, Althabaiti SA, Alyoubi AO, Basahel SN, Carmalt CJ, Parkin IP (2015) Tungsten Doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition. *NatureResearch* 5:10952. doi:10.1038/srep10952
24. Park B-I, Jie H, Song B-G, Kang K-M, Park J-K, Cho S-H (2014) The structural, morphological, and surface properties of tungsten-doped TiO₂ nanopowders and their contribution to the photocatalytic activity. *Res Chem Intermed* 40 (1):115-126. doi:10.1007/s11164-013-1461-0
25. Li J, Xu J, Dai W-L, Li H, Fan K (2008) One-pot synthesis of twist-like helix tungsten–nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol. *Appl Catal B-Environ* 82 (3):233-243. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.022>
26. Pandiyan R, Deegan N, Dirany A, Drogui P, El Khakani MA (2016) Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (1):631-638. doi:10.1021/acs.jpcc.5b08057
27. Deegan N, Daghrrir R, Drogui P, El Khakani MA (2014) Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light. *J Appl Phys* 116 (15):153510. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4898589>

28. Zhao L, Jiang Q, Lian J (2008) Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin film prepared by pulsed laser deposition. *Appl Surf Sci* 254 (15):4620-4625. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.069>
29. Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC (2011) Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci* 257 (7):2717-2730. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
30. Jackman MJ, Thomas AG, Muryn C (2015) Photoelectron Spectroscopy Study of Stoichiometric and Reduced Anatase TiO₂(101) Surfaces: The Effect of Subsurface Defects on Water Adsorption at Near-Ambient Pressures. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (24):13682-13690. doi:10.1021/acs.jpcc.5b02732
31. Emeline AV, Kuznetsov VN, Rybchuk VK, Serpone N (2008) Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped s—Properties and Some Fundamental Issues. *Int J Photoenergy* 2008:19. doi:10.1155/2008/258394
32. Lynch J, Giannini C, Cooper JK, Loiudice A, Sharp ID, Buonsanti R (2015) Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO₂ Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (13):7443-7452. doi:10.1021/jp512775s
33. Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A (2004) Origin of the different photoactivity of N -doped anatase and rutile TiO_2 . *Physical Review B* 70 (8):085116. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085116>
34. Mishra T, Mahato M, Aman N, Patel JN, Sahu RK (2011) A mesoporous WN co-doped titania nanomaterial with enhanced photocatalytic aqueous nitrate removal activity under visible light. *Catalysis Science & Technology* 1 (4):609-615. doi:10.1039/C1CY00042J
35. Sun M, Xu N, Cao YW, Yao JN, Wang EG (2000) Nanocrystalline Tungsten Oxide Thin Film: Preparation, Microstructure, and Photochromic Behavior. *J Mater Res* 15 (4):927-933. doi:10.1557/JMR.2000.0132

CHAPITRE 5

VISIBLE LIGHT PHOTO-ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ATRAZINE USING SPUTTERED DEPOSITED NW-CODOPED TiO₂ PHOTOELECTRODES

Le chapitre 5 consiste à évaluer l'efficacité du procédé PEC pour le traitement de l'eau de la rivière Nicolet (bassin versant agricole). Les premiers résultats montrent que la turbidité de cette eau de surface, la présence de la matière en suspension, des colloïdes et des ions inorganiques réduisent l'efficacité du procédé PEC sous lumière visible. Un prétraitement physico-chimique avant l'application du procédé PEC permet d'améliorer la dégradation de l'atrazine.

Le chapitre 5 est constitué de l'article suivant :

Komtchou, S., Delegan, N., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D., ElKhakani, M.A., (2018) Visible light photo-electrocatalytic oxidation of atrazine using sputtered deposited WN-codoped TiO₂ photoelectrodes. Chemical engineering journal (soumis).

5 VISIBLE LIGHT PHOTO-ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ATRAZINE POLLUTANT USING SPUTTERED DEPOSITED WN-CODOPED TiO₂ PHOTOELECTRODES

5.1 Abstract

Herein we report on the visible light driven photo-electrocatalytic (PEC) degradation of Atrazine (ATZ) and its major degradation by-products (DEA, DIA, DEDIA and ATZ-OH) in synthetic and real agricultural surface waters. For this purpose, sub-stoichiometric TiO_{2-x}, and tungsten-nitrogen codoped TiO₂:WN photoanodes were prepared by means of a radio frequency magnetron sputtering (RF-MS) deposition process. The codoping's objective was to shift the material's optical absorption from the UV towards the visible light. This was achieved, and directly demonstrated via UV-Vis transmittance spectra analysis. Tauc plot extrapolation was used to determine the values of the band gaps of the films. We found that the band gap of TiO_{2-x} is 3.0 eV and narrows to reach 2.3 eV for TiO₂:WN. TiO_{2-x} photoanodes crystallised in a predominantly rutile phase, whereas codoped TiO₂:WN photoanode crystallised in a predominantly anatase phase. Prior to PEC oxidation, agricultural surface water (ASW) containing ATZ was first treated by coagulation using metal salts (FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃, respectively) as to reduce turbidity and colloidal particles. Optimal jar tests conditions allowed 52.9% and 39.7% DOC removal with FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃, respectively. Subsequently, our

TiO₂:WN driven PEC process was investigated for the removal of ATZ (100 µg L⁻¹) from ASW. Degradation of ATZ was performed in a homebuilt 5 L reactor with degradation times reaching 300 min. Degradation efficiencies ranged between 27.0 - 38.0% for real ASW, reaching up to 60% for synthetic (SE) solutions. This drastic difference between ASW and SE was attributed to the presence of inorganic ions (e.g. SO₄²⁻, HCO₃⁻ and Cl⁻) react with oxidants generated during PEC process (e.g. HO[•], HO₂[•], and O₂^{•-}) and reducing PEC efficiency.

5.2 Keywords

Photo-electrocatalytic; WN-codoped TiO₂; scavengers of oxidants; atrazine; coagulation.

5.3 Introduction

The presence of atrazine (ATZ) in surface, ground, and drinking water is alarming given it's potential toxicity towards fauna (such as *Xenopus laevis* [1]) and humans [2]. To remedy this, much research effort has been invested into degrading ATZ and its by-products with different approaches such as adsorption [3-5], nano-filtration membranes [6, 7], ozonation [8, 9], and advanced oxidation processes (AOPs) [10-12]. The efficiencies of these approaches are typically satisfactory; however, the chemical reagents and energy consumption required limit the wide scale applicability of these processes. Consequentially, there is still an urgent need for an environmentally friendly and economically responsible removal method of

this herbicide from water sources and aquatic ecosystems. An interesting candidate for this is an advanced oxidation process that has gained popularity in recent years: the photo-electrocatalytic process (PEC), combining both photocatalytic (PC) and electrochemical engineering processing to boost the degradation of organic pollutants in water [13-15]. PEC is based on the production of hydroxyl radicals (HO^\bullet) at the photoanode surface. The radicals are formed upon oxidization of water molecules or hydroxide ions by UV-light photogenerated holes " h^+ " (i.e. electron-hole pair ($e_{\text{CB}}^- / \text{h}_{\text{VB}}^+$) formation upon light absorption of energy $>$ than the E_g) [14]. Parallel to this, an external applied potential increases separation efficiency of the photocharges (and therefore the hole lifetimes) [16]. Titanium dioxide (TiO_2) rises as a candidate of choice for such surface reactions as it has good chemical stability, low cost, and high UV photoactivity [15]. However, because of the wide band gap of titanium dioxide (i.e. 3.0 and 3.2 eV for rutile and anatase polymorphs, respectively), TiO_2 can only be activated by UV light (which represents less than 5% of the solar energy flux). In order to remedy this limitation and increase the effectiveness of TiO_2 for mass scale PEC applications, much research attention has been given to various visible light photosensitizing doping methods, such as cation doping (e.g. W, Cr and Fe [17-19]) or anion doping (e.g. N, C and S [20-22]). The introduction of these elements creates new energy states in the TiO_2 structure, enabling visible light absorption. Among these, nitrogen doping has been highlighted as a candidate of choice in expanding the photoresponse of TiO_2 well into the visible wavelengths (i.e. $\sim 525\text{nm}$) [23-25]. Unfortunately, while these nitrogen doped TiO_2 photoanodes ($\text{TiO}_2:\text{N}$) were shown to have overall increased

PEC efficiency, most of their added visible light photosensitivity was wasted by dopant-induced photocharge recombination centers [22]. To avoid this, codoped TiO₂ photoanode with passivated nitrogen- tungsten doping were developed and have shown great promise in having both a significant shrinkage of the E_g (as compared to undoped TiO₂) and reduced charge recombination defect centres [26]. While our previous study demonstrated the efficiency of NW-codoped TiO₂ photoanodes in the removal ATZ in small volume synthetic solutions [26]. The aim of this study is to investigate the efficiency of the same photoanodes in the removal of ATZ and its by-products from agricultural surface water (ASW) under visible light conditions in a 5 L semi-pilot reactor. This is critical as real surface waters are fundamentally different from synthetic solutions, being a complex matrix containing suspended solids, colloidal particles, natural organic matter, various organic compounds (e.g. emerging contaminants), and inorganic ions (e.g. SO₄²⁻, HCO₃⁻ and Cl⁻).

In this paper, we compared the efficiency of the WN-codoped photoanode driven PC and PEC processes in the removal of ATZ (100 µg L⁻¹) from synthetic solutions (SE) and ASW. Additionally, the effects of clarification methods in improving the removal of ATZ from surface water were studied. Finally, the effectiveness of the PEC process to remove trace concentrations of ATZ (10 and 5 µg L⁻¹) from real ASW after clarification was investigated.

5.4 Materials and methods

5.4.1 Preparation and characterization of photoanodes

The TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$ films were sputter-deposited from a titania target (3" diameter, 99.99% purity) by a radio frequency (13.56 MHz) magnetron sputtering process at a constant power density of 5.5 W cm^{-2} and 0.25 W cm^{-2} applied to the TiO_2 and WO_3 targets, respectively. Nitrogen (N) codopant incorporation was achieved by the introduction of N_2 reactive gas into the sputtering Ar gas during the deposition process. The sputter-deposition chamber was first cryo-pumped to a base pressure of 2×10^{-8} Torr, then filled with high purity Ar (99.999%) and N_2 (99.995%) (i.e. Ar gas only for sub-stoichiometric growth, and added N_2 for nitrogen doped thin films). The gas flow rates were monitored to keep a constant pressure of 1.4 mTorr in the chamber during the sputter-deposition process. The N incorporation in the doped films was controlled via relative nitrogen mass flow rate ratio R_{N_2} (i.e. $[\text{N}_2]/([\text{N}_2]+[\text{Ar}])$) and was maintained at $\sim 10\%$ for the WN-doped samples whereas the reference TiO_2 was deposited with 15% of R_{O_2} . The TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$ films were deposited onto different substrates, including: (i) quartz, and (ii) deployed (diameter 13 cm) Nb coated Ti grids. These substrates were mounted on a holder located off-axis at a distance of 20 cm from the target, and heated during deposition by a quartz lamp heater to a temperature of $\sim 470^\circ\text{C}$. Prior to film deposition, the targets and substrates were systematically sputter-cleaned with Ar^+ ions for ~ 15 min with the shutters closed. The thickness of the $\text{TiO}_2:\text{WN}$ films were *in-situ* monitored by means of a calibrated quartz-crystal microbalance

and *ex-situ* measured through cross-section scanning electron microscopy (SEM) observations by means of a Jeol JSM-6300F SEM system. No post acceleration voltage was intentionally applied to the substrates during the sputter-deposition process (they were nonetheless with an intrinsic sheath bias of ~ -14 V). The atomic composition and chemical bonding states of the films were systematically investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra were collected by using the ESCALAB 220i-XL spectrophotometer, equipped with a monochromatized $AlK\alpha$ (1486.6 eV) twin-anode source, after a systematic *in-situ* surface cleaning by means of 5 keV Ar^+ ion sputtering gun. The crystalline structure of the films on quartz substrates was characterized by means of a PANalytical X-Pert Pro X-ray diffractometer (XRD) system using $CuK\alpha$ radiation of 1.5418 Å. The optical properties of the $TiO_2:WN$ films were systematically characterized by measuring their UV-Vis transmittance and reflectance spectra using an Agilent/Varian Cary 5000 system. The analysis of the UV-Vis absorption spectra permitted to extract the bandgap (E_g) values of the films via Tauc plot extrapolation.

5.4.2 Preparation of the synthetic water (SW) of atrazine

ATZ and four of its by-products (ATZ-OH, DEA, DIA and DEDIA) were purchased from Sigma Aldrich (Oakville, ON, Canada) in the highest purity: 99.9%. ATZ stock solution (1 mg L^{-1}) was prepared each week in 1000 mL of deionized water. This stock solution was stored in the darkness at 4°C until use. Synthetic solutions of

ATZ were made by diluting the atrazine stock solution in distilled water and a stirring for 20 min to ensure homogenization before each test.

5.4.3 Surface water sampling and atrazine spiking

The sampling was carried out in the Nicolet River located in the province of Quebec (Canada). The ASW was sampled from agricultural areas nearby intensive crop production (corn and soybean crops) where herbicides are often used. The ASW had an initial content alkalinity of $1.35 \pm 0.07 \text{ meq L}^{-1}$, conductivity of $399 \pm 32 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, turbidity of $10.83 \pm 0.46 \text{ NTU}$, total organic carbon (TOC) concentration of $7.1 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$, and zeta potential measurements were estimated at $-18 \pm 6 \text{ mV}$ using a Zetaphoremeter IV (CAD instrumentation, France).

To simulate heavily polluted scenarios of surface water in the province of Quebec (Canada), the surface water was spiked with ATZ ($100, 10$ and $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) before the PEC treatment.

5.4.4 Coagulation-flocculation: Jar test procedure

Coagulation-flocculation experiments were performed using a Phipps & Bird, PB-700 Series Standard Jar Tester that is comprised of six flat paddle impellers (25 mm x 76 mm) and 1 L beakers. The jar-test procedure were conducted using two coagulant treatments ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, analytic reagent) and cationic polymer flocculants Zetag (20 mg L^{-1}). To simulate the practice of most water treatment plants, the coagulant was added into the beakers containing 1000

mL of the ASW samples and rapidly mixed at 180 rpm for 1 min. The cationic polymer was added during a few seconds after the coagulation step. Thereafter, the liquid was clarified for 2 h, then, using standard methods, the supernatant was withdrawn from top of the beaker to determine the parameters such as suspended solids (SS). The optimal pH and coagulant dose were determined by measuring the residual concentrations of turbidity (turbidimeter 2100N, Hach company, Colorado, USA), ultraviolet absorbance at 254 nm (UV_{254}) using a spectrophotometer Carry UV 50 (Varian Canada, Mississauga, Canada), and dissolved organic carbon (DOC) using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). Likewise, during the jar tests, the pH value of ASW samples was adjusted to desired level by using sulfuric acid (1.0 M) or sodium hydroxide (1.0 M) supplied by Fisher Scientific (Quebec, QC, Canada). The pH was determined using a pH-meter (Fisher Accumet model Excel XL 25) equipped with a pH, conductivity, and temperature probes. Before the coagulation/flocculation tests, the surface water was spiked with varying concentrations of ATZ (100, 10 and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$) as to study the adsorption process of ATZ onto flocs. The analytic results, obtained using LC-MS/MS showed that the sorption was very low (less than 2%).

5.4.5 Photo-electrocatalytic reactor

The working volume of the photo-electrocatalytic cell was 1.5 L with a 3.5 L recirculation tank. The front and back faces of PEC cell was made from a quartz (14.5cm \times 25 cm) as to allow UV and visible light illumination of the photoanodes. The cell reactor is perforated at 50 mm from the top and bottom to ensure the

continuous recirculation and mixing of water through the cell by means of a peristaltic pump operated at a constant speed of 150 mL min^{-1} (**Figure 1-17**). The 13 cm in diameter photoanodes (e.g. $\text{TiO}_2\text{:WN}$ or TiO_{2-x}) and a graphite cathode were fixed vertically 2 cm from the bottom of the cell. The external potential was applied using dual range DC power supply model 9184 (B&K Precision Corporation, California, USA) with a maximum current rating of 2A, and an open circuit potential of 100 V. The photoanodes were illuminated using a fluorescent high intensity lamp model B-100 AP, the spectra of lamp are reported (**Figure 5-1**).

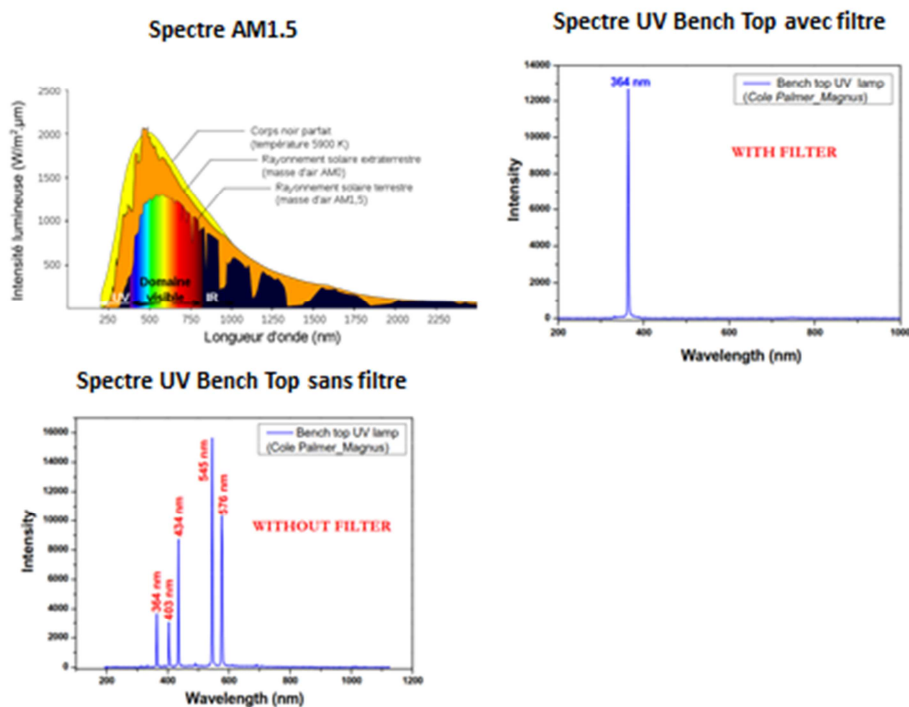


Figure 5-1. Spectra of fluorescent lamp

The light intensity of the fluorescent lamp (200 mW cm^{-2}) was measured with a photometer radiometer data logger DO 9721 supplied by Delta Ohm (Padova,

Italy). To increase the studied solution's electrical conductivity, 0.03 M (5g L^{-1}) of sodium sulfate salt (Na_2SO_4) was added to the mixture for the PEC tests. The reactor was rinsed several times with distilled water before each experiment.

5.4.6 Experimental procedure

Before each experiment, the lamps were turned on for at least 10 min as to ensure a constant light intensity of 200 mW cm^{-2} . The first set of preliminary experiments was conducted to compare the removal efficiencies of ATZ using direct photolysis (DP), electrooxidation (EO), photocatalysis (PC), and photo-electrocatalysis (PEC). For DP tests, the reactor did not contain any electrodes with the ATZ solution exposed only to the visible light irradiation. In EO tests, the photoanode and cathode were connected to DC power supply and lamps were not turned on. The PC process combined visible light irradiation and photoanodes that were not connected to the power supply. The PEC process combined photoanodes under visible light irradiation and connected in circuit (with the cathodes) with a power supply. The applied potential was fixed at 1.5 V because titanium oxidizes at potentials higher than 3V [27, 28]. A second set of experiments consisted in usage of the best photoanode (as determined by previously mentioned experiments) to apply the PEC process for the treatment of ASW enriched with $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ. The third set of experiments consisted in improving the effectiveness of the PEC process for treatment of ASW after the Jar-tests procedure using two coagulants. The fourth set of experiments consisted in decreasing the initial concentration of ATZ to 10

and $5 \mu\text{g L}^{-1}$ in order to compare the effectiveness of the PEC process for the treatment of surface water containing relatively low concentration of ATZ.

The time-interval sampling specimens had a volume of 2 ml, and were analyzed with a liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, Thermo TS Quantum Access) as to quantify the residual concentrations of ATZ and its by-products. All experiments were repeated for reproducibility validation. The average values from the two experimental runs are presented.

5.4.7 Measurements of ATZ concentration and its by-products

During the experiments, residual concentrations of ATZ and its by-products were quantified by a liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, Thermo TS Quantum Access). The chromatographic column used was a Hypersil Gold aQ C8 (Thermo Hypersil Ltd., Runcorn, UK) with a particle size of $3.0 \mu\text{m}$ and a 100 mm length x 2.1mm inner diameter. The analytes were separated using an ammonium acetate-buffered binary mobile phase and subsequently detected by positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. The concentration of each identified component is determined using the internal standard technique. More experimental details on the analytical methods can be found elsewhere [29].

5.5 Results and discussion

5.5.1. Characterization of TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanodes

SEM micrographs reveal that from a morphological perspective all obtained thin films were dense, uniform, and smooth as shown in (**Figure 5-2**). Film thicknesses were maintained at around 300-500 nm.

The TiO_2 deposited films crystallised in a well-defined anatase phase as shown in **Fig. 5-3**. The anatase phase is typically sought after for PEC type applications as the band gap nature prohibits direct radiative recombination of the photogenerated charges [30]. However, the sub-stoichiometric films crystallised in a predominantly rutile phase. This behavior is typical for heavily oxygen deficient TiO_2 films deposited near the anatase-rutile transition point [22].

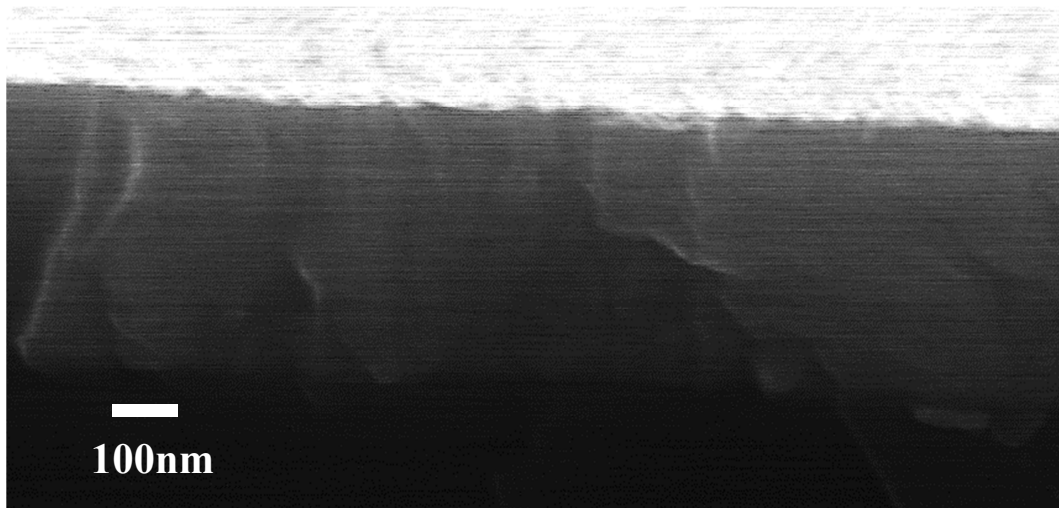


Figure 5-2 SEM micrograph of a typical TiO_2 sample (both doped, substoichiometric, and undoped). We note a smooth, uniform film with no apparent morphological features

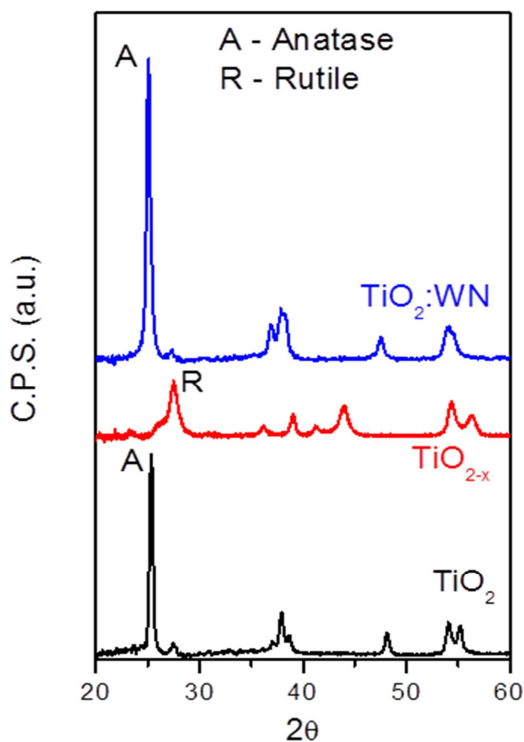


Figure 5-3. XRD scans of the studied photoanodes. From bottom-to-top we see the undoped TiO_2 , sub-stoichiometric TiO_{2-x} , and WN-doped thin films with the main Anatase (A) and Rutile (R) peaks identified.

Interestingly, upon codoping, the anatase phase is not only preserved, but improved upon as a result of the dopant passivation on the lattice scale, as both W and N are mostly expected to substitute into Ti and O sites respectively due to size constraints. This can be confirmed via XPS analysis of chemical energy states present in the thin-films.

A typical XPS signature of the O $1s$, Ti $2p$, N $1s$, and W $4f$ core levels in the WN-doped photoanode in **Fig. 5-4**. The undoped and sub-stoichiometric films have neither the N $1s$ nor the W $4f$ signatures present. The core level spectra can be deconvoluted into different components corresponding to various local electronic

environments (oxidation/bonding states). For the TiO_2 and TiO_{2-x} thin films, the $\text{Ti}2p_{3/2}$ peak can be decomposed into two main components corresponding to two oxidation states of Ti, namely the Ti^{IV} and Ti^{III} at 458.6 eV and 456.9 eV respectively (with the $2p_{1/2}$ at around 5.6 eV higher binding energy (BE) with 1:2 area ratios) [22, 30]. It is to be noted that in the case of the TiO_{2-x} thin films, the $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ area ratio was increased with an apparition of the Ti^{II} signature at around 455.2 eV. This is typical and indicative of severe oxygen deficiencies, synonymous with sub-stoichiometric titania (sometimes referred to as Magnelli phases). We can note from the O $1s$ core level that the species reflect the Ti oxidative states with the main lattice $\text{O}^{(\text{Ti}^{\text{IV}})}$ peak at 529.9 eV and the various sub-stoichiometric species at around ~ 0.5 eV higher binding energy [31, 32]. The introduction of nitrogen gas during deposition led to the appearance of the N $1s$ peak signature in the corresponding XPS window. The nitrogen signal can be observed with two characteristic components at 396.2 eV and 397.2 eV corresponding to the substitutional and interstitial-like type nitrogen doping in the TiO_2 matrix [22, 23, 33-35]. The relative intensity of the peaks indicates that most of the doping is of a substitutional type associated with the beneficial visible light photosensitisation of the material via the introduction of N $2p$ levels just above the O $2p$ composed valence band of the photoanodes [22, 23, 33-35]. The co-introduction of W into the crystal structure was achieved via concomitant sputtering of a WO_3 target during deposition. This was associated with the appearance of two main features in the W $4f$ BE window indicative of the W^{VI} and W^{IV} states in the oxide form with the main $4f_{7/2}$ components at 34.5 eV and 32.3 eV, respectively [36-39].

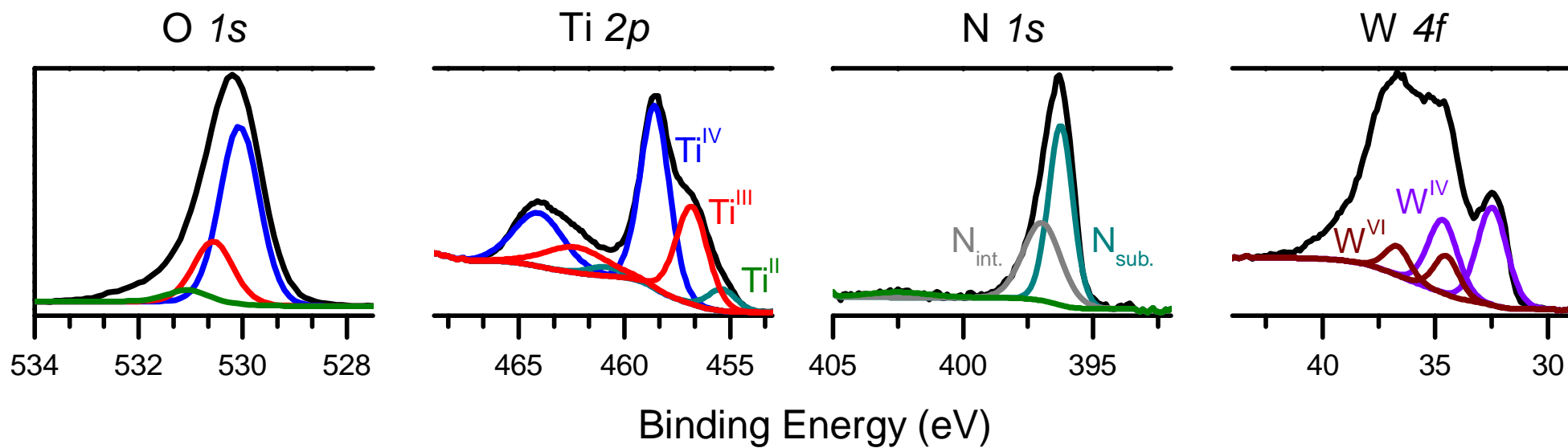


Figure 5-4. High-resolution XPS spectra of the O 1s, Ti 2p, N 1s, and W 4f core levels (from left-to-right)

In other words, most of the N and W dopants were in the desired substitutional locations within the TiO_2 lattice. Optically, the TiO_2 samples behave as expected with a transmittance absorption edge well into the UV, whereas the sub stoichiometric thin films straddle the visible regime. This shift in absorption edge is due to the high density of defect states (i.e. oxygen vacancies V_O) which are typically located right below the conduction edge [30]. In the case of the codoped films, figure 5-5 shows a clear red shift of the transmittance edge, which is indicative of a significant reduction in the band gap. (Fig.5-5).

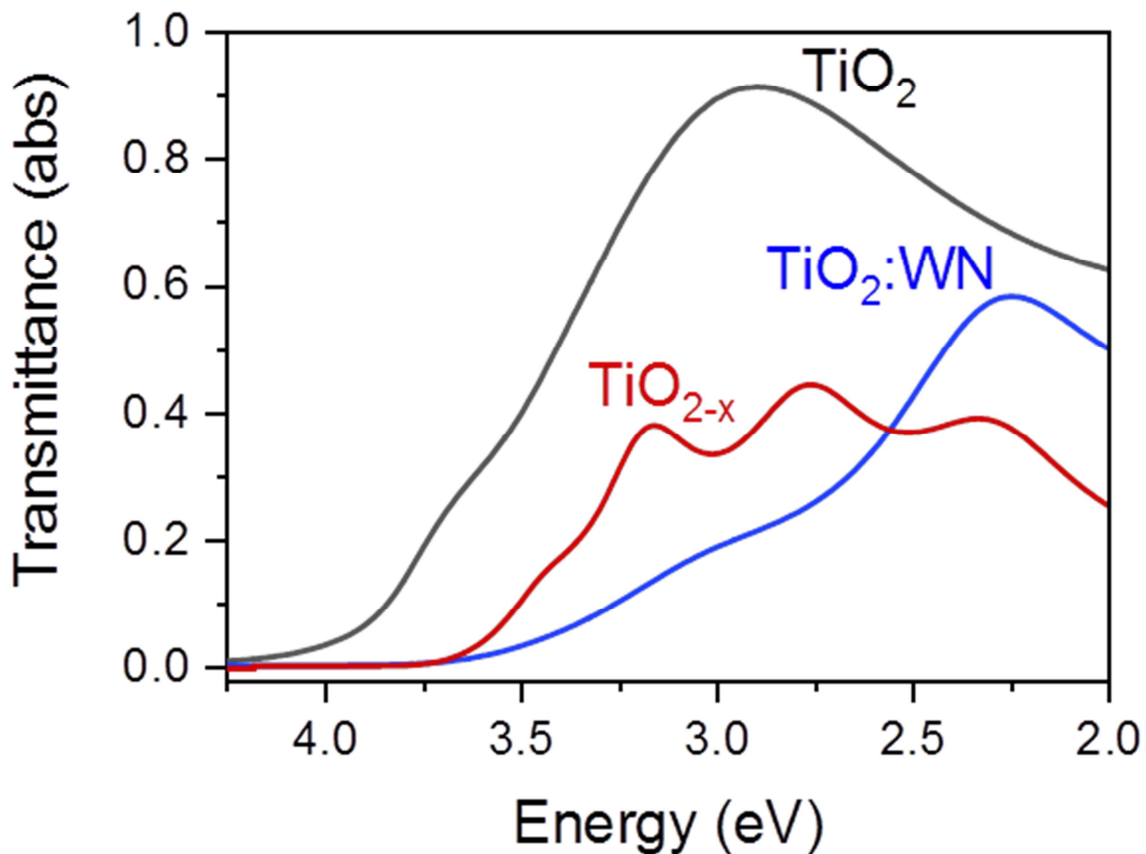
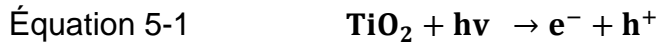


Figure 5-5. UV-Vis transmittance spectra of the sputter-deposited TiO_2 films.

This reduction is mostly due to the formation of N $2p$ states above the VBM [26]. Tauc plot extrapolations (not shown here) were used to determine the actual values of the E_g values of the films. We found that the band gap of TiO_2 is of ~ 3.2 eV, TiO_{2-x} is of 3.0 eV, and narrows to reach a value as small as 2.3 eV (well into the visible light range) for $\text{TiO}_2:\text{WN}$ films [22, 30].

5.5.2. Comparison efficiency of TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$ to treat synthetic solution of ATZ

The first set of experiments was carried out to compare the degradation of ATZ using DP, EO, PC and PEC processes. Fig. 5-6a shows the photoanode type's effect on the degradation efficiency of ATZ under visible light. After 300 min of treatment, the degradation efficiencies of ATZ using PC process were 5% and 16% respectively with TiO_{2-x} and $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanodes (Fig. 5-6a). This result directly demonstrated that $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanodes are more photoactive than TiO_{2-x} under visible light. This increased visible light driven ATZ degradation stems from the $\text{TiO}_2:\text{WN}$ having substantially smaller E_g compared to the sub-stoichiometric TiO_{2-x} photoanodes. Moreover, the action of W^{6+} reacts with photoelectrons promoted to the conduction band (Eqs. (5-1) to (5-3)) and form W^{5+} [36, 38, 40]. Therefore, the presence of longer lifetimes of electron-hole pairs ($e_{\text{CB}}^- / h_{\text{VB}}^+$) increases the probability of photocatalytic reactions as the $\text{TiO}_2:\text{WN}$ photoanode surface under the visible light.



Nonetheless, the Fig. 5-6a shows that the efficiency of the PC process to remove ATZ using the photoanodes was limited. Consequently, after 300 min of PC treatment, the concentration of DIA and DEDIA by-products was at their limit of detection, while the concentration of DEA at $5.95 \mu\text{g L}^{-1}$. As a baseline, photolysis driven ATZ removal was performed. Only (2.05%) of the contaminant was degraded after 300 min treatment clearly indicating that the dechlorination-hydroxylation mechanism of ATZ was very low compare to the degradation of ATZ under UV light [14].

With 300 min of treatment time using the $\text{TiO}_2\text{:WN}$ driven PEC process (Fig. 5-6b), 60% of ATZ removal was recorded, whereas 23% was obtained with TiO_{2-x} photoanode. The high efficiency of the PEC process compared to PC process can be explains by the application of an external potential, allowing for even greater charge separation efficiency, improving the production of hydroxyl radicals (HO^*) by oxidation of water molecules. The concentration of DEDIA ($4.2 \mu\text{g L}^{-1}$), DIA ($12.5 \mu\text{g L}^{-1}$) and DEA ($18.06 \mu\text{g L}^{-1}$) by-products (Fig. 5-6d) confirmed the efficiency of the $\text{TiO}_2\text{:WN}$ photoanodes in the degradation of ATZ compared to TiO_{2-x} photoanode (Fig. 5-6d) driven PEC treatment. Consequently, $\text{TiO}_2\text{:WN}$ photoanodes were selected for the next step of this study, aimed at treating real agricultural surface water.

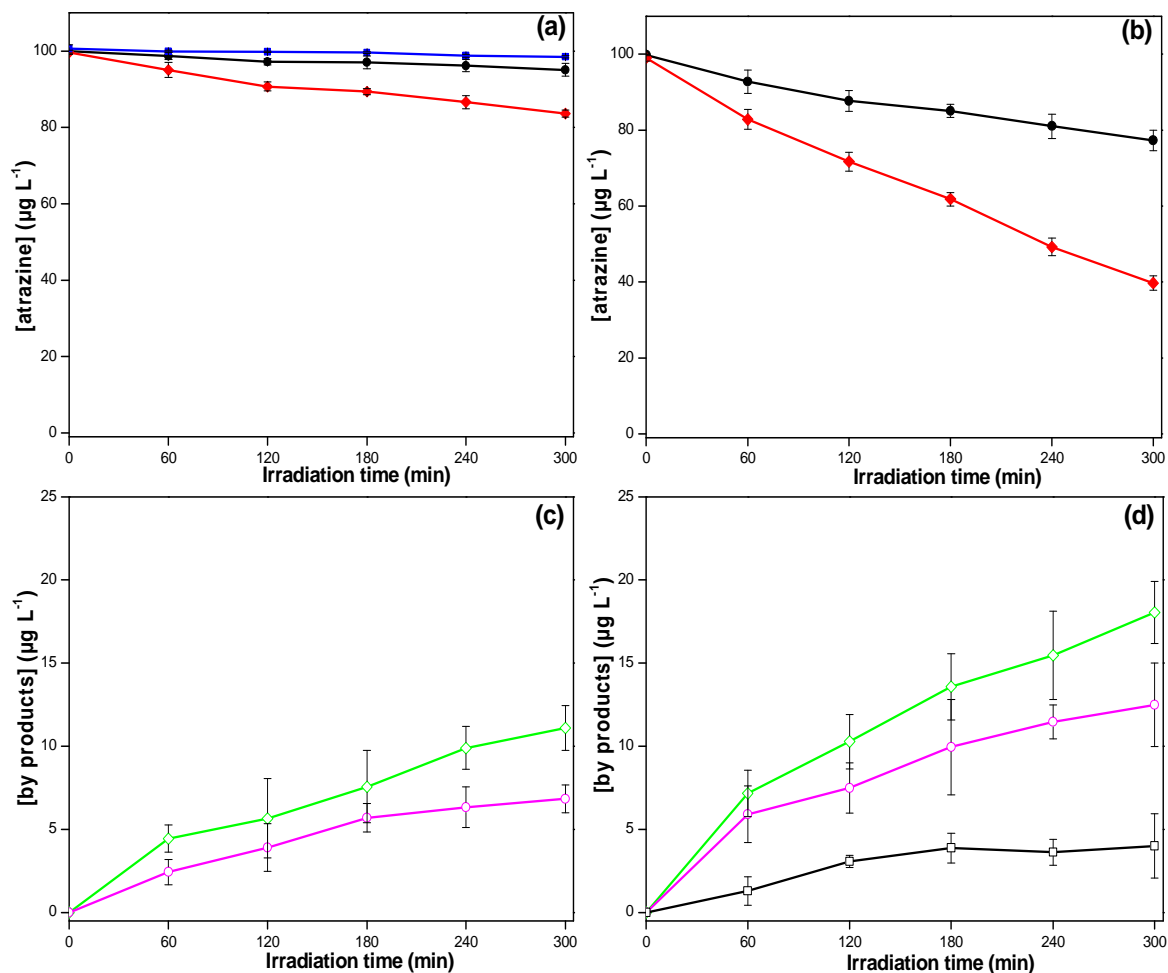


Figure 5-6. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in synthetic solution with direct photolysis (PD) and photocatalytic process (PC) (a): (■) PD, (●) PC with TiO_{2-x} and (◆) PC with $\text{TiO}_2:\text{NW}$. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in synthetic solution with photo-electrocatalytic oxidation (PEC) (b): (●) PEC with TiO_{2-x} and (◆) PEC with $\text{TiO}_2:\text{NW}$. Evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA and (◇) DEA during the PEC process with photoanode TiO_{2-x} (c) and $\text{TiO}_2:\text{NW}$ (d). The bars represent standard deviation

5.5.3. Application of PEC using TiO₂:WN photoanode for the treatment of real agricultural surface water (ASW) artificially contaminated by ATZ

Solid phase extraction was used to get the target compounds from the raw surface water, and chromatographic analysis indicated the presence of ATZ ($0.7 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$) and ATZ-OH ($0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$). This concentration of ATZ was high compared typical values of $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ measured in the previous study [10]. This is likely because the water sampling was performed during the low water summer periods (July 24th). On the other hand, the concentrations of DEA, DIA, and DEDIA were below their limit of detection. **Table 5-1** presents the results from the real ASW chemical analysis.

Tableau 5-1 Characteristics and chemical analysis of surface water (SW)

Parameter	Mean	Standard deviation
pH	7.8	1.4
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	67.43	3.41
Turbidity (NTU)	10.83	0.46
TS (mg/L)	261.33	12.86
TSS (mg/L)	11.57	1.06
TDS (mg/L)	246.75	5.68
COD (mg/L)	7.1	0.4
Cl ⁻ (mg/L)	24.56	4.24
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	29.72	1.84

NO_3^- (mg/L)	1.85	0.07
Ca^{2+} (mg/L)	32.13	0.21
Mg^{2+} (mg/L)	6.57	1.46
K^+ (mg/L)	3.11	1.34
Na^+ (mg/L)	11.57	1.39
Al (mg/L)	0.18	0.057
Fe_{total} (mg/L)	0.19	0.003
P_{total} (mg/L)	0.06	0.008

5.5.3.1 Treatment of raw ASW without pretreatment

After 300 min of treatment time using the $TiO_2:WN$ driven PEC process, the degradation of ATZ was 8% compared to 60% recorded for synthetic effluents (Fig. 5-7a). This relatively low efficiency of PEC process in real ASW can be probably attributed to three main points. Firstly, the presence of inorganic ions in surface water (Table 5-1) such as carbonate/bicarbonate (HCO_3^- / CO_3^{2-}) and chloride ions (Cl^-) react with HO^\bullet (Eqs. (5-4) to (5-6)) to form reactive chlorine radicals such as $ClOH^\bullet$ and reactive carbonate radicals ($CO_3^{\bullet-}$) which are less oxidative species than the original hydroxide radicals, reducing the thermodynamics of the PEC reaction [41-43]. Moreover, inorganics ions such as SO_4^{2-} and Cl^- react with valance band holes " h^+ " ((Eqs. (5-7) and (5-8)) and inhibit the oxidation of water molecules or hydroxides ions (OH^-), reducing hydroxyl radical generation [44].

Several authors using another AOPs (e.g. photo-electron-Fenton, UV/H₂O₂, UV/O₃/ultrasound) also reported on this low degradation ATZ in presence of such inorganic ions (e.g. SO₄²⁻, HCO₃⁻ and Cl⁻) [10, 43, 45, 46], indicating that this is a generalized phenomenon requiring further study.



Secondly, the natural organic matter (NOM) absorbs, reflects, and scatters light [47]



Thus, the absorption of reaction driving photons by the TiO₂:WN photoanode is severely reduced. Consequently, the effectiveness of light driven PEC process is crippled. While this problem can be partly remedied by ensuring a minimized pollutant containing volume of water blocking the photoanodes' exposure to light, it is indicative that ideally, light blocking NOM need to be removed prior to efficient PEC treatment. In other words, it is difficult to directly treat the surface water with PEC process under visible light. Therefore, as hinted at, it is

necessary to include a water clarification step such as filtration before efficient use of the PEC process.

5.5.3.2 Treatment of ASW after pre-filtration step

The clarification of ASW samples via removal of suspended solids was performed by gravity settling and filtration through a 0.45 μm pore size filter paper. Thereafter, these samples were exposed to 300 min of PEC treatment. **Fig. 5-7b** showed that removal of ATZ was around 15%. This result proved that the pre-filtration of ASW samples improved the degradation of ATZ (8% to 15%). The absence of suspended solids and lower turbidity (3.92 NTU) of these filtered ASW samples (Table 5-2) enables improved illumination of the $\text{TiO}_2\text{:WN}$ photoanode, increasing the amount of available photocharges intended for ATZ oxidation. However, 300 min PEC treatment resulted in low ATZ by-products, with only DEA ($4.38 \mu\text{g L}^{-1}$) within the detection limit. This indicates that the effectiveness of PEC process to remove ATZ in ASW samples after filtration was nevertheless weak as compared to the results recorded in synthetic effluent. This can be explained by the presence of dissolved organic matter and HO^\bullet radical scavenger agents such as carbonate ions present in ASW samples (Table 5-2) and not in SE samples.

In order to remedy this, and reduce the effect of dissolved organic matter, the effectiveness of including a complete clarification step comprising of coagulation and flocculation followed by filtration prior to PEC treatment was studied

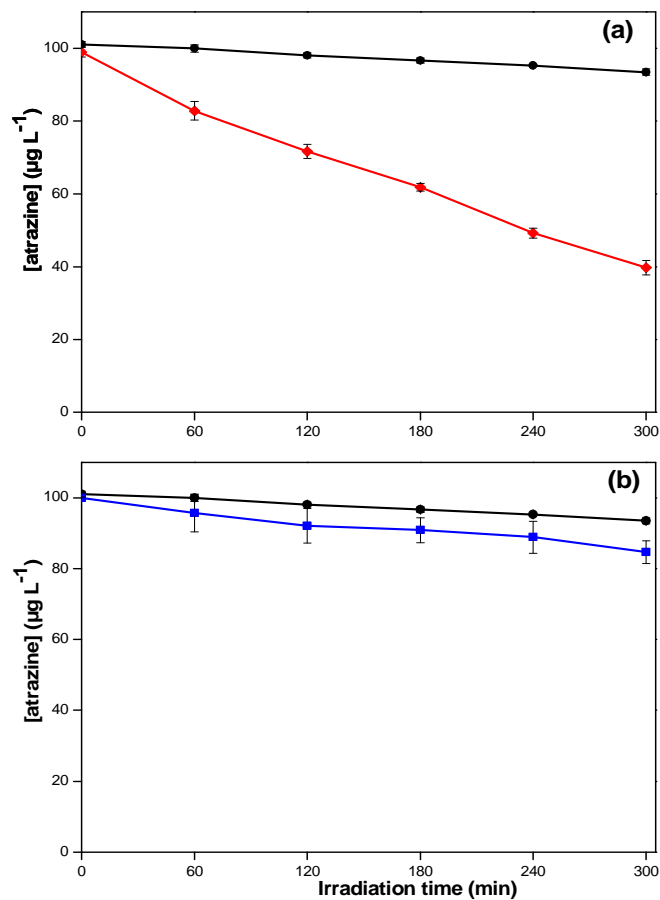


Figure 5-7. Efficiency of PEC process using $\text{TiO}_2\text{:NW}$ photoanode to remove ATZ (a): in synthetic solution (\blacklozenge) and real agricultural surface water without filtration. Efficiency of PEC process using $\text{TiO}_2\text{:NW}$ photoanode to remove ATZ (b): in real agricultural surface water without filtration (\bullet) and real agricultural surface water after only filtration (\blacksquare). The bars represent standard deviation

Tableau 5-2 Turbidity and suspended solids in SWE samples before and after filtration

pH	MES (mg/L)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	UV_{254} (cm^{-1})	SUVA
----	---------------	--------------------	---------------	---	------

SWE Samples	7.8	11.57	10.830	7.1*	0.44	-
SWE after only filtration	7.8	-	3.92	6.8	0.345	5.847

*Total organic carbon (TOC)

5.5.3.3 Coupling clarification and PEC process for the treatment of real agricultural surface water (ASW) artificially contaminated by ATZ

Jar-tests procedures were conducted using ferric chloride (FeCl_3) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). According to Uyak and Toroz [48], the nature and dosage of coagulants as well as the pH can influence the efficiencies of coagulation treatments. Likewise, excessive use of aluminum sulfate salt is suspected to be harmful to human and living organisms, whereas high dosage of ferric salts are corrosive to metal equipment [49], requiring minimal use of both.

The aim of these tests was to determine the best conditions for coagulation before PEC treatment. Firstly, different tests were carried out using real surface water contaminated by ATZ ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in order to determine the best pH for coagulation using ferric chloride (FeCl_3 , 10 mg L^{-1}) and alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 20 mg L^{-1}), respectively. Secondly, additional experiments were carried out to determine the best dose of coagulant over the range of 5 - 15 mg L^{-1} for FeCl_3 and 10 - 25 mg L^{-1} for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. It is worth noting that, at the end of coagulation, a cationic polymer (flocculent Zetag, 20 mg L^{-1}) was added to increase the floc size before settling and filtration.

❖ Coagulation pH

Literature derived findings indicated that coagulation pH is the most important parameter affecting removal of colloid particles and dissolved organic matter via coagulation process [49-51]. Fig. 5-8(a) and (b) show that the removal of DOC and turbidity indeed varied as a function of pH.

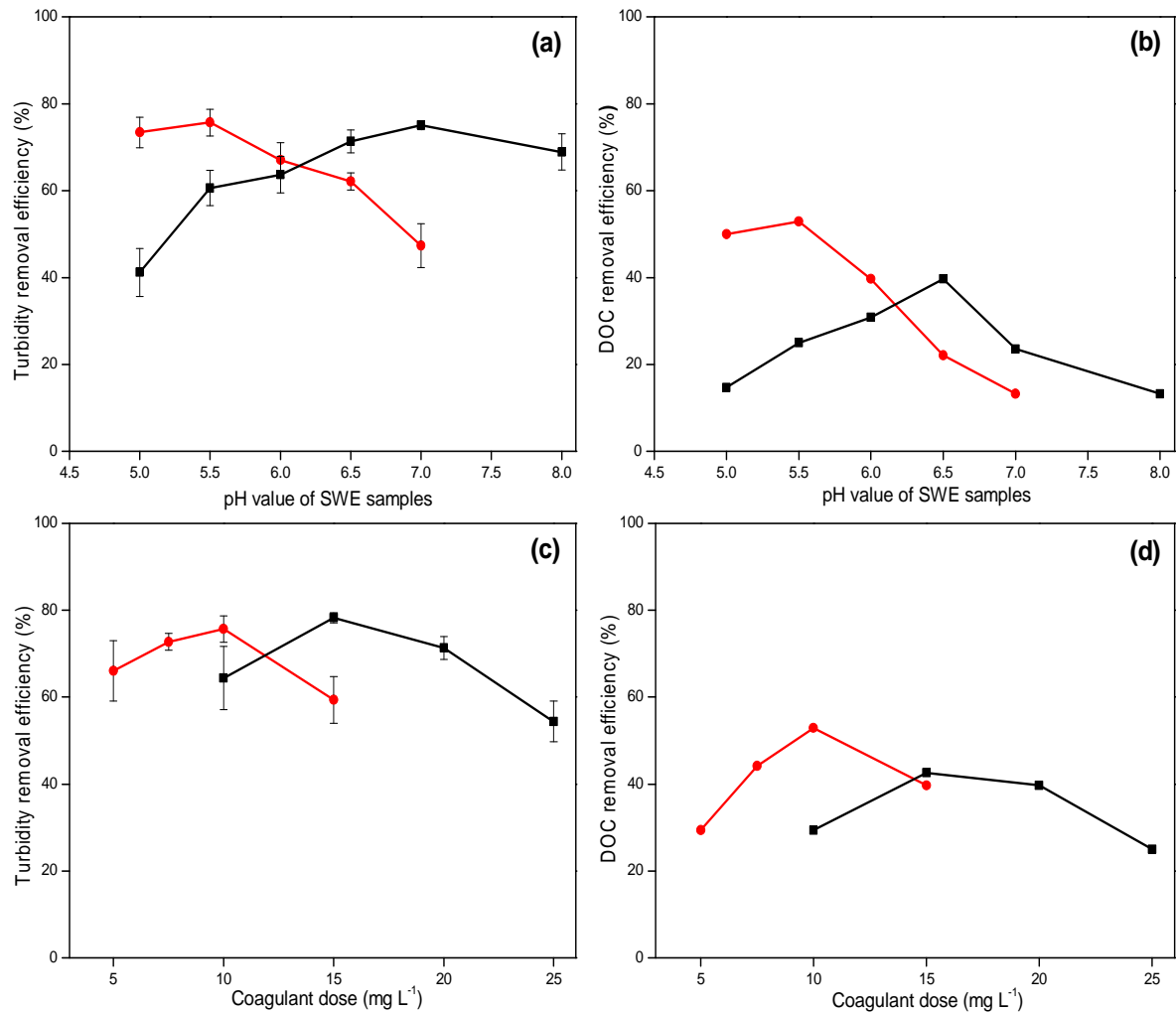


Figure 5-8. Effect of pH value to remove turbidity (a) and DOC (b) using coagulation with 10 mg L⁻¹ ferric chloride dose (●) and 20 mg L⁻¹ alum dose (■). Effect of coagulant dose to remove turbidity (c) and DOC (d) from surface water (SW) using iron chloride (●) at pH = 5.5 and alum at pH = 6.5 (■). The bars represent standard deviation

The influence of pH on DOC removal can be explained by the speciation distribution of monomeric hydrolysis products of $\text{Fe}^{(\text{III})}$ and $\text{Al}^{(\text{III})}$, charge neutralization of coagulants species, and complexation between organic compounds [50]. The figure shows that the best pH for coagulation procedures was around 5.5 with 52.94% of DOC removal and 75.71% of turbidity removal with ferric chloride (10 mg L^{-1}). This result is consistent with the best values of pH reported in the literature (pH ranging between 5.0 and 5.5) while using FeCl_3 as a coagulating agent [48, 52]. By comparison, the best pH for coagulation was around 6.5 with 39.70% of DOC removal and 71.37% of turbidity removal while using alum (20 mg L^{-1}). This value is also consistent with those noted in the literature [53-55]. Likewise, the concentration of suspended solids and UV_{254} absorbance were relatively low at pH 5.5 (1.87 mg L^{-1} and 0.040 cm^{-1} , respectively) using FeCl_3 and at pH 6.5 (2.71 mg L^{-1} and 0.044 cm^{-1} respectively) using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (**Table 5-3**).

Tableau 5-3Coagulation results at different initial pH values

	pH	MES (mg L^{-1})	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	UV_{254} (cm^{-1})	SUVA
Ferric chloride (10 mg L^{-1})	5	2.50	2.88	3.40	0.043	1.259
	5.5	1.88	2.33	3.20	0.040	1.255
	6	2.68	3.57	4.10	0.054	1.327
	6.5	3.55	4.10	5.30	0.097	1.822
	7	4.55	5.70	5.90	0.103	1.753
Alum	5	7.14	6.37	5.80	0.073	1.257

(20 mg L ⁻¹)	5.5	6.09	4.27	5.10	0.064	1.250
	6	4.11	3.93	4.70	0.060	1.276
	6.5	2.71	3.10	4.10	0.044	1.066
	7	3.46	2.70	5.20	0.055	1.064
	8	3.89	3.37	5.90	0.064	1.081

❖ Coagulant dose

In order to determine the optimal doses of coagulant agents for the efficient removal of ASW solution turbidity and DOC, experiments were conducted under above-mentioned optimised pH conditions (5.5 and 6.5) while using FeCl₃ and Al₂(SO₄)₃, respectively. **Fig. 5-8 (c) and (d)** shows that the percentages of turbidity and DOC removal increased when the concentration of coagulant increased. However, excess coagulant dose induces charge reversal and contributes to maintain colloids in suspension [50]. This explains why DOC removal decreased using excessive amounts of FeCl₃ (15 mg L⁻¹) and Al₂(SO₄)₃ (25 mg L⁻¹). Thus, the optimal dose of FeCl₃ was 10 mg L⁻¹ resulting in 52.94% DOC removal and 75.71% of turbidity removal. Whereas the optimal amount of Al₂(SO₄)₃ was 15 mg L⁻¹ resulting in 42.64% DOC removal and 78.31% of turbidity removal.

According to Duan and Gregory [50], the presence of sulfate ion in solution reduce significantly the positive charge of aluminium hydrolysis products. Therefore, the higher DOC (Fig. 5-8d) and suspended solid removal (**Table 5-4**) using ferric chloride compared to Al₂(SO₄)₃ can be explained by the presence of

more active adsorption sites on the ferric hydroxide flocs *versus* the aluminum hydroxide flocs [56].

In order to minimize consumption of chemical reagents, we fixed the dose of FeCl₃ at 7.5 mg L⁻¹. This was deemed the optimal trade-off point between the turbidity removal (72.76%, close to 71.72% recorded with 10 mg L⁻¹ of FeCl₃) and the DOC reduction (44.12%) and reagent loading.

Tableau 5-4 Coagulation results at different initial coagulant doses with optimal pH

	Coagulant dose (mg L ⁻¹)	Alkalinity (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	MES (mg L ⁻¹)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA
Ferricchloride at pH 5.5	5	58	2.90	3.68	4.80	0.187	3.896
	7.5	44	2.31	2.95	3.80	0.075	1.961
	10	38	1.88	2.63	3.20	0.040	1.255
	15	24	3.38	4.40	4.10	0.102	2.488
Alum at pH 6.5	10	60	3.57	3.85	4.80	0.174	3.625
	15	48	2.35	2.35	3.90	0.063	1.626
	20	40	2.71	3.10	4.10	0.044	1.066
	25	22	4.16	4.94	5.10	0.196	3.843

After this coagulation step, the suspension was subjected to solid/liquid separation by using filtration as described above. Thereafter, the filtered samples

were carefully recovered and transferred in the semi-pilot reactor intended for PEC treatment of ATZ and its by-products.

5.5.3.4 Performance of a two-stage process combining clarification of ASW followed by PEC process for ATZ removal

The aim of these tests was to evaluate if the clarification of ASW using coagulation/flocculation followed by filtration can enhance ATZ removal from real surface water using the PEC process. **Fig. 5-9a** shows the ATZ degradation without coagulation and with coagulation using ferric chloride (7.5 mg L^{-1} at pH = 5.5) and alum (15 mg L^{-1} at pH 6.5). After 300 min of PEC treatment, the percentages of ATZ removal were 37.98% and 26.97% while using ferric chloride and alum, respectively. These results indicate that, indeed, the coagulant/flocculation step improved PEC process efficiency in treating real surface water. This gain in efficiency can be explained by the now-lowered content of dissolved organic carbon, lower turbidity, and decreased suspended solids in the ASW solutions. This results in increased PEC driving photon absorption by the TiO_2/WN photoanodes. On the other hand, the alkalinity consumption using ferric chloride (**Table 5-4**) can also explain the relatively high efficiencies of PEC process after coagulation of ASW samples. The alkalinity consumption reduced the hydroxyl radical scavenger concentrations (e.g. carbonate ions) in solution. This resulting increases the ATZ by-products during the PEC treatment with the coagulation step (using either alum or ferric chloride)

(Fig. 5-9c and d). For instance, the by-product DEDIA (2.87 $\mu\text{g L}^{-1}$ after 300 min of treatment) was quantified with PEC after coagulation using ferric chloride. Nevertheless, in spite of the alkalinity consumption by the coagulation step, other inorganic ions in solution (e.g. SO_4^{2-} and Cl^-), and residual DOC do seemingly still react with the oxidants generated by PEC process, preventing PEC from reaching its potential. This limited the removal of ATZ ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) from surface water to less than 40% after 300 min of PEC treatment under visible light irradiation. Nonetheless, these results merit evaluating the performance of PEC process in the presence of relatively low ATZ concentrations

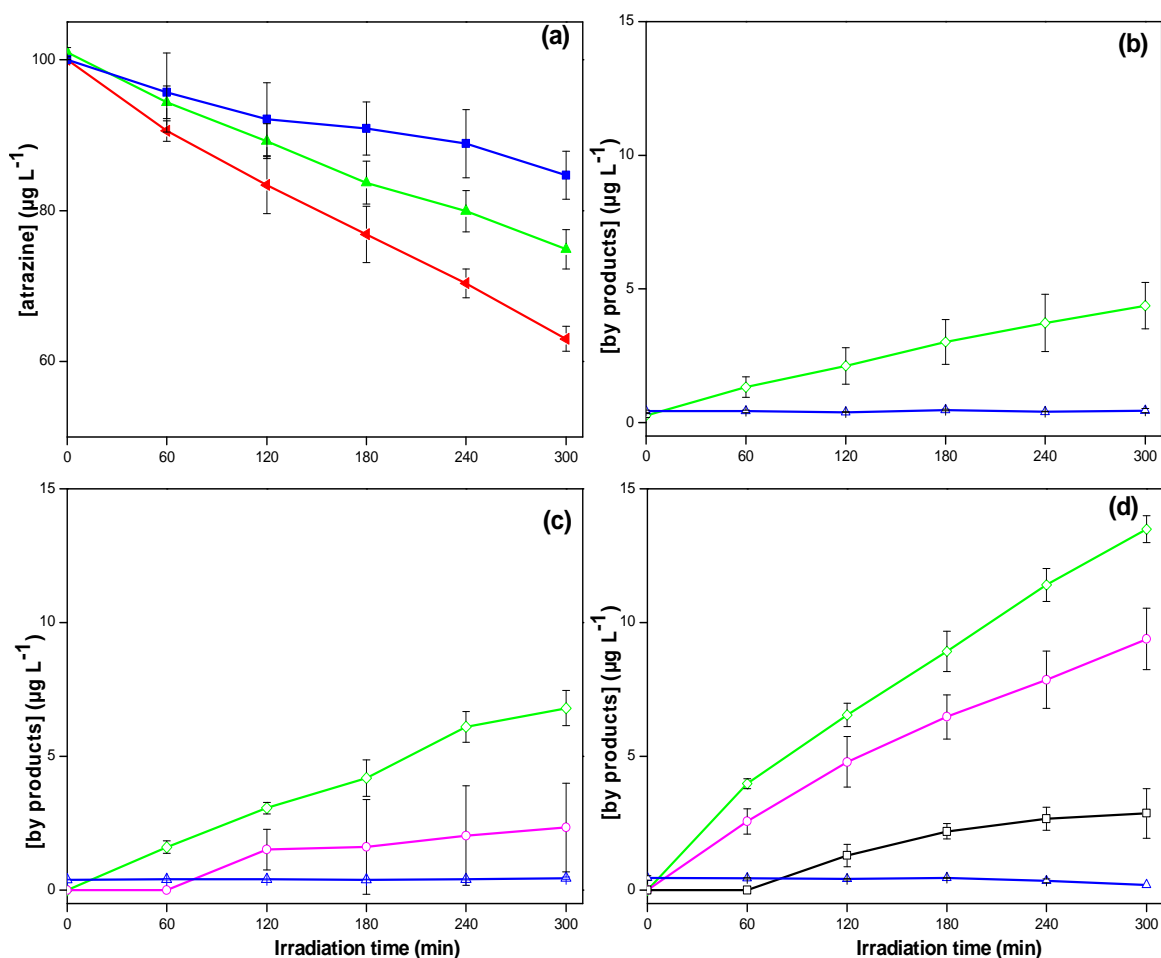


Figure 5-9. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in surface water with photo-electrocatalytic oxidation (PEC) using $\text{TiO}_2\text{:NW}$ (a): (■) after only filtration real surface water, (▲) after coagulation using alum (15 mg L^{-1} at pH 6.5) and (◄) after coagulation using ferric chloride (7.5 mg L^{-1} at pH = 5.5). Evolution of by-products of atrazine: (Δ) ATZ-OH, (□) DEDIA, (○) DIA and (◇) DEA during the PEC process with $\text{TiO}_2\text{:NW}$ photoanode in real agricultural surface water after only filtration (b), after coagulation using alum (c), and after coagulation using ferric chloride (d). The bars represent standard deviation

5.5.4. Effectiveness of PEC process to remove low ATZ concentration from surface water

Experiments were carried out using 5 and $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ, typical of concentrations found in Quebec waterways [57]. In order to improve the effectiveness of the PEC process, the ASW samples were clarified using ferric chloride. **Fig. 5-10** shows that the PEC process under visible light was not very effective in the removal of low concentrations of ATZ from surface water. After 300 min of treatment, the degradation of ATZ was 19.72% and 15.88% when the ATZ concentrations were fixed at 10 and $5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

This low observed efficiency of the PEC process can be attributed to the relatively high residual concentrations of HCO_3^- (44 mg L^{-1}) and Cl^- (310 mg L^{-1}) recorded after chemical coagulation using ferric chloride. Indeed, these inorganic ions can react with positively charged holes “ h^+ ” from the valence band of $\text{TiO}_2\text{:WN}$ photoanode, competing with the formation of hydroxyl radicals [44].

On the other hand, this was somewhat offset by the relatively low optimal pH value of clarification of ASW samples using ferric chloride (pH 5.5). In these acidic conditions, the positive charges from the TiO_2 photoanode surface are

expected to increase [14]. The residual colloidal particles (negative charges) could be adsorbed on the $\text{TiO}_2\text{:WN}$ photoanode active sites. In other words, there are competitive reaction between ATZ adsorption and colloidal particles adsorption on these active sites. These elements help explain the relatively low efficiency of the PEC process under visible light in the removal of ATZ from surface water compared to the performance recorded in synthetic solution [14]. More importantly, these observations provide future research avenues that should allow to bridge the gap between laboratory produced synthetic test solutions and real world ASW.

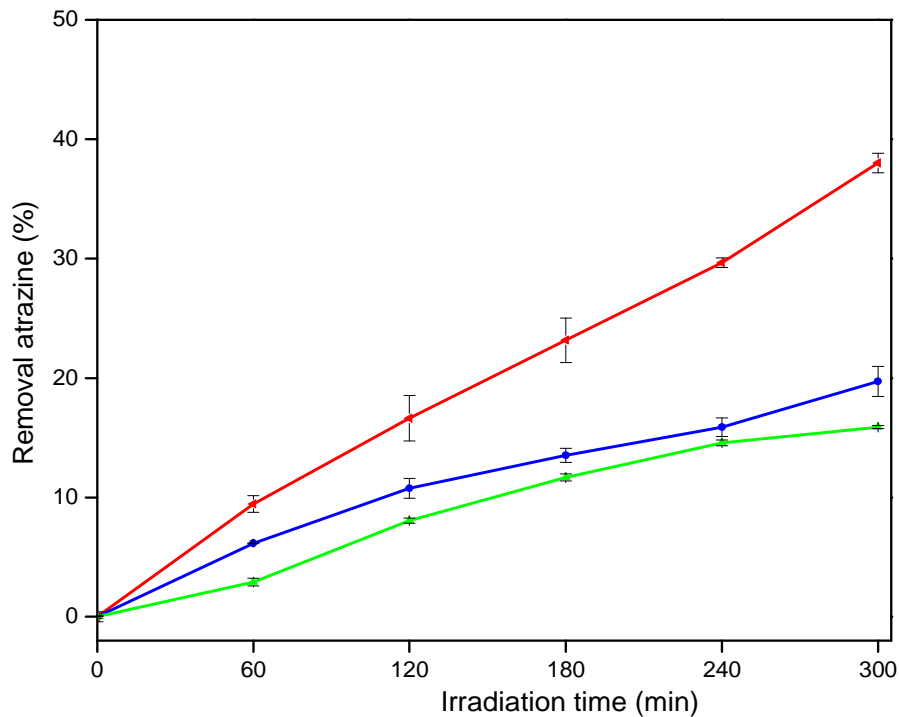


Figure 5-10. Effectiveness of photo-electrocatalytic oxidation (PEC) with TiO₂:NW to remove various initial concentrations of atrazine: (◄)100, (●) 10 and (▲) 5 µg L⁻¹ from surface water after coagulation using ferric chloride. The bars represent standard deviations

5.6 Conclusion

The presence of ATZ ($\approx 0.7 \mu\text{g L}^{-1}$) was detected in the samples of Nicolet River in Quebec - Canada. The first step of this study investigate the efficiency of sub-stoichiometric TiO_{2-x}, and tungsten-nitrogen codoped TiO₂:WN photoanodes for the removal of ATZ from synthetic solution under visible light in semi-pilot reactor (5 L). With 300 min of treatment driven PEC process, the results of ATZ (100 µg L⁻¹) degradation showed that TiO₂:WN (60%) were more photoactive under visible light compared to TiO_{2-x} (23%). In the second step, the efficiency of the PEC process using TiO₂:WN photoanode to degrade ATZ (100 µg L⁻¹) in real agricultural surface water (ASW) was studied. Despite the narrower bandgap and longer photocharge lifetimes of TiO₂:WN photoanodes, the presence of suspended solids, colloidal particles and inorganic ions (e.g. SO₄²⁻, HCO₃⁻ and Cl⁻) in ASW slowing down the light-driven PEC process. Therefore, it is necessary to include a water clarification step. The clarification of ASW samples using only filtration improves the degradation of ATZ (15% after 300 min of PEC treatment). However, coagulation/flocculation followed by filtration of ASW samples using

ferric chloride and aluminium sulphate prior to PEC treatment is shown to improve significantly the degradation of ATZ (37.98% after 300 min of PEC treatment). This work highlights the fact that PEC process is very effective for the degradation of ATZ in synthetic solution, while in ASW solution, the PEC can be used as a secondary treatment after the primary coagulation process which will remove most of the suspended solids or colloidal particles.

5.7 Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) through their strategic network Plasma-Québec.

5.8 Références

- [1] T.B. Hayes, V. Khoury, A. Narayan, M. Nazir, A. Park, T. Brown, L. Adame, E. Chan, D. Buchholz, T. Stueve, S. Gallipeau, Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107 (2010) 4612-4617.
- [2] P. MacLennan, E. Delzell, N. Sathiakumar, S. Myers, Mortality Among Triazine Herbicide Manufacturing Workers, *J. Toxicol. Environ. Health, A*, 66 (2003) 501-517.
- [3] E. Grundgeiger, Y.H. Lim, R.L. Frost, G.A. Ayoko, Y. Xi, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, *Applied Clay Science*, 105-106 (2015) 252-258.
- [4] N. Liu, A.B. Charrua, C.-H. Weng, X. Yuan, F. Ding, Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study, *Bioresour. Technol.*, 198 (2015) 55-62.
- [5] X. Cao, W. Harris, Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 5222-5228.
- [6] P. Vanraes, G. Willems, N. Daels, S.W.H. Van Hulle, K. De Clerck, P. Surmont, F. Lynen, J. Vandamme, J. Van Durme, A. Nikiforov, C. Leys, Decomposition of atrazine traces in water by combination of non-thermal electrical discharge and adsorption on nanofiber membrane, *Water Res.*, 72 (2015) 361-371.
- [7] A.L. Ahmad, L.S. Tan, S.R.A. Shukor, Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, *J. Hazard. Mater.*, 151 (2008) 71-77.
- [8] J. Yang, J. Li, W. Dong, J. Ma, J. Li, Influence of nitrite on the degradation of atrazine by ozonation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 92 (2017) 442-450.
- [9] J. Yang, J. Li, W. Dong, J. Ma, J. Cao, T. Li, J. Li, J. Gu, P. Liu, Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine, *J. Hazard. Mater.*, 316 (2016) 110-121.
- [10] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert, P. Lafrance, Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.*, 125 (2017) 91-103.

- [11] X. Ding, S. Wang, W. Shen, Y. Mu, L. Wang, H. Chen, L. Zhang, Fe@Fe₂O₃ promoted electrochemical mineralization of atrazine via a triazinon ring opening mechanism, *Water Res.*, 112 (2017) 9-18.
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, P. Lafrance, Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 1499-1507.
- [13] L. Yu, Z. Wang, L. Shi, S. Yuan, Y. Zhao, J. Fang, W. Deng, Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays, *Appl. Catal. B-Environ.*, 113-114 (2012) 318-325.
- [14] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, N. Delegan, M.A. El Khakani, D. Robert, P. Lafrance, Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO₂-x photoanode, *Chemosphere*, 157 (2016) 79-88.
- [15] R. Daghbir, P. Drogui, M.A. El Khakani, Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production, *Electrochim. Acta*, 87 (2013) 18-31.
- [16] S. Komtchou, P. Drogui, A. Dirany, P. Lafrance, Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature, *Journal of Water Science*, 29 (2016) 231-262.
- [17] J. Gong, C. Yang, W. Pu, J. Zhang, Liquid phase deposition of tungsten doped TiO₂ films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate, *Chem. Eng. J.*, 167 (2011) 190-197.
- [18] K. Yang, W. Pu, Y. Tan, M. Zhang, C. Yang, J. Zhang, Enhanced photoelectrocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanotubes modified with polyaniline, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 27 (2014) 777-784.
- [19] J. Lei, X. Li, W. Li, F. Sun, D. Lu, J. Yi, Arrayed porous iron-doped TiO₂ as photoelectrocatalyst with controllable pore size, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 8167-8172.
- [20] H.-i. Kim, G.-h. Moon, D. Monllor-Satoca, Y. Park, W. Choi, Solar Photoconversion Using Graphene/TiO₂ Composites: Nanographene Shell on TiO₂ Core versus TiO₂ Nanoparticles on Graphene Sheet, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 1535-1543.
- [21] M. Zhu, C. Zhai, L. Qiu, C. Lu, A.S. Paton, Y. Du, M.C. Goh, New Method to Synthesize S-Doped TiO₂ with Stable and Highly Efficient Photocatalytic Performance under Indoor Sunlight Irradiation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 3123-3129.

- [22] N. Delegan, R. Dagherir, P. Drogui, M.A. El Khakani, Bandgap tailoring of in-situ nitrogen-doped TiO₂ sputtered films intended for electrophotocatalytic applications under solar light, *J. Appl. Phys.*, 116 (2014) 153510.
- [23] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- [24] F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, H. Wang, Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 1657-1664.
- [25] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1049-1051.
- [26] N. Delegan, R. Pandiyan, S. Johnston, A. Dirany, S. Komtchou, P. Drogui, M.A. El Khakani, Lifetime Enhancement of Visible Light Induced Photocharges in Tungsten and Nitrogen in situ Codoped TiO₂:WN Thin Films, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2018).
- [27] R.M. Torresi, O.R. Cámara, C.P. De Pauli, M.C. Giordano, Hydrogen evolution reaction on anodic titanium oxide films, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1291-1301.
- [28] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Effects of pH and Applied Potential on Photocurrent and Oxidation Rate of Saline Solutions of Formic Acid in a Photoelectrocatalytic Reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 3443-3451.
- [29] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert, P. Lafrance, Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.*, 125 (2017) 91-103.
- [30] R. Pandiyan, N. Delegan, A. Dirany, P. Drogui, M.A. El Khakani, Probing the Electronic Surface Properties and Bandgap Narrowing of in situ N, W, and (W,N) Doped Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Intended for Electro-Photocatalytic Applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 631-638.
- [31] M.J. Jackman, A.G. Thomas, C. Muryn, Photoelectron Spectroscopy Study of Stoichiometric and Reduced Anatase TiO₂(101) Surfaces: The Effect of Subsurface Defects on Water Adsorption at Near-Ambient Pressures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 13682-13690.
- [32] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 887-898.

- [33] A.V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Rybchuk, N. Serpone, Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped s—Properties and Some Fundamental Issues, *Int. J. Photoenergy*, 2008 (2008) 19.
- [34] J. Lynch, C. Giannini, J.K. Cooper, A. Loiudice, I.D. Sharp, R. Buonsanti, Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO₂ Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 7443-7452.
- [35] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N -doped anatase and rutile TiO_2 , *Physical Review B*, 70 (2004) 085116.
- [36] T. Mishra, M. Mahato, N. Aman, J.N. Patel, R.K. Sahu, A mesoporous WN co-doped titania nanomaterial with enhanced photocatalytic aqueous nitrate removal activity under visible light, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 609-615.
- [37] S. Sathasivam, D.S. Bhachu, Y. Lu, N. Chadwick, S.A. Althabaiti, A.O. Alyoubi, S.N. Basahel, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Tungsten Doped TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Optoelectrical Properties via Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition, *NatureResearch*, 5 (2015) 10952.
- [38] J. Li, J. Xu, W.-L. Dai, H. Li, K. Fan, One-pot synthesis of twist-like helix tungsten–nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol, *Appl. Catal. B-Environ.*, 82 (2008) 233-243.
- [39] M. Sun, N. Xu, Y.W. Cao, J.N. Yao, E.G. Wang, Nanocrystalline Tungsten Oxide Thin Film: Preparation, Microstructure, and Photochromic Behavior, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 927-933.
- [40] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, J. Zhang, Study of new states in visible light active W, N co-doped TiO₂ photo catalyst, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 3083-3089.
- [41] C. Luo, J. Ma, J. Jiang, Y. Liu, Y. Song, Y. Yang, Y. Guan, D. Wu, Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/H₂SO₅– and UV/S₂O₈²⁻, *Water Res.*, 80 (2015) 99-108.
- [42] J.E. Grebel, J.J. Pignatello, W.A. Mitch, Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes in Saline Waters, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 6822-6828.
- [43] J.M. Aquino, D.W. Miwa, M.A. Rodrigo, A.J. Motheo, Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process, *Chemosphere*, 172 (2017) 185-192.

- [44] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Appl. Catal. B-Environ.*, 49 (2004) 1-14.
- [45] L. Jing, B. Chen, D. Wen, J. Zheng, B. Zhang, Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O₃/ultrasound: Factor effects and system optimization, *J. Environ. Manage.*, 203 (2017) 182-190.
- [46] X. Kong, J. Jiang, J. Ma, Y. Yang, W. Liu, Y. Liu, Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products, *Water Res.*, 90 (2016) 15-23.
- [47] C.M. Sharpless, M. Aeschbacher, S.E. Page, J. Wenk, M. Sander, K. McNeill, Photooxidation-Induced Changes in Optical, Electrochemical, and Photochemical Properties of Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 2688-2696.
- [48] V. Uyak, I. Toroz, Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 320-328.
- [49] B. Guo, H. Yu, B. Gao, H. Rong, H. Dong, D. Ma, R. Li, S. Zhao, Coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate with cationic polyamidine as coagulant aid for kaolin-humic acid treatment, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 481 (2015) 476-484.
- [50] J. Duan, J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100 (2003) 475-502.
- [51] O.S. Amuda, I.A. Amoo, Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 778-783.
- [52] M. Yan, D. Wang, J. Qu, J. Ni, C.W.K. Chow, Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization, *Water Res.*, 42 (2008) 2278-2286.
- [53] M. Rossini, J.G. Garrido, M. Galluzzo, Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid mix parameters, *Water Res.*, 33 (1999) 1817-1826.
- [54] R. Jiao, R. Fabris, C.W.K. Chow, M. Drikas, J. van Leeuwen, D. Wang, Z. Xu, Influence of coagulation mechanisms and floc formation on filterability, *J. Environ. Sci.*, 57 (2017) 338-345.

[55] Y.A.J. Al-Hamadani, M.S. Yusoff, M. Umar, M.J.K. Bashir, M.N. Adlan, Application of psyllium husk as coagulant and coagulant aid in semi-aerobic landfill leachate treatment, *J. Hazard. Mater.*, 190 (2011) 582-587.

[56] K.A. Bell-Ajy, Morteza; Ibrahim, Eva; Verges, Debbie; LeChevallier, Mark, Conventional and optimized coagulation for NOM removal, *J. Am. Water Works Assoc.*, 92 (2000) 44-58.

[57] I. Giroux, L. Pelletier, Présence de pesticides dans l'eau au Québec : bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2008, 2009 et 2010, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 2012.

CHAPITRE 6

REMOVAL OF ATRAZINE AND ITS BY-PRODUCTS FROM WATER USING ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Le chapitre 6 a pour but de comparer les performances des procédés photo-électrocatalytiques (PEC et PEF). Les premiers essais ont permis de comparer l'efficacité du procédé PEF à d'autres procédés d'oxydation avancée (POAs) comme l'oxydation anodique, l'électro-Fenton (EF), et PEC utilisant la photoanode TiO_{2-x} sous lumière UV. La dégradation de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) permet de classer ces POAs dans l'ordre d'efficacité suivant $\text{AO-H}_2\text{O}_2 < \text{EF} < \text{PEC} < \text{PEF}$. Afin d'optimiser le procédé PEF, plusieurs paramètres opératoires tels que la densité de courant, la longueur d'onde de la source lumineuse et la présence de la matière organique ont été évalués et discutés. Par ailleurs, la présence d'une forte concentration en ATZ (10 mg L^{-1}) dans l'eau de la rivière Nicolet a permis la détection et la quantification de l'acide cyanurique qui est le sous-produit ultime de la dégradation de l'atrazine

Le chapitre 6 est constitué de l'article suivant:

Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Robert, D. and Lafrance, P. (2017) Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. Water Research 125, 91-103.

6 REMOVAL OF ATRAZINE AND ITS BY-PRODUCTS FROM WATER USING ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES

6.1 Abstract

Atrazine (ATZ) is one of the most common pesticides detected in surface water in Quebec (Canada). The present study was mainly focused on the degradation of ATZ and its by-products using electrochemical advanced oxidation processes such as photo-electro-Fenton (PEF), electro-Fenton (EF) and anodic-oxidation with simultaneous H_2O_2 formation (AO - H_2O_2). The comparison of these processes showed that PEF process was found to be the most effective process in removing ATZ and its by-products from both synthetic solution ($\text{ATZ}_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$) and real agricultural surface water enriched with ATZ ($\text{ATZ}_0 = 10 \mu\text{g L}^{-1}$). Different operating parameters, including wavelength of the light, pH, current density and the presence of natural organic matter (humic acids) were investigated for PEF process using boron-doped diamond (BDD) anode and graphite cathode. The current density and the wavelength of the light were the most important parameters in the ATZ degradation efficiency. The best operating conditions were recorded for the synthetic samples at a current density of 18.2 mA cm^{-2} , a pH of 3.0 and treatment time of 45 min. Results showed that atrazine-desethyl-desisopropyl (DEDIA) was the most important by-product recorded.

More than 99% of ATZ oxidation was recorded after 15 min of treatment and all the concentrations of major by-products were less than the limit of detection after 45 min of treatment. The PEF process was also tested for real surface water contaminated by ATZ: i) with and without addition of iron; ii) without pH adjustment (pH ~ 6.7) and with pH adjustment (pH ~3.1). In spite of the presence of radical scavenger and iron complexation the PEF process was more effective to remove ATZ from real surface water when the pH value was adjusted near to 3.0. The ATZ removal was 96.0% with 0.01 mM of iron ($k_{app} = 0.13 \text{ min}^{-1}$) and 100% with 0.1 mM of iron ($k_{app} = 0.17 \text{ min}^{-1}$).

6.2 Keywords

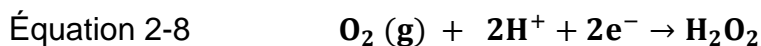
Atrazine; Degradation, Photoelectro-Fenton; Hydroxyl radicals; Energy consumption

6.3 Introduction

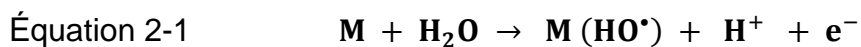
Pesticides represent an effective solution to increase food production, ensure the maintenance of railways, gardens and golf courses. Since two decades, the market of sales and the world consumption of pesticides continually increased (Drogui and Lafrance 2012). Among herbicides, atrazine has received much attention in the past and in recent years. Atrazine (ATZ) was used mainly to fight weed and grass weeds which harm the culture of corn, sorghum and sugarcane (Solomon et al. 1996). In Quebec (Canada), as well as in other countries such as

USA and Spain, atrazine is one of the most common pesticides detected in the surface water and groundwater (Hildebrandt et al. 2008, Giroux et al. 2010, Reilly et al. 2012, Giroux and Pelletier 2012). The presence of atrazine in aquatic ecosystems have negative impacts on the phytoplankton species which contribute significantly to the primary production (DeLorenzo et al. 2001); on the larval amphibians such as northern leopard frog (Koprivnikar 2010) and on the neonatal turtles (Neuman-Lee and Janzen 2011). Moreover, scientific reports found that atrazine can act as an endocrine disruptor (Trentacoste et al. 2001) who induces complete feminization of amphibians such as *Xenopus laevis* (Hayes et al. 2010). Considering the toxicity of ATZ on aquatics species and the risk to human health, many research efforts attempted to eliminate this herbicide from aquatic environment with efficient treatment technology such as advanced oxidation processes (AOPs). The AOPs are environmentally friendly chemical, photochemical, photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical technologies based on the production of hydroxyl radical (HO^\bullet) (Komtchou et al. 2016a). In wastewater treatment, hydroxyl radical have a strong oxidizing power ($E^\circ(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ V}$ vs. standard hydrogen electrode (SHE) which can react with organic compounds and their by-products degradation, until mineralization into CO_2 , water and inorganic ions. Among these AOPs methods, the electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) such as anodic oxidation with electrogenerated H_2O_2 (AO- H_2O_2), electro-Fenton (EF) and photoelectro-Fenton (PEF) have been successfully applied to degrade and mineralize ATZ in water effluents (Borràs et al. 2010, Oturan et al. 2012, Ding et

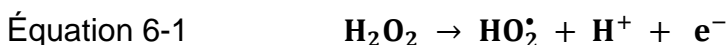
al. 2017, Aquino et al. 2017). Unfortunately, none of these studies have tracking the evolution of by-products of ATZ during the different steps of degradation. Therefore, this study investigates the EAOPs using boron-doped diamond (BDD) anode and graphite cathode to remove atrazine and its by-products from surface water by means of undivided electrochemical cell. The choice of BDD over conventional electrodes (PbO_2 , SnO_2 , Ti/IrO_2) can be justified by the high quality and properties of this electrode such as stability to corrosion and inert surface with low adsorption properties (Panizza and Cerisola 2009). Likewise, the choice to use graphite plate as cathode is justified by its efficiency to generate the H_2O_2 (**Eq. (2-8)**) by cathodic reduction of dissolved oxygen (Khataee et al. 2012, Komtchou et al. 2016b)



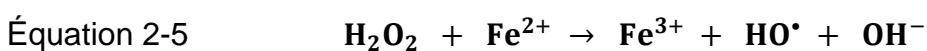
In the AO- H_2O_2 process, hydroxyl radicals are generated on the anode surface (M) from the oxidation of water (**Eq. (2-1)**) when the current intensity is applied. The principal mechanism of pesticide degradation is direct oxidation at the anode surface.



Moreover, when the graphite plate is used as cathode electrode, the electrochemical reduction of dissolved O_2 at the cathode surface produces H_2O_2 . It is possible that the decomposition of H_2O_2 gives other weaker oxidant such as hydroperoxyl radical (**Eq. (6-1)**) that can participate to the degradation of pesticides.



In the EF process, the highly oxidizing HO^{\bullet} is produced via Fenton's reaction in acidic medium (Eq. (2-5)) when the electrogenerated H_2O_2 reacts with iron catalyst (Fe^{2+}) added in the solution. The cathode ensures to continuously generate Fenton's reagents (Eqs. (2-8) and (2-9)). Likewise, the efficiency of EF can be improved under UV irradiation during electrolysis.



In the PEF process, the treated solution under EF conditions is simultaneously irradiated with UV light and the photolysis of $Fe(OH)^{2+}$ contribute to generate a greater amount of HO^{\bullet} (Eq. (2-26)). Likewise, the regeneration of Fe^{2+} improves the Fenton's reaction for HO^{\bullet} formation (Eq. (2-5)).



According to Irmak et al. (2006) and Masomboon et al. (2010), the other advantage of PEF is the photodecarboxylation of iron complexes that generates carbon dioxide and ferrous iron (Eq. (2-35)).



The combination of electrochemical, photochemical and photo-electrochemical processes in a same reactor gives an advantage to the PEF process to remove

from water ATZ and its by-products. Some authors argued that PEF process can be effectively used to remove high concentrations of ATZ (e.g. 20 and 30 mg L⁻¹) in a small volume of synthetic solution (Borràs et al. 2010, Garza-Campos et al. 2014, Ding et al. 2017). Nowadays, the challenge is to develop industrial low-cost technologies to treat a large volume of real water and capable of simultaneously removing micro-pollutants (such as pesticides) and their metabolites that can be more toxic than the original compounds.

The aim of this paper is to show the efficiency of a novel photo-electro-Fenton (PEF) process to remove relatively low concentrations of ATZ (10 and 100 µg L⁻¹) from water, in comparison with other electrochemical advanced oxidation processes such as electro-Fenton (EF) and anodic-oxidation with simultaneous H₂O₂ formation (AO - H₂O₂). The experiments were carried out using a semi-pilot reactor having 5 L of capacity. The effects of operating parameters such as wavelength lights and current density were studied. Likewise, the effect of natural dissolved organic matter (humic acids) and the values of initial pH were investigated. The effectiveness of PEF process to remove ATZ from real agricultural surface water enriched with ATZ was also investigated.

6.4 Materials and methods

6.4.1 Preparation of the synthetic solution of atrazine

ATZ and five of its by-products (ATZ-OH, DEA, DIA, DEDIA and CA) were purchased from Sigma Aldrich (Oakville, ON, Canada) in the highest purity:

99.9%. ATZ stock solution (10 mg L^{-1}) was prepared each week in 1000 mL of deionized water (conductivity = $0.31 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$). Dissolution of atrazine was carried out in the darkness. Mixing was achieved by a teflon-covered stirring bar installed in the bottom of the beaker at the room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) during 2 days to make sure that complete dissolution was reached before use. This stock solution was stored in the darkness at 4°C until use. Synthetic solution (SS) of atrazine was made by diluting the atrazine stock solution in deionized water and a stirring time around 20 min was fixed to ensure homogenization of the solution before each test. Final concentrations of synthetic solution atrazine were 10 and $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. In order to increase the electrical conductivity in the solution, 30 mM of sodium sulfate salt (Na_2SO_4) was added. Likewise, the catalytic ferric ions was added using iron (II) sulphate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) supplied from Fisher Scientific (Toronto, ON, Canada). The initial pH was adjusted to 3.0 using sulfuric acid (0.1 M) supplied from Fisher Scientific (Quebec, QC, Canada).

6.4.2 Surface water sampling and atrazine spiking

Surface water effluent (SWE) was sampled from agricultural areas beside intensive crops production (corn and soybean crops) where herbicides are often used. The sampling was carried out in the Nicolet River located in the province of Quebec (Canada). The SWE was collected, stored in polypropylene bottles and kept at 4°C until use. The SWE had an initial content of soluble chemical oxygen demand (COD) of $92 \pm 3.5 \text{ mg L}^{-1}$, pH of 6.7 ± 0.4 , alkalinity of 1.4 meq L^{-1} , conductivity of $171.78 \pm 18.32 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, turbidity of $9.05 \pm 0.46 \text{ NTU}$, and atrazine

(ATZ) concentration of $0.083 \pm 0.016 \mu\text{g L}^{-1}$. In view of testing the PEF process under different experimental conditions and to simulate a level of ATZ contamination most often encountered in surface water, SWE was enriched with $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ.

6.4.3 Electrolytic reactor setup

In all tests, a total volume of 5 L of artificially contaminated water was used. The working volume of the electrolytic cell was 1.5 L, whereas 3.5 L was required for the recirculation tank. The treatment of ATZ was carried out in batch mode with undivided cylindrical cell made of quartz material with a dimension of 35 mm (width) x 250 mm (length) x 140 mm (height). The cell reactor is perforated at 50 mm from the top and bottom to ensure the recirculation of water through the cell and mixing solution in the cell in the continuous mode by means of a peristaltic pump operated at a constant speed of 250 mL min^{-1} . The anode electrode (110 mm height x 100 mm width x 1 mm thick) was either made of niobium coated with boron doped diamond (Nb/BDD) having an effective area for reaction of 90 cm^2 . The graphite carbon plates as cathode (110 mm height x 100 mm width x 5 mm thick) have a surface area of 110 cm^2 . The anode and cathode were placed in parallel, fixed vertically at 20 mm from the bottom of the cell and the inter-electrode gap was 10 mm (Figure 1-18). The anode and cathode were connected respectively to the positive and negative outlets of a DC power generator. The electrical current was applied to the electrodes using a digital DC generator model DCS40-75E (Sorensen DCS series, San Diego, USA) with a maximum

current rating of 75 A, an open circuit potential of 40 V, and with a power of 3000 W. The PEF trials were made with different light irradiations, namely: fluorescent high intensity UV lamp model B-100 AP (100W) which has a black filter. When the filter is attached, the wavelength and light intensity of the lamp are respectively 365 nm, and 125 mW cm^{-2} . When the filter is not fixed, the irradiation of the lamp is similar to AM 1.5 solar illumination conditions and the light intensity is 300 mW cm^{-2} . The light intensity of the fluorescent lamp was measured with a photometer radiometer data logger DO 9721 supplied by Delta Ohm (Padova, Italy). The other source of irradiation is the mercury vapor lamp model 3SC9 per ray lamp (11 W, 254 nm, light intensity = 5.4 mW cm^{-2}). Her light intensity was measured with a photometer (Model PS-3, 99-0057-01, UVp Company, USA).

6.4.4 Experimental procedure

The first set of experiments was conducted to compare the removal efficiencies of ATZ using anodic oxidation with H_2O_2 (AO- H_2O_2), electro-Fenton process (EF) and photoelectro-Fenton process (PEF). AO- H_2O_2 process consist in treating ATZ using an electrochemical reactor comprising of Nb/BDD (anode) and graphite (cathode) on which H_2O_2 could be generated. EF process was carried out in the presence of 0.1 mM Fe^{2+} (corresponding to 27 mg L^{-1} of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ used as catalyst for H_2O_2 decomposition) during AO- H_2O_2 process. PEF process combined EF process under UV irradiation. Experiments were carried out during 300 min of treatment time. A volume of 5 L of solutions containing $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ of

ATZ at pH 3.0, in the presence of 30 mM of Na₂SO₄ was subjected to treatment at a current density of 2 mA cm⁻².

A second set of experiments consisted to test the influence of different operating parameters during the treatment of synthetic solution (SS) containing ATZ (100 µg L⁻¹). Operating parameters, such as light wavelength (254, 364 and 567 nm), current density (1.0- 18.2 mA cm⁻²) in the absence or in the presence of natural organic matter (humic acids, 5.0 and 10.0 mgL⁻¹) were investigated. The third set of experiments consisted to apply the best operating conditions of PEF process for the treatment of SWE enriched with 10 µg L⁻¹ of ATZ. The fourth set of experiments consisted to increase the initial concentration of ATZ to 10 mg L⁻¹ in order to identify by-products such as cyanuric acid (CA) during the treatment of SWE using PEF process.

All experiments were carried out in batch mode and the reactor was rinsed several times with distilled water before each experiment. Likewise, the experiments were repeated in triplicate to verify the reproducibility. During all assays at room temperature, the reactor was protected from any external light with a dark cover. Then, 20 mL of the treated solution was taken out at different time intervals between 0 and 420 min, and then analyzed with LC-MS/MS. Likewise, at different time intervals, the pH and temperature inside the electrolytic cell were measured using a pH-meter (Accumet Excel XL25-pH/mV/Temp/Ion Meter, Fisher Scientific Co).

6.4.5 Analytical methods

6.4.5.1 Measurement of residual hydrogen peroxide concentration

The capacity of EPC reactor to generate H_2O_2 was tested under UV irradiation lamp using distilled water containing Na_2SO_4 (0.05 M) which insured a high level of the electrical conductivity. During the trials, the residual H_2O_2 concentration was measured using volumetric dosage (Sigler and Masters 1957). The cerium ion solution ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), (5.88×10^{-3} M) was used under acidic conditions (H_2SO_4 , 9 N) in the presence of three drops of ferrous ortho-phenanthroline ($\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$) used as an indicator. The gradual change of the solution color from red to the blue indicates a total oxidation of hydrogen peroxide. The residual concentrations of H_2O_2 were determined with H_2O_2 calibration curve by plotting the cerium volume (mL) as a function of H_2O_2 concentration (from 0 to 3.94×10^{-3} M).

6.4.5.2 Extraction of herbicide compounds in surface water

Atrazine and its by-products compounds were extracted from water by solid phase extraction (Sep-Pak cartridge octadecyl C18, Waters, Ontario, Canada) with a solvent mixture of MeOH/ H_2O . Cartridges were conditioned by passing 5 mL of MeOH and 5 mL of milli-Q water by gravity. A volume of 200 mL of river water was treated by passing through the cartridges using a Visipreptm SPE vacuum manifold (figure 1-14). Then, the cartridges were washed with 5 mL of

methanol solution (5%) in milli-Q water, and the compounds were eluted with 5 mL of methanol. Elution was performed by gravity in conical tubes provided for this purpose and the solution was evaporated with a gentle stream of nitrogen. After evaporation the final volume of 1mL was injected into the liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, TS Quantum Access, Thermo Scientific, Mississauga, Ontario, Canada).

6.4.5.3 Measurement of ATZ and by-products concentrations

During the experiments, residual concentrations of ATZ and its by-products were quantified by liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, Thermo TS Quantum Access). The chromatographic column used was the Hypersil Gold aQ C8 (ThermoHypersil Ltd., Runcorn, UK) with a particle size of 3.0 μm and a 100 mm length x 2.1 mm inner diameter. The analytes were separated using an ammonium acetate-buffered binary mobile phase and subsequently detected by positive electrospray ionization tandem mass spectrometry. The concentration of each identified component is determined using the internal standard technique. The mobile phase composition was acetonitrile and 5mM ammonium acetate at pH 6.5, using the solvent gradient 15:85 (0 min), 80:20 (8 min), and 15:85 (20 min) and the flow rate was 0.25 mL min⁻¹. Calibration standard solutions between 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ of ATZ and four of its degradation products (ATZ-OH, DEA, DIA and DEDIA) were prepared in water by serial dilution of the stock solutions. The stock solutions were preserved in methanol and stored at 4°C until use. Quality control included chromatographic and extraction blanks, duplicates

(every 10 samples) and fortified samples (every 15 injections) and control samples made from commercial standards. The instrumental detection limits for ATZ and DEA were $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$; DIA and DEDIA were $1 \mu\text{g L}^{-1}$ and ATZ-OH was $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$. The linear regression equation of the calibration curve ($Y = 0.0627x - 0.00042$, $R^2 = 0.9999$) allow to determine the remaining ATZ concentration and define the efficiency of the different processes studied such as PEF process. Nitrogen was used as a sheath and auxiliary gas. Working conditions were as followed: spray voltage was 3500 V and capillary temperature was 350°C .

6.4.5.4 Measurement of cyanuric acid concentration

During the step of mineralization of ATZ, the cyanuric acid concentration was evaluated and quantified by liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS, Thermo TSQ Quantum Access). The chromatographic column used was the Hypersil Gold C18 (100 mm length x 2.1 mm inner diameter) heated at 30°C . The analytes were separated using an acetic acid buffered binary mobile phase and subsequently detected by negative electrospray ionization tandem mass spectrometry. The mobile phase composition was acetic acid solution (0.1%) in milli-Q water and methanol, using the solvent gradient 90:10 (0 min), 20:80 (5 min) and 90:10 (9 min): the flow rate was 0.20 mL min^{-1} . Nitrogen was used as a sheath and auxiliary gas. Working conditions were as followed: spray voltage was 4000 V and capillary temperature was 350°C . Calibration standard solutions

between $12.5 \mu\text{g L}^{-1}$ and $245 \mu\text{g L}^{-1}$ of cyanuric acid were prepared in milli-Q water and the instrumental detection limit of cyanuric acid was $3.0 \mu\text{g L}^{-1}$.

6.4.5.5 Measurement of inorganic ions, total organic carbon and chemical oxygen demand

The anion Cl^- released into the treated solutions during electrolysis was determined by ion chromatography using Dionex ICS-2000 Basic Ion Chromatography System (Sunnyvale, CA, USA) fitted with an Ion Paccolumn AS18, 4 x 250 mm and AG18, 4 x 50 mm. The sensitivity of this detector was improved from electro-chemical suppression using an AERS 500, 4 mm self-regenerating suppressor. Measurements were made with a solution of 23 mM KOH for anion-exchange column. Ammonia concentration was determined according to the analytical method proposed by LACHAT Instrument (QuikChem® Method 10-107-06-2-B). TOC was measured using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). The chemical oxygen demand (COD) was measured by colorimetric method in presence of potassium dichromate according to the method (MA. 315-DCO 1.0) proposed by CEAEQ (CEAEQ 2003).

6.4.5.6 Estimation of energy consumption

During the electrolysis, the energetic efficiency of EAOPs processes such as the energy consumption per unit volume (Eq. (6-2)) and the mineralization current efficiency (Eq. (9)) were calculated from different equations.

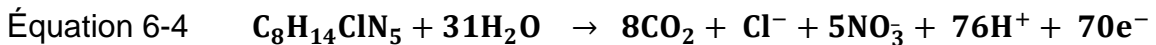
$$\text{Equation 6-2} \quad \text{EC (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{E_{\text{cell}} I t}{V_s}$$

Where E_{cell} is the voltage of generator (V), I is the applied current (A), t is the time of electrolysis and V_s is the solution volume (L).

In the case of the mineralization current efficiency (Eq. (6-3)), the equation was

$$\text{Equation 6-3} \quad \text{MCE(\%)} = \frac{n F V_s (\Delta \text{TOC})}{4.32 \times 10^7 m I t}$$

Where F is the Faraday constant (96487 C mol^{-1}), V_s is the solution volume (L), $\Delta(\text{TOC})$ is the decay of TOC (mg L^{-1}) in solution, m is the number of carbon atoms of ATZ, I is the applied current (A), n is the number of electrons consumed per ATZ molecule, and t is the time to treat the solution. According to Borràs et al. (2010), the number of carbon atoms of ATZ and the number of electrons consumed during the mineralization was shown in this reaction (Eq. (6-4)) :



The energy consumption per unit of TOC mass (Eq. (6-5)) was calculated by the equation:

Équation 6-5
$$EC_{\text{TOC}}(\text{kWh mg}^{-1} \text{ TOC}) = \frac{E_{\text{cell}} I t}{(\Delta\text{TOC})V_s}$$

Where E_{cell} is the voltage of generator (V), I is the applied current (A), t is the time of electrolysis, $\Delta(\text{TOC})$ is the decay of TOC (mg L^{-1}) in solution and V_s is the solution volume (L).

6.5 Results and discussion

6.5.1 Linear voltammetry

The aim of these experiments was to select the anode having a higher O_2 overpotential value. The linear voltammetry of three different anodes (Nb/BDD, Ti/ PbO_2 , and Ti/Pt) was study in the presence of $7.04 \mu\text{M}$ of Na_2SO_4 at 500 rpm, with a scan rate of 2 mV s^{-1} at room temperature (around $22 \text{ }^\circ\text{C}$). Based on the Comninellis model, two types of electrodes can be distinguished: active electrodes (such as Ti/Pt) and non-active electrodes (such as Nb/BDD) (Comninellis 1994, Brillas et al. 2009). The oxidation of H_2O into O_2 appeared at 0.7 V on Ti/Pt and at 1.2 V on Ti/ PbO_2 , whereas it appeared at 1.5 V on Nb/BDD (Figure 6-1). This test shows that Nb/BDD had the highest overpotential value.

Likewise, it was found that only Nb/BDD can oxidize the sulfate ions into peroxodisulfate anions (Eq.(6-6)).



Consequently, Nb/BDD was selected as the most effective working anode for the degradation of ATZ and its main by-products in water.

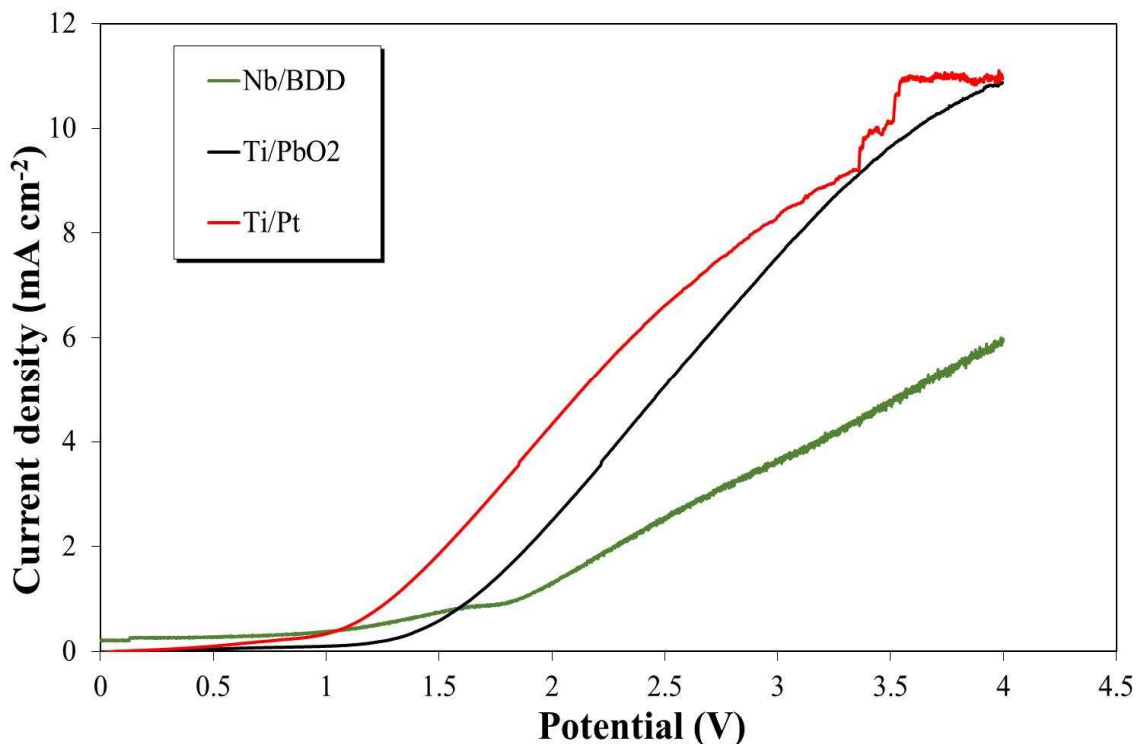


Figure 6-1. Current potential curves (linear voltammetry) obtained using different anode electrodes Nb/BDD, Ti/Pt, and Ti/PbO₂; [Na₂SO₄] = 1 g L⁻¹, scan rate = 2 mv s⁻¹, rotating speed = 1000 rpm and room temperature

6.5.2 Hydrogen peroxide production

The hydrogen peroxide can be electrochemically generated at the electrode cathode by oxygen reduction (Brillas et al. 2009, Sirés et al. 2014, Komtchou et al. 2015). This reduction of dissolved oxygen was more favourable in acidic condition for which H₂O₂ is more stable (Komtchou et al. 2015). The aim of these experiments was to evaluate the capacity of the electrolytic cell (comprised of

graphite cathode and BDD anode) to produce H_2O_2 in the presence of Na_2SO_4 (0.03 M) in the solution (5 L), but in the absence of ATZ. **Fig. 6-2** shows H_2O_2 concentrations generated during electrolysis for different current densities imposed.

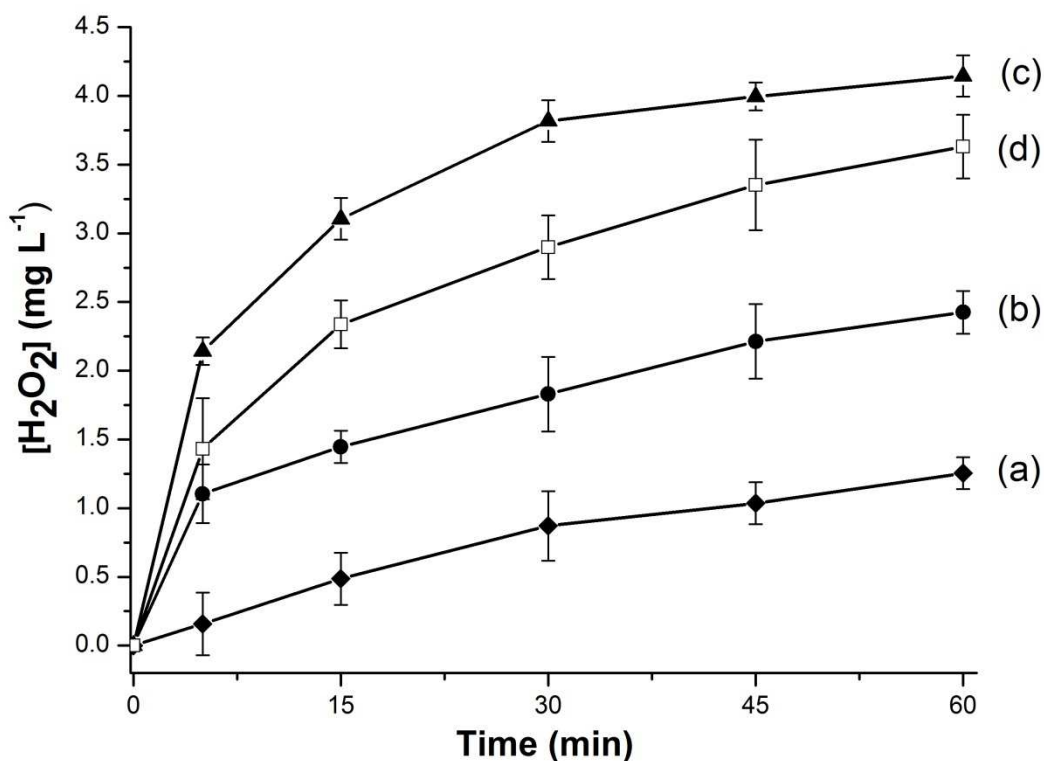


Figure 6-2. Production of H_2O_2 during the electrolysis of 5.0 L containing 0.03 M of Na_2SO_4 at pH 3.0 with different current density: (a) 2 mA cm^{-2} , (b) 9.1 mA cm^{-2} , (c) 18.2 mA cm^{-2} and (d) 18.2 mA cm^{-2} under UV light at 254 nm. The bars represent standard deviations.

The maximum H_2O_2 concentration ($4.15 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) was obtained with 18.2 mA cm^{-2} (curve c), whereas a minimum H_2O_2 concentration ($1.23 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) was recorded with a current density of 2.0 mA cm^{-2} (curve a). As it can be seen in

Fig.6-2, H₂O₂ increased with current intensity. These results were consistent to those recorded by Brillas et al. (2000) and Komtchou et al. (2015) while using advanced electrochemical oxidation processes (such as electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes) for carbamazepine and dichlorophenoxyacetic acid removal from waters. These result confirmed that graphite can be used as a cathode material to produce H₂O₂. Likewise, in the electrolytic cell H₂O₂ can be decomposed into hydroxyl radical (Eq. (2-27)) in the presence UV light (Sirés et al. 2014):



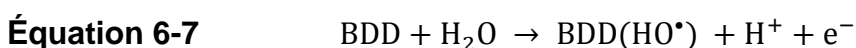
The comparison between the curves (c) and (d) in Fig. 6-2, gives the estimation of residual H₂O₂ concentrations in the electrolytic cell after 60 min of electrolysis under UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$) when applying a current density of 18.2 mA cm^{-2} . H₂O₂ concentration varying from 2.14 to 4.15 mg H₂O₂ L⁻¹ was measured in the absence of UV irradiations (curve c) when a current density of 18.2 mA cm^{-2} was applied. By comparison, residual concentrations ranging from 1.4 to 3.5 mg H₂O₂ L⁻¹ were recorded in the presence of UV irradiations ($\lambda = 254 \text{ nm}$) (curve d) for the same current density of 18.2 mA cm^{-2} . The relatively low H₂O₂ concentration that was recorded in the presence of UV irradiation can be attributed to hydroxyl radical formation (the decomposition of H₂O₂ into $\cdot\text{OH}$).

6.5.3 Comparison between electrochemical advanced oxidation processes in treating water contaminated by ATZ

The first set of experiments was carried out to compare the degradation efficiencies of ATZ and its by-products using AO-H₂O₂, EF and PEF processes. Fig. 6-3a shows ATZ concentration changes using different advanced oxidation processes operated at a current density of 2 mA cm⁻². After 90 min of treatment, the degradations of ATZ were 45.42%, 60.89% and 99.11% using AO-H₂O₂, EF and PEF processes, respectively.

6.5.3.1 AO-H₂O₂ process

ATZ removal using AO-H₂O₂ process results from hydroxyl radicals generated on the surface of BDD by anodic oxidation of water (Eq. (6-7)).



The degradation of ATZ can also be attributed to indirect oxidation obtained with H₂O₂ and S₂O₈²⁻ simultaneously generated at the cathode and anode, respectively. The rate constant of ATZ degradation using AO - H₂O₂ process was about 0.007 min⁻¹. The concentration of major by-products is very high (Fig. 6-3b) such as DEA (29 µg L⁻¹) and DEDIA (12 µg L⁻¹) after 30 min of treatment. The quantity of oxidants such as HO* radical in the electrochemical cell was possibly insufficient to attack simultaneously high amounts of both ATZ molecule and its major by-products.

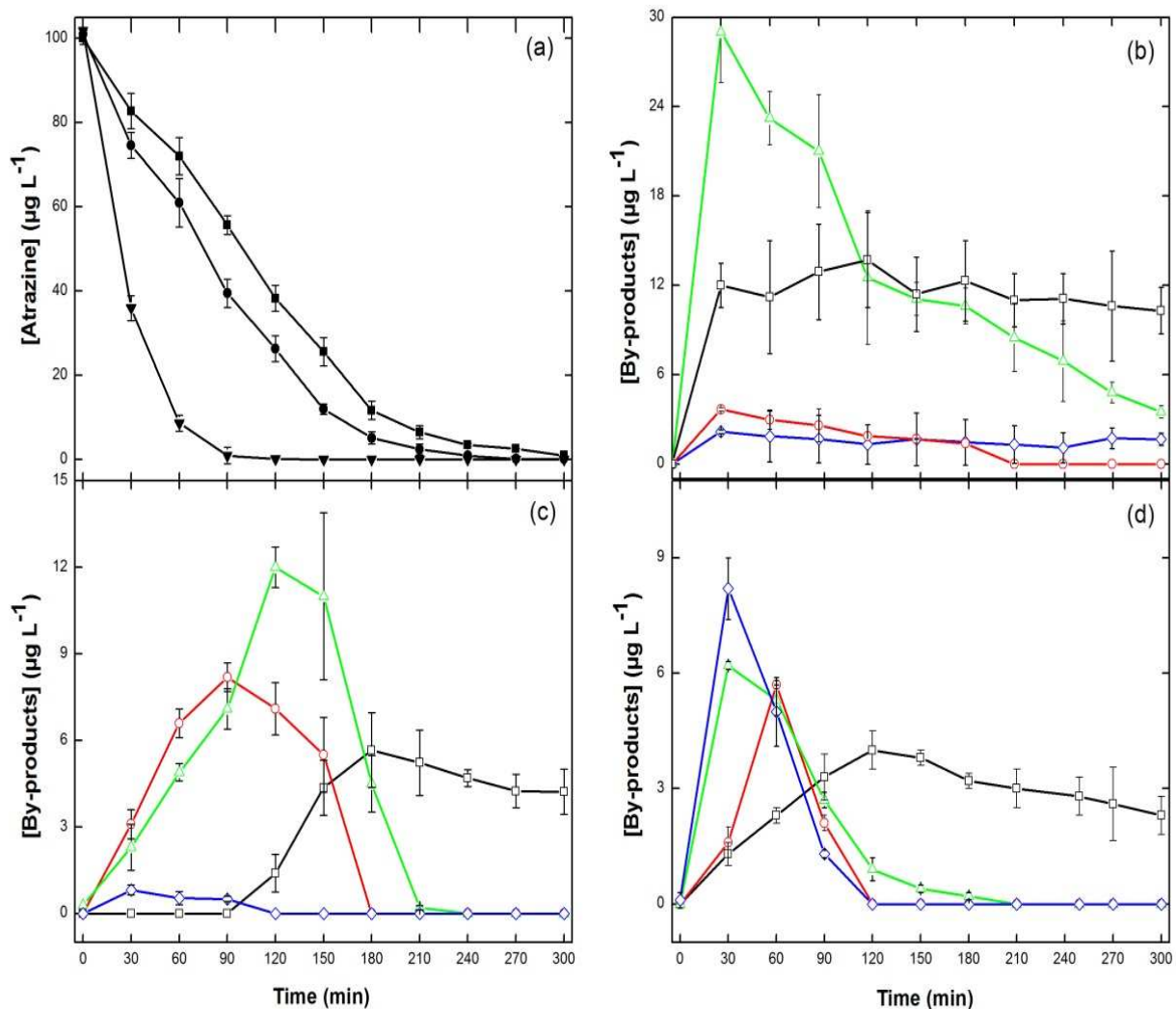


Figure 6-3. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in solution (5 L) at pH 3.0 with 2 mA cm^{-2} using the electrochemical advanced oxidation processes (a): (■) AO- H_2O_2 , (●) EF and (▼) PEF. Evolution of by-products of atrazine: (□) DEDIA, (○) DIA, (△) DEA and (◇) ATZ-OH during electrolysis by AO- H_2O_2 (b), EF (c) and PEF (d). The bars represent standard deviations

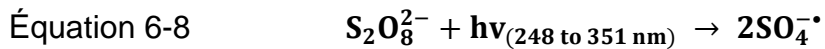
6.5.3.2 EF process

In the EF process, ATZ removal efficiency was 60.89% after 90 min of treatment (Fig. 6-3a) and the corresponding degradation rate constant was about 0.010 min^{-1} . The degradation of ATZ is due to the presence of ferrous ions used as catalyst for the H_2O_2 decomposition into HO^\bullet (Eq. (6-4)). Also, the heterogeneous reaction of adsorbed hydroxyl radical generated by BDD anode (Eq.(6-14)) and the complementary reactions of oxidants generated in solution (such as H_2O_2 , HO_2^\bullet , and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) increase the degradation rate of ATZ. During the electrolysis, the majors by-products decrease in this order $\text{DEA} > \text{DIA} > \text{DEDIA} > \text{ATZ-OH}$ (Fig. 6-3c). After 240 min of treatment, only the concentration of DEDIA ($4.7 \mu\text{g L}^{-1}$) was higher than the detection limit. As it can be seen, the EF process was more effective than AO- H_2O_2 process probably owing to the more appropriate oxidizing conditions obtained in the case of EF process (more reactive oxygen species generated).

6.5.3.3 PEF process

In the PEF process using UV light (254 nm) in the presence of H_2O_2 and ferrous ions, the degradation efficiency recorded was more than 99% after 90 min of treatment time (Fig. 6-3a) and the rate constant of degradation was about 0.05 min^{-1} . This fast disappearance of ATZ can be attributed to three mains electrochemical/chemical reactions that took place simultaneously for hydroxyl radical formation: i) Fe^{2+} regeneration from photoreduction of $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ that leads

to HO• formation (Eq. (6-6)); ii) decomposition of H₂O₂ into hydroxyl radical in the presence of UV₂₅₄ light (Eq. (6-13)) which generates the hydroxyl radical in solution; iii) photolysis of peroxydisulfate anions (Eq. (6-15)) gives a sulphate anion radical which is a very strong oxidant reagent (Herrmann 2007, Criquet and Leitner 2009):



and (d) dechlorination of ATZ molecules which take place by heterolytic cleavage of ATZ in polar solvents such as water (Chen et al. 2009) (Eqs. (6-9) to (6-11)).



During the PEF process, the concentrations of the major by-products decrease in the following order: ATZ-OH > DEA > DIA > DEDIA (Fig. 6-3d). The concentrations of major by-products are very low as compare to AO-H₂O₂ and EF processes. The high concentration of ATZ-OH (around 8.5 µg L⁻¹ at 30 min) can be explained by mechanism of dechlorination of ATZ under irradiation UV light (254 nm). After 180 min of treatment, the residual concentrations of ATZ-OH, DEA and DIA were below the detection limits. The concentration of DEDIA (3.1 µg L⁻¹) was relatively low compared to those recorded for AO-H₂O₂ and EF processes. According to Komtchou et al. (2016b), DEDIA was formed by

dealkylation of both DEA and DIA. This behaviour can explain the persistence of this by-product and the low reactivity with oxidants such as hydroxyl radicals using AO-H₂O₂, EF and PEF processes. The degradation rate of ATZ (including its by-products) increased while using PEF process followed by EF and AO - H₂O₂ processes. The energy consumptions (Eq. (6-8)) were respectively estimated to 76.0, 60.8 and 30.4 Kwh m⁻³ for AO-H₂O₂, EF and PEF processes. To effectively remove ATZ and its by-products from water, the PEF process was selected for the next step of the experiments.

6.5.4 Optimization of PEF process for the treatment of water contaminated by ATZ

6.5.4.1 The wavelength effect

In the PEF process, the light intensity and wavelength are the important parameters which affect the effectiveness of the treatment. In order to understand the impact of the light source, the experiments were carried out using different wavelengths: UVC ($\lambda = 254$ nm), UVA ($\lambda = 365$ nm) and visible light ($\lambda_{\text{max}} = 576$ nm). After 90 min of treatment, the removal efficiencies of 69.3%, 80.4% and 99.1% were obtained using 365 nm, visible light and 254 nm, respectively (Fig. 6-4a). The use of UVC irradiation gave the best results because the UVC irradiations induce the photolysis of different species present in the system such as Fe(OH)²⁺, S₂O₈²⁻ and ATZ (Criquet and Leitner 2009, Borràs et al. 2010, Komtchou et al. 2016b). Likewise, the generation of HO[•] from the

homolytic cleavage of H_2O_2 improves the degradation of ATZ and its by-products (Fig. 6-4b). By comparison, under UVA irradiation the decomposition of H_2O_2 into HO^\bullet is not possible because H_2O_2 does not absorb at all above 320 nm (Sum et al. 2005). Thereby, the action of UVA light increases the conversion of Fe^{3+} to Fe^{2+} (Eq. (6-5)). During the electrolysis using UVA, the maximum concentration of by-products (Fig. 6-4c) was $10.12 \mu\text{g L}^{-1}$ (DIA) and $9.18 \mu\text{g L}^{-1}$ (DEA). The low concentration of ATZ-OH ($1.45 \mu\text{g L}^{-1}$) indicated that the dechlorination of ATZ molecules was reduced because the wavelength is higher than 254 nm. After 180 min of treatment, only the concentration of ATZ-OH was below the detection limit.

In the case of ATZ degradation under visible light, a high intensity of irradiation which enter into the solution increase the photoreduction of dissolved ferric iron to ferrous iron. Also, the photodecarboxylation of complexes between Fe(III) and the intermediates by-products is improved by the additional absorption at $\lambda > 400$ nm. Likewise, during the PEF process under visible light the temperature increased from 18.9 to 39.3°C after 300 min of treatment. According to Lee and Yoon (2004), the visible light is a heat source which increase the activity of the photo Fenton systems. This was the reason for which the degradation of ATZ and its by-products was higher under visible light than that recorded under UVA light using PEF process (Fig. 6-4d). During the electrolysis, the concentrations of the major by-products decrease in the following order: DIA > DEA > DEDIA > ATZ-OH. The by-product DEDIA was detected and quantified in treated solution after 300 min of treatment regardless of the wavelength imposed.

The energy consumption (Eq. (6-8)) was estimated to 59.2, 53.2 and 30.4 Kwh m^{-3} using PEF (365 nm), PEF (visible light) and PEF (254 nm), respectively. Thus, the wavelength of 254 nm was selected for the next step of the study.

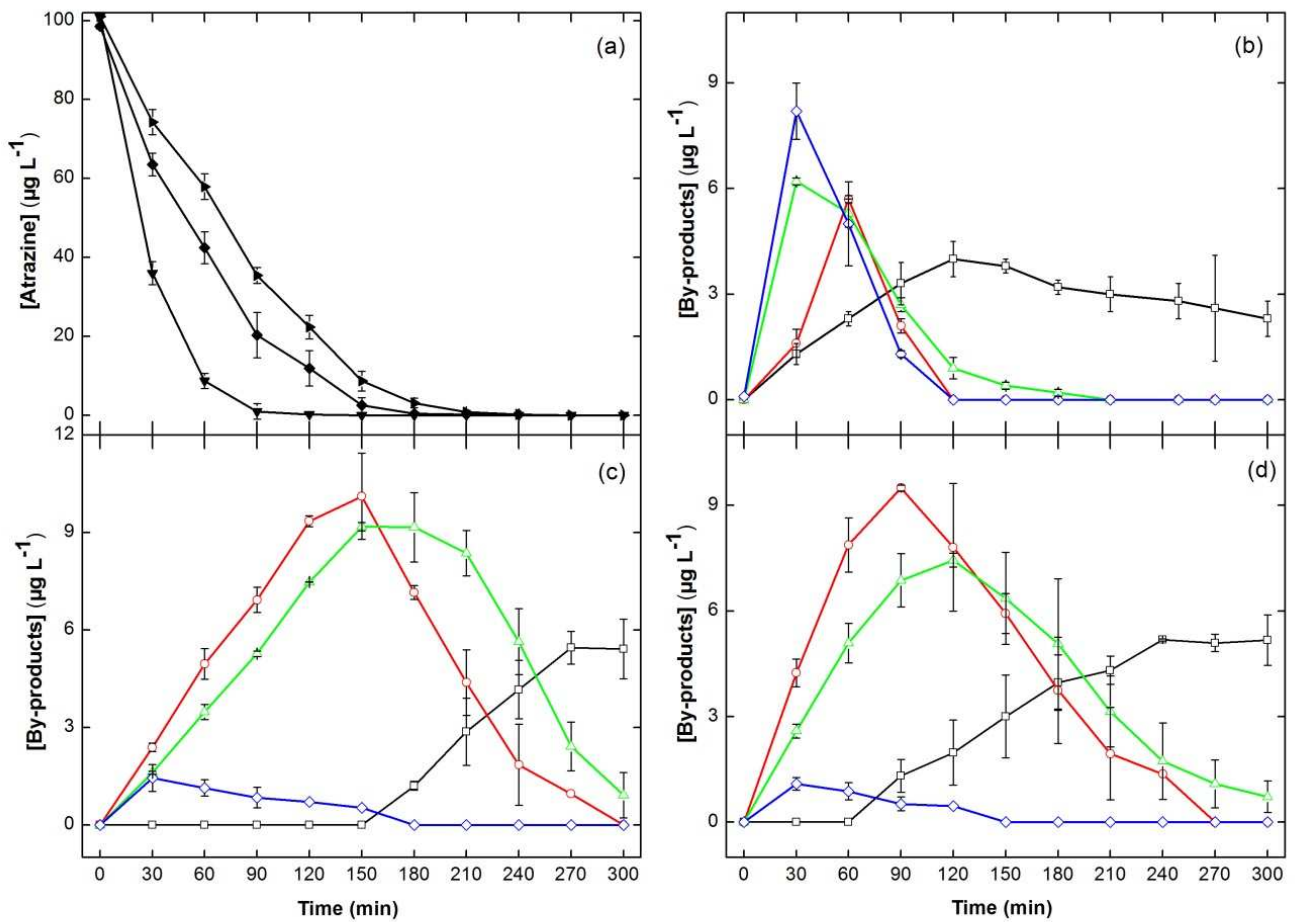


Figure 6-4. Removal of atrazine ($100 \mu g L^{-1}$) in solution (5 L) using PEF process at pH 3.0 with different wavelength lights (a): (\blacktriangledown) 254 nm, (\blacktriangleright) 365 nm and (\blacklozenge) 567 nm. Evolution of by-products of atrazine: (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during electrolysis using 254 nm (b), 365 nm (c) and 567 nm (d). The bars represent standard deviations.

6.5.4.2 The current density effect

In the electrochemical advanced oxidation processes (such as PEF process), the values of current density affect the effectiveness of the treatment because it regulates the generation of hydroxyl radicals. Thus, different current densities ranging between 1.0 to 18.2 mA cm⁻² were tested during the degradation of ATZ (100 µg L⁻¹) for an initial pH 3.0 with 0.1 mM Fe²⁺. Table 6-1 shows a faster and higher ATZ degradation while increasing the current density. After 15 min of treatment, the percentages of ATZ removal were 99.57%, 68.18%, 56.85% and 38.12% respectively with 18.2, 9.1, 4.5 and 1.0 mA cm⁻² (corresponding to 2000, 1000, 500 and 100 mA).

Tableau 6-1 Current density effect to the removal of ATZ after 15 min of treatment

d (mA cm⁻²)	Removal of ATZ (%)	k_{app} (min⁻¹)	Half-life (min)	EC (kWh m⁻³)
1	38.12	0.04	17.33	1.43
4.5	56.85	0.09	7.70	31.88
9.1	68.18	0.13	5.33	43.85
18.2	99.57	0.36	1.93	55

The increase of the effectiveness of PEF process while increasing the current density can be attributed to three main points: (i) high production of hydroxyl radicals on BDD anode material for high current densities confirming the

efficiency of BDD anode in the PEF process; (ii) the rate of H₂O₂ production increases with current densities (Fig. 6-2) so that the Fenton's reaction (Eq. (6-4)) can be accelerated, and (iii) the increase in H₂O₂ concentration in solution contributes to generate more hydroxyl radicals owing to the decomposition of H₂O₂ in the presence of UV irradiation (Eq. (6-13)). The reaction of ATZ with hydroxyl radicals can be described by an apparent first-order kinetic model (Eq. (3-10)).

$$\text{Équation 3-10} \quad v = \frac{d[\text{ATZ}]}{dt} = k_{\text{abs, ATZ}}[\text{HO}^*][\text{ATZ}] = k_{\text{app}}[\text{ATZ}]$$

The apparent rate constants, k_{app} , were calculated in Table 1 according to the linear regression from the slope of a plot of $\ln(C_0/C)$, where C_0 is the initial concentration and C is the concentration of ATZ at time t (Eq. (3-11)).

$$\text{Équation 3-11} \quad \ln \frac{C_0}{C} = k_{\text{app}} * t$$

The different values of kinetic rate constants (k_{app}) came from correlation coefficients R^2 higher than 0.96. Table 1 gives the values of k_{app} and half-life of ATZ using PEF process. Comparing the half-lives of ATZ, it can be seen that the degradation is faster using 18.2 mA cm⁻².

During the PEF process, the concentration of ATZ-OH decreases when the current densities increase (**Fig. 6-5**). The maximum concentration of ATZ-OH was 12.16, 8.20, 6.15 and 4.65 µg L⁻¹ respectively with 1, 2, 4.5 and 9.1 mA cm⁻² (Fig. 6-5a to Fig. 6-5c, and Fig. 6-4b). This behaviour proves that the attack of ATZ molecules is mainly due to the action of HO^{*} radicals. Likewise, treatment

time required to remove the by-products in the solution decreases with an increase of the current densities because the production of oxidants such as HO[•] radical was relatively high for high current densities. Thereby, during the electrolysis at 18.2 mA cm⁻², all the concentrations of major by-products were less than their limit of detection after 45 min of treatment. The persistent by-product DEDIA was totally removed from the treated solution. In order to reduce the electrolysis time, a current density of 18.2 mA cm⁻² was selected for the next step of this study

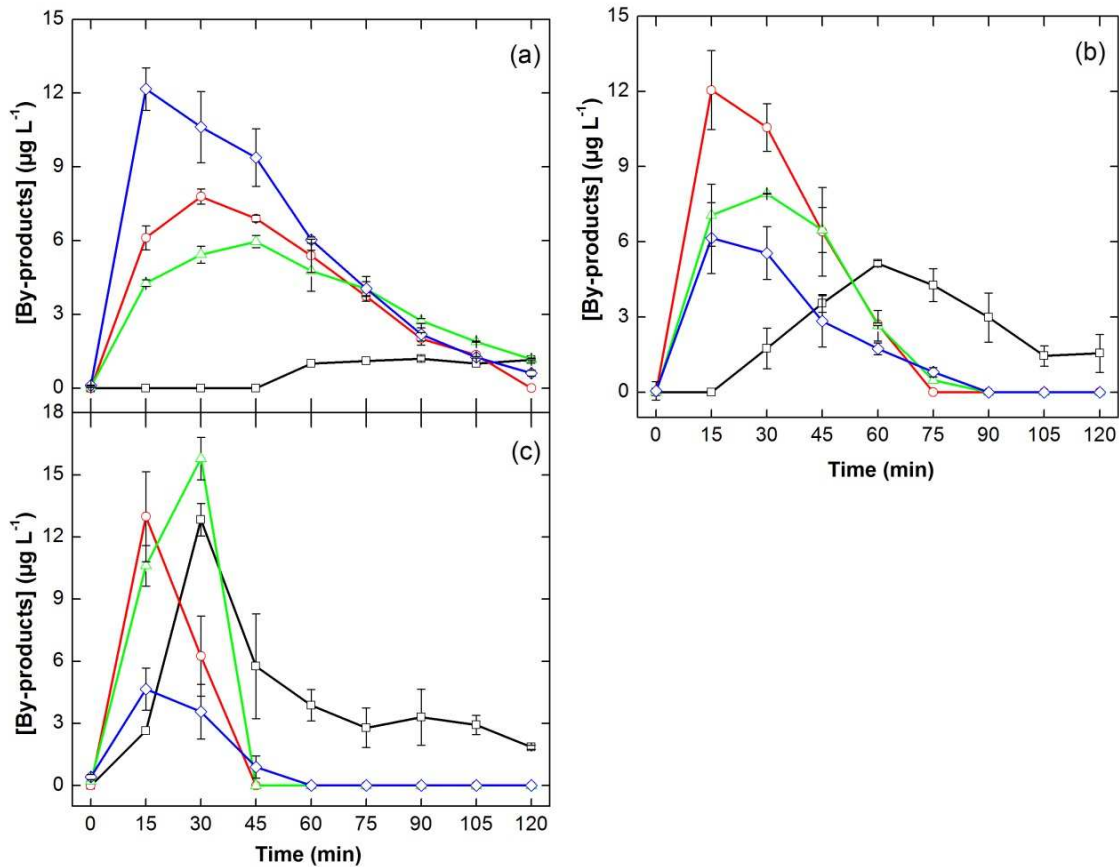


Figure 6-5. Evolution of by-products of atrazine: (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process with 1 mA cm^{-2} (a), 4.5 mA cm^{-2} (b) and 9.1 mA cm^{-2} (c) by PEF process using 254 nm. The bars represent standard deviations

6.5.4.3 The humic acids effect

The humic acids (HA) are one of the major constituents of the natural dissolved organic matter in the aquatic environment. Several author's showed that the photolysis of ATZ in the presence of HA decreases because HA react with hydroxyl radicals (Torrents et al. 1997, Prosen and Zupančič-Kralj 2005). But according to Aguer et al. (1999), the photochemical excitation of HA under irradiation at 254 nm generate hydrated electrons which can produce a strong oxidant in the presence of oxygen. The aim of these tests was to assess if the presence of HA in aqueous solution may increase or decrease the degradation of ATZ using PEF process. **Fig. 6-6a** shows ATZ degradation ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) without HA and with 5.0 and 10.0 mg L^{-1} of HA at an initial pH 3.0. After 10 min of treatment, the percentages of ATZ removal were 80.8%, 90.5% and 97.4% while using 10.0, 5.0 and 0.0 mg L^{-1} of HA, respectively.

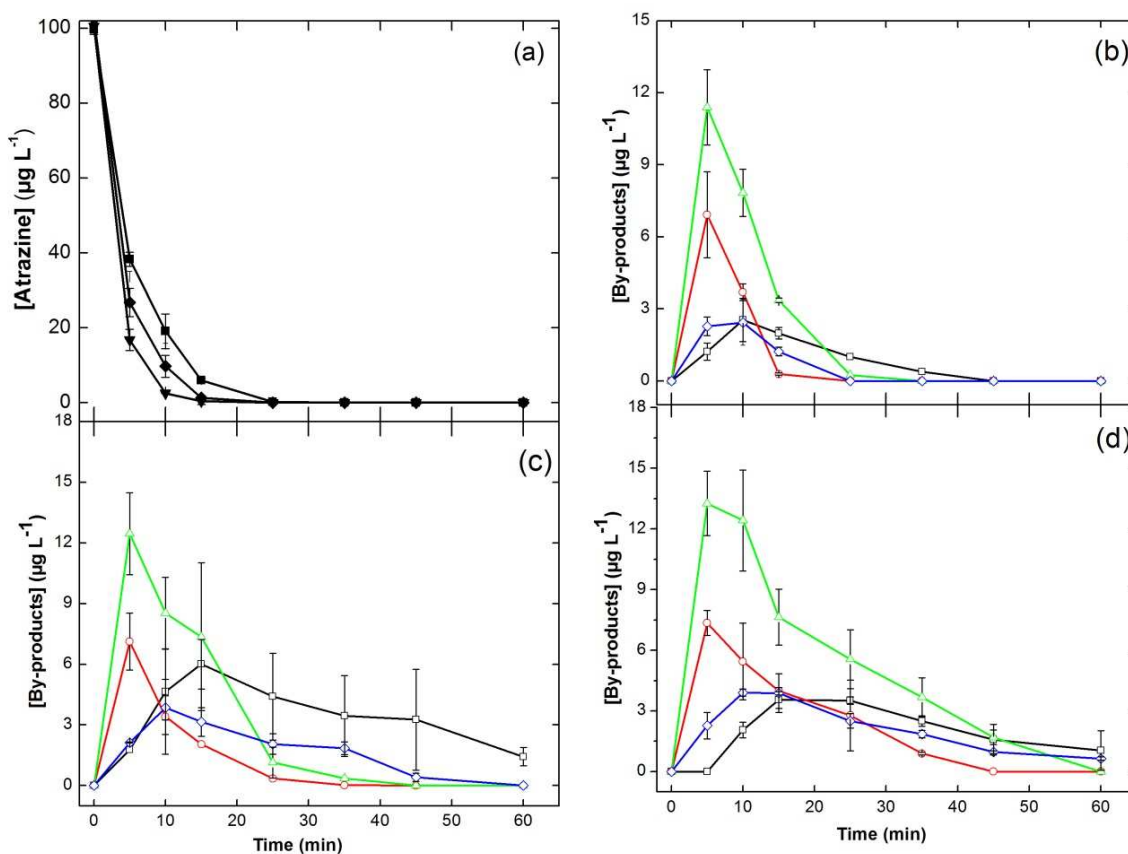
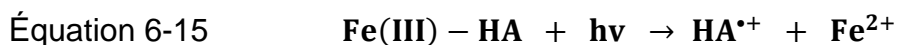
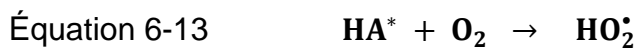
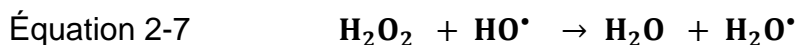


Figure 6-6. Removal of atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in solution (5 L) at pH 3.0 without humic acids (\blacktriangledown), with 5.0 mg L^{-1} (\blacklozenge) and with 10.0 mg L^{-1} (\blacksquare) of humic acids at 18.2 mA cm^{-2} by PEF process using 254 nm. Evolution of by-products of atrazine : (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process without humic acids (b), with 5.0 mg L^{-1} (c) and 10.0 mg L^{-1} of humic acids (d). The bars represent standard deviations

According to Fukushima and Tatsumi (2001) and Ou et al. (2007), the HA have abilities to complex Fe(III) and this complex increase with HA concentration. Therefore, the photochemical excitation of HA can generated H_2O_2 in the presence of oxygen (Eqs. (6-12) to (6-14)). Likewise, the photoreduction of the complex Fe(III)-HA regenerated Fe^{2+} and the degradation of HA occurs (Eq. (6-15)).



On the other hand, the complex Fe(OH)^{2+} decreases when the complexes Fe(III)-HA increases in the presence of HA. Therefore, the photoreduction of Fe(OH)^{2+} which generated hydroxyl radical decreases in the reactor. Secondly, it is possible that the presence of HA reduces the absorption light and the photodecomposition of H_2O_2 into hydroxyl radicals. Consequently, the parasitic reaction occurring between H_2O_2 and HO^{\bullet} increases in the reactor (Eq. (2-7)).



Thirdly, the regeneration of Fe^{2+} come from electrogenerated Fe^{2+} at the cathode (EF process), photoreduction of Fe(OH)^{2+} and Fe(III)-HA complexes. Thereby, the parasitic reaction occurring between Fe^{2+} and HO^{\bullet} increase with high regeneration of Fe^{2+} in the reactor.

The fact that HA can react with hydroxyl radicals explain why the degradation of ATZ decreased when the concentration of HA increased in water. In the case of by-products such as ATZ-OH, some complexes compounds can be formed with

HA (Martin-Neto et al. 2001). This behaviour can explain why the degradation of ATZ-OH was not rapidly recorded in the presence of HA (Fig. 5c and 5d compare to Fig. 5b). Likewise, in the absence of HA, all the concentrations of major by-products such as DEDIA were less than the limit of detection (Fig. 5b). But in the presence of HA, the persistent by-product DEDIA was detected in the treated solution. This observation suggests that the HA can compete with ATZ and its by-products during water treatment.

It is worth noting that, in the presence of natural organic matter (such as humic substances), these substances can act as micellar aggregates with hydrophilic exteriors surfaces and predominantly hydrophobic interiors (Guetzloff and Rice 1994, Chien et al. 1997, von Wandruszka 1998, de Melo et al. 2016). Thus, atrazine can bind to humic substance via cooperative hydrogen bonds that are stable only in the hydrophobic environment found at the interiors of humic micelles (Chien et al. 1997). In view of better understanding of atrazine degradation, a study of the micellization and micellar solubilization of atrazine in the presence of humic acids should be carried out by using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy.

6.5.5 Application of PEF process for the treatment real agricultural surface water

The effectiveness of PEF process to treat surface water (initial ATZ concentration $< 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) spiked with ATZ was evaluated at a current density of 18.2 mA cm^{-2} . During these tests, we did not add HA because this river water already contained

natural dissolved organic matter. Before the treatment, the surface water was spiked with ATZ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). This concentration was the maximum concentration found in Quebec rivers (Giroux and Pelletier 2012) after ATZ applications on the crops. The sampling of water was performed on August 10, whereas the ATZ application in this agricultural area was carried out around the end of June. Then, it was expected that the sampled water should contain low residual concentration of ATZ.

After settling by gravity (without filtration), the supernatant was analyzed by ICP-AES Varian Vista AX to determine the metals concentration (e.g. Fe total, P total). The solid phase extraction allowed to extract the target compounds from water and chromatographic analysis showed the presence of ATZ ($0.083 \pm 0.016 \mu\text{g L}^{-1}$), DEA ($0.024 \pm 0.006 \mu\text{g L}^{-1}$) and ATZ-OH ($0.013 \pm 0.004 \mu\text{g L}^{-1}$). The DIA and DEDIA were not detected. **Table 6-2** gives the result of the chemical analysis of the river water. The following metals were found in low concentrations (almost below $25 \mu\text{g L}^{-1}$): Ni, Sr, Cu, Mn, B, Ba, Cr, Ti, V and Zn. The presence of iron (Fe total) in water samples was an advantage for PEF process application without adding any chemical.

Tableau 6-2 Chemicals analysis of the water of the river

Compound	Mean (mg L^{-1})	Standard deviation (mg L^{-1})
Cl^-	9.58	0.14
SO_4^{2-}	9.32	0.17
NO_3^-	2.24	0.03

Ca²⁺	19.63	0.14
Na⁺	4.50	0.07
Mg²⁺	3.86	0.04
K⁺	2.51	0.06
Fe_{total}	0.66	0.06
Al	0.64	0.07
Si	3.39	0.14
S	3.34	0.06
P_{total}	0.05	0.01

But the presence of natural scavenging agents of HO• radicals in water such as carbonate ions may reduce the effectiveness of PEF process to remove ATZ from surface water.

Different tests were carried out using real surface water contaminated by ATZ: 1) treatment without adding Fe ([Fe naturally present in water] ≈ 0.01 mM); 2) Treatment with addition of Fe_{total} ([Fe] = 0.1 mM) using the iron (II) in form of sulphateheptahydrate. The tests were respectively performed without pH adjustment (around pH = 6.7) and with pH adjustment (around pH=3.1). **Fig. 6-7** shows that in spite of the presence of radical scavenger (e.g. carbonate ions) and the complexation of Fe(III) by Cl⁻ or SO₄²⁻, the PEF process was more effective to remove ATZ from surface water when the pH value was adjusted near to 3.0. Indeed, after 25 min of treatment, the ATZ removal was 96.0% with 0.01 mM of iron ($k_{app} = 0.13 \text{ min}^{-1}$) and 100% with 0.1 mM of iron ($k_{app} = 0.17 \text{ min}^{-1}$).

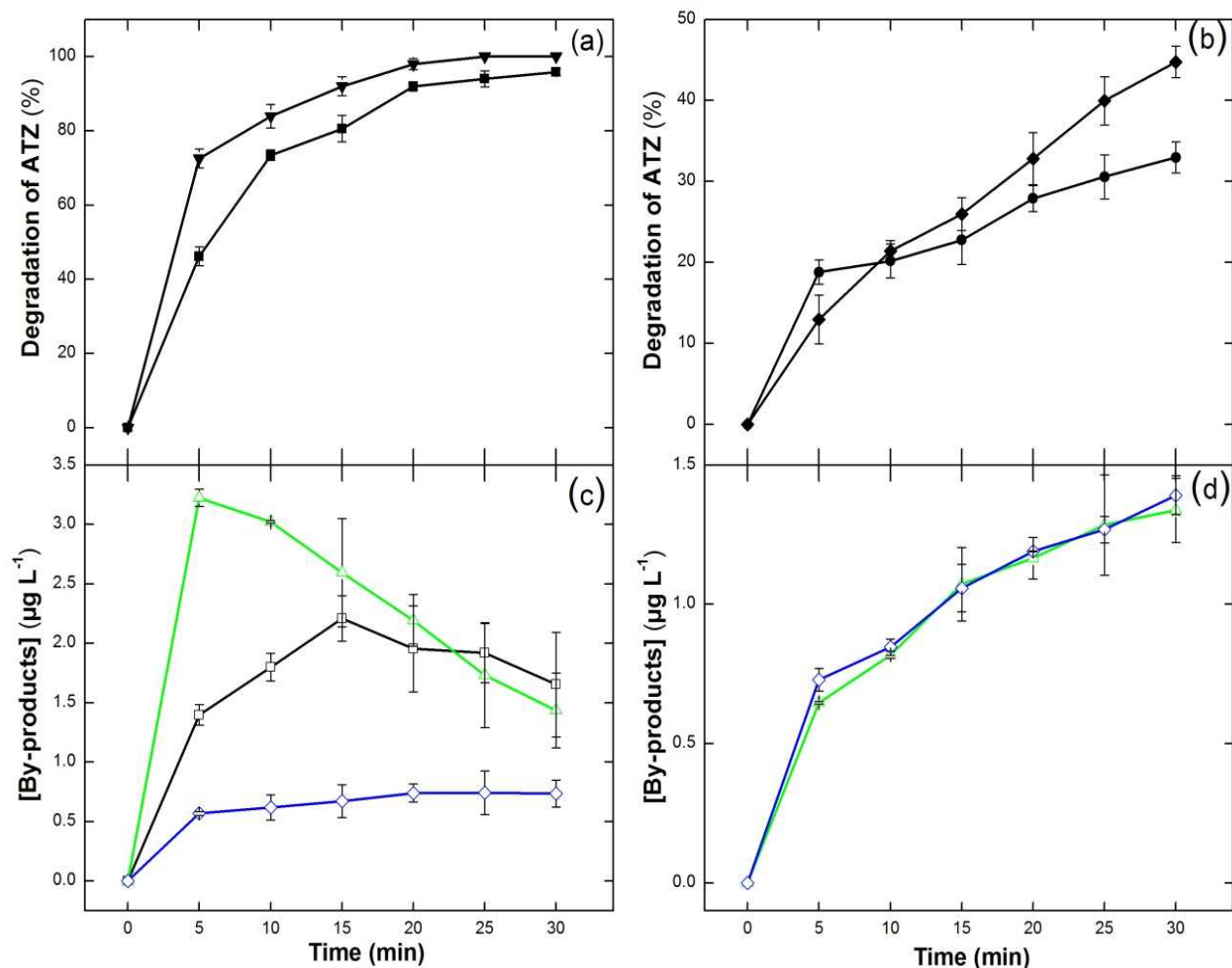


Figure 6-7. Removal of atrazine ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) in river water (5 L) using 18.2 mA cm^{-2} at pH 3 in plot (a), (\blacktriangledown) with 0.1 mM of iron and (\blacksquare) without iron adjustment. At pH 6.7 in plot (b), (\bullet) with 0.1 mM of iron and (\blacklozenge) without iron adjustment. In plot (c) evolution of by-products of atrazine: (\square) DEDIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process with 0.1 mM of iron at pH 3.1. In plot (d) evolution of by-products of atrazine: (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process without iron adjustment at pH 3.1. The bars represent standard deviations

Nonetheless, the percentage of ATZ removal was different while increasing the concentration of iron at pH 3.1 (Fig. 6-7a). This observation indicates that it is not necessary to use high concentrations of iron to remove ATZ from water by PEF process. On the other hand without a pH adjustment (pH = 6.7), ATZ removal

was 44.75%, whereas it was 32.96% with 0.1 mM of iron after 30 min of treatment. According to De Laat and Gallard (1999) and Brillas et al. (2009), the ferric ions precipitate in solution ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) at $\text{pH} > 5.0$. Thereby, hydroxyl radicals formation decreased because of photoreduction of $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Therefore, the degradation of ATZ was mainly due to anodic oxidation using BDD and the photolysis of oxidant such as H_2O_2 .

Notwithstanding the treatment during the first 10 min, the Fig. 6-7b shows that the removal of ATZ with 0.1 mM of iron is higher than without iron adjustment. This efficiency of PEF process with 0.1 mM iron at 10 min of treatment time can be justified by Fenton's reaction. After oxidation of Fe(II), the high concentration of ferric ions can be combined with the hydroxide ions leading to the formation of iron hydroxides $\text{Fe}(\text{OH})_3$. This behaviour causes the decay of the degradation curve and the parasitic reactions linked to the presence of iron hydroxides explained why after 15 min of treatment, the position of the curve with 0.1 mM of iron is below the curve without iron adjustment.

During the electrolysis at pH 3, the analyses with chromatography identified DEDIA, DEA and ATZ-OH as being the by-products. At pH 6.7, DEA and ATZ-OH were the only ones of the by-products that were detected. At pH 3.1 with 0.1 mM of iron, the Fig. 6-7c shows that the maximum concentration of by-products was obtained, but the treatment time was short and the removal of by-products has been not optimal. However, at pH 6.7 with 0.1 mM of iron, the by-products (DEA and ATZ-OH) increased gradually (Fig. 6-7d). The absence of others by-products such as DEDIA and DIA suggests that the degradation of ATZ was

limited at this value of pH (pH=6.7). Therefore, this result confirms the efficiency of PEF process at pH value around 3 because the generation of oxidants (such as HO^\bullet radicals) was relatively high.

6.5.5.1 Mechanisms of the oxidation of ATZ and its by-products

To maximize the detection of by-products such as cyanuric acid, the initial ATZ concentration imposed was relatively high (around 10 mg L^{-1} or 0.046 mM). The removal of ATZ was fast and after 180 min of treatment, the concentration was below the detection limit (Fig. 6-8a). The chromatograms at 0, 120, 300 and 420 min of treatment show the variations of the main by-products such as cyanuric acid (SM4). During the electrolysis, the concentrations of by-products decreased in the following order: $\text{DEDIA} > \text{DIA} > \text{DEA} > \text{ATZ-OH} > \text{CA}$. The maximum concentration values of these four primary by-products were $1200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (DEDIA), $145 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (DIA), $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (DEA) and $105 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (ATZ-OH) after 60 min of treatment (Fig. 6-8b). In the case of cyanuric acid, the concentration increased gradually and the maximum concentration was $23 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ after 420 min of treatment (Fig. 6-8c). This behaviour can be explained because CA is one of the most persistent by-products from ATZ degradation and having low reactivity with hydroxyls radicals (Borràs et al. 2010, Oturan et al. 2012).

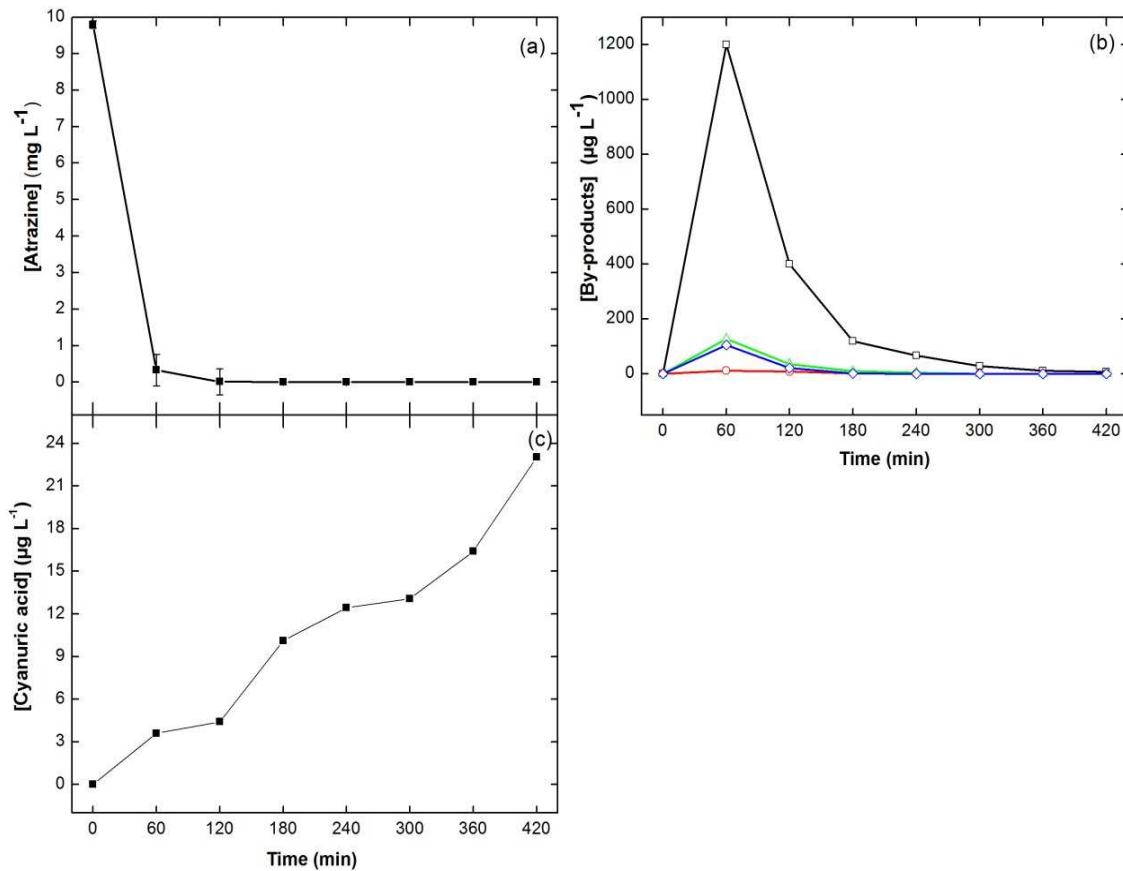
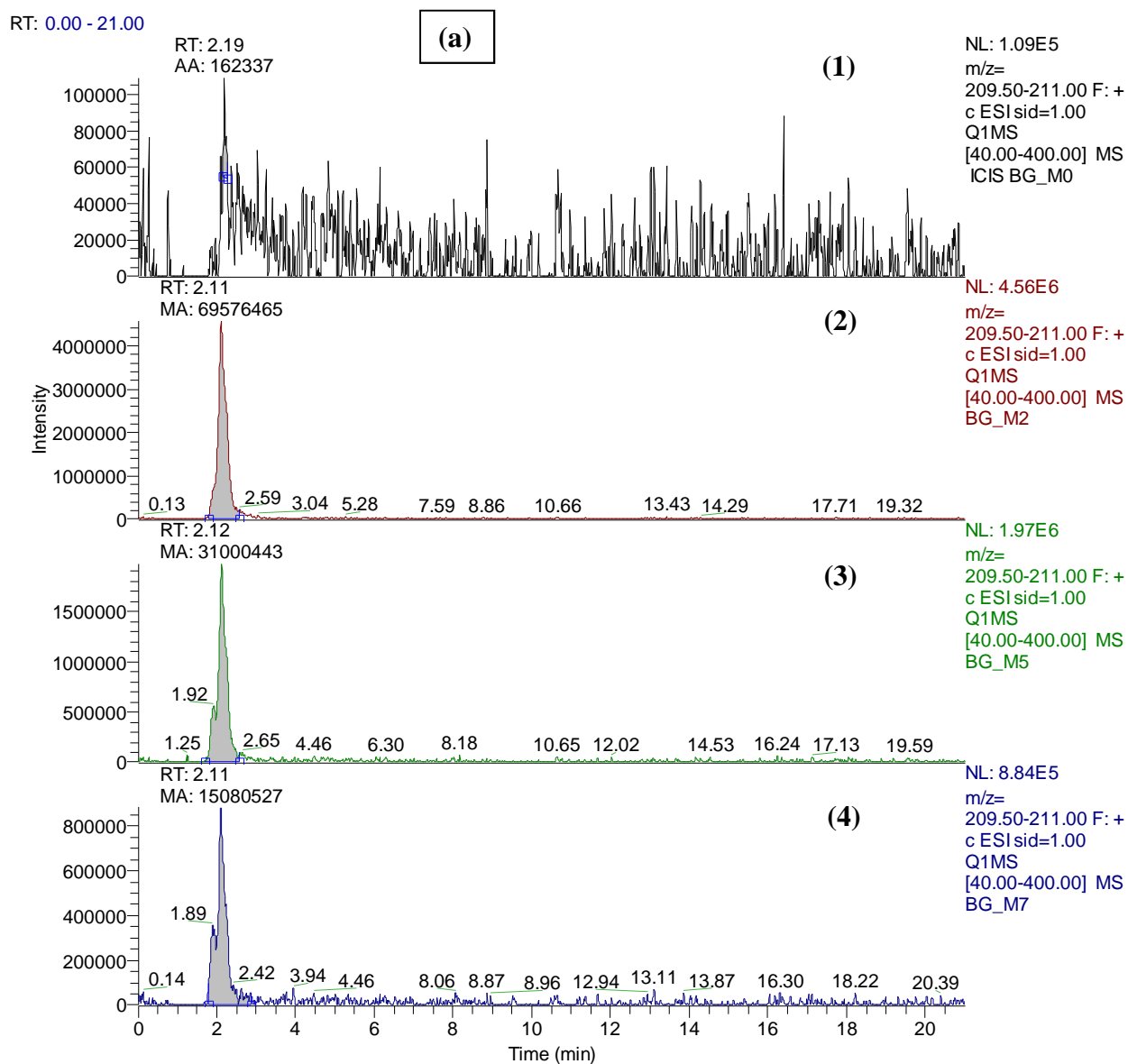


Figure 6-8. Degradation of atrazine (10 mg L^{-1}) in river water (5 L) using 18.2 mA cm^{-2} at pH 3.1 (a). Evolution of by-products of atrazine: (\square) DEDIA, (\circ) DIA, (Δ) DEA and (\diamond) ATZ-OH during PEF process (b). Evolution of cyanuric acid during PEF process (c). The bars represent standard deviations

In the other hand, the CA can be removed with a high current density such as 50 and 40 mA cm^{-2} (Borràs et al. 2010, Oturan et al. 2012). This argument justified why in this study after 420 min of treatment, the concentration of CA did not decrease in our electrochemical cell, despite that a current density imposed of 18.2 mA cm^{-2} .

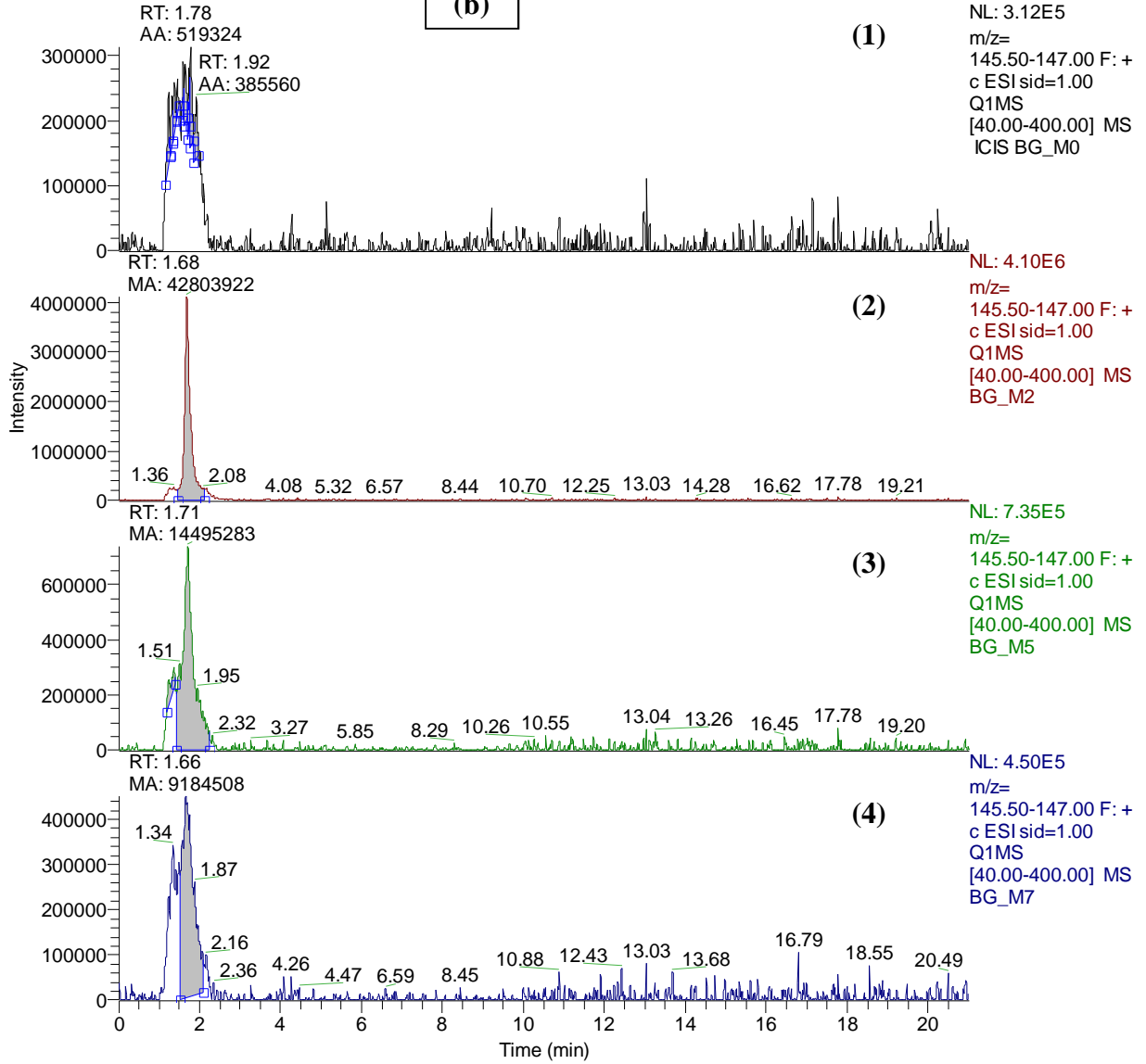
The specific mass and ionic spectra of degradation products gave the secondary by-products of ATZ, which was formed by dechlorination, dealkylation and alkylic-

oxidation mechanisms. However, more by-products were not clearly identified (name and molecular formula) because some values of m/z gave unidentified intermediates compounds (Fig. 6-9). Therefore, the possible pathways of ATZ degradation by hydroxyl radicals appears to be similar to those proposed by Komtchou et al. (2016b) using electro-photocatalytic process.



RT: 0.00 - 21.00

(b)



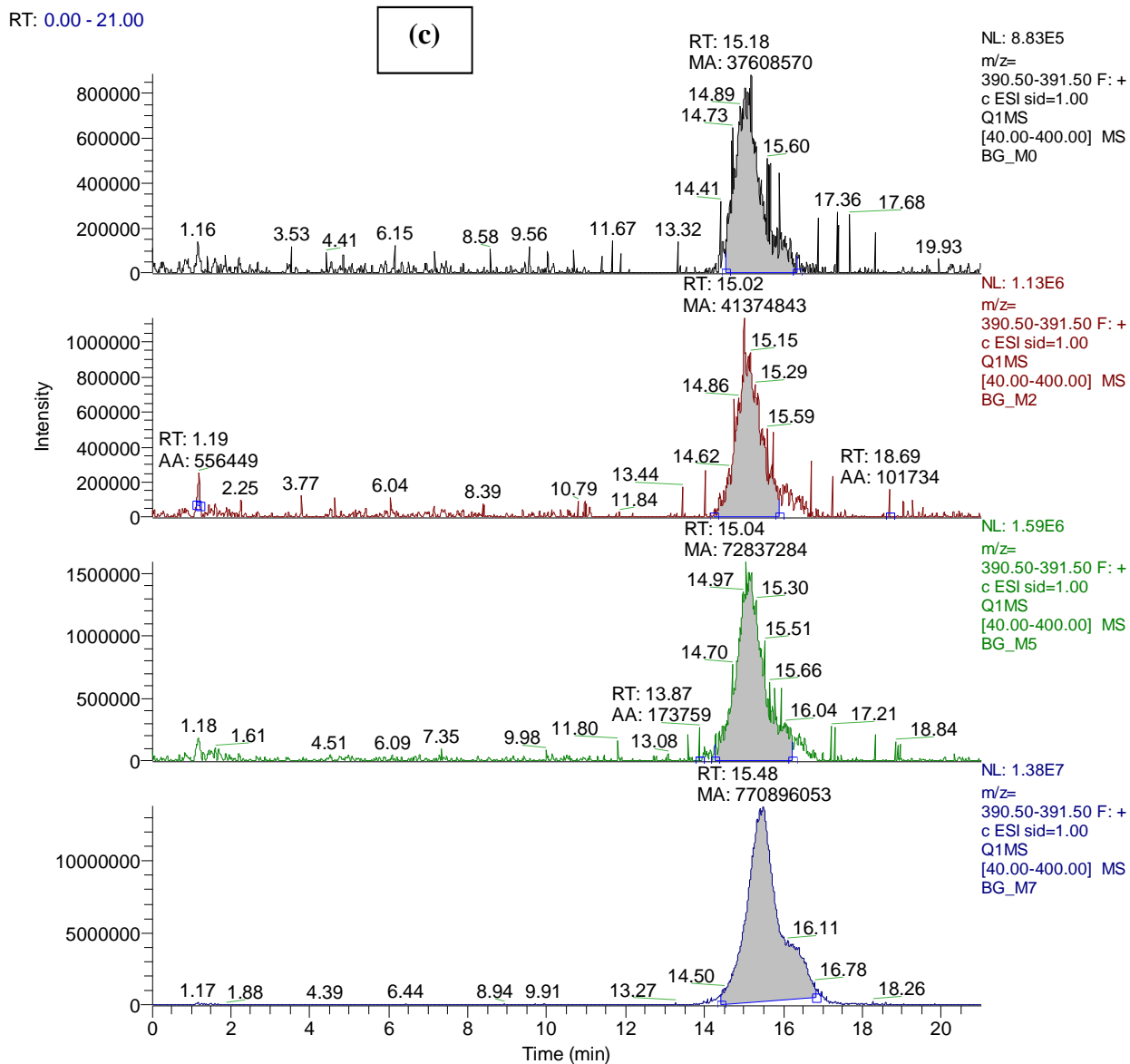


Figure 6-9. LC-MS/MS chromatogram analysis of unidentified intermediates compounds : (a) $m/z = 210$, (b) $m/z = 146$, (c) $m/z = 391$ during the ATZ degradation with PEF process after 0 min (1), 120 min (2), 300 min (3) and 420 min (4) of treatment time

6.5.5.2 Mineralization and inorganic ions generated by ATZ degradation

The initial TOC concentration recorded in real surface water (river water) was $9.6 \pm 0.16 \text{ mg L}^{-1}$. The residual TOC concentration recorded at the end of the treatment was $1.8 \pm 0.06 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 6-10a). The reduction of TOC was 81.3% after 420 min treatment. This result indicates that a high fraction of ATZ and other fractions of some refractory organic matter were completely oxidized into water, giving carbon dioxide and inorganic ions. The consumed specific charge (Q , in Ah L^{-1}) during the electrolysis was very low (2.8 Ah L^{-1} after 420 min of treatment) compared to that recorded (18 Ah L^{-1}) by Borràs et al. (2010). In these conditions (2.8 Ah L^{-1} at 420 min), high mineralization of organic matter was recorded. To confirm this mineralization, NH_4^+ was detected (Fig. 6-10c) and the maximum concentration was $0.362 \pm 0.045 \text{ mg L}^{-1}$ (0.02 mM). During the electrolysis, the mineralization current efficiency (MCE) (Eq.(6-3)) was evaluated (Fig. 6-10b) and the maximum efficiency was 8.3%. This value explained why the degradation of ATZ was fast in the electrochemical cell. But this degradation produced the intermediates products such as cyanuric acid having low reactivity with hydroxyl radicals. Likewise, the energy consumption per unit of TOC mass (Eq. (6-5)) increases (Fig. 6-10d) and this proved that it is feasible to reduce the current density during the treatment. In the other hand, the COD measurements showed that in the treated solution (samples), the oxygen demand was below the limit of detection ($3 \text{ mgL}^{-1} \text{ O}_2$).

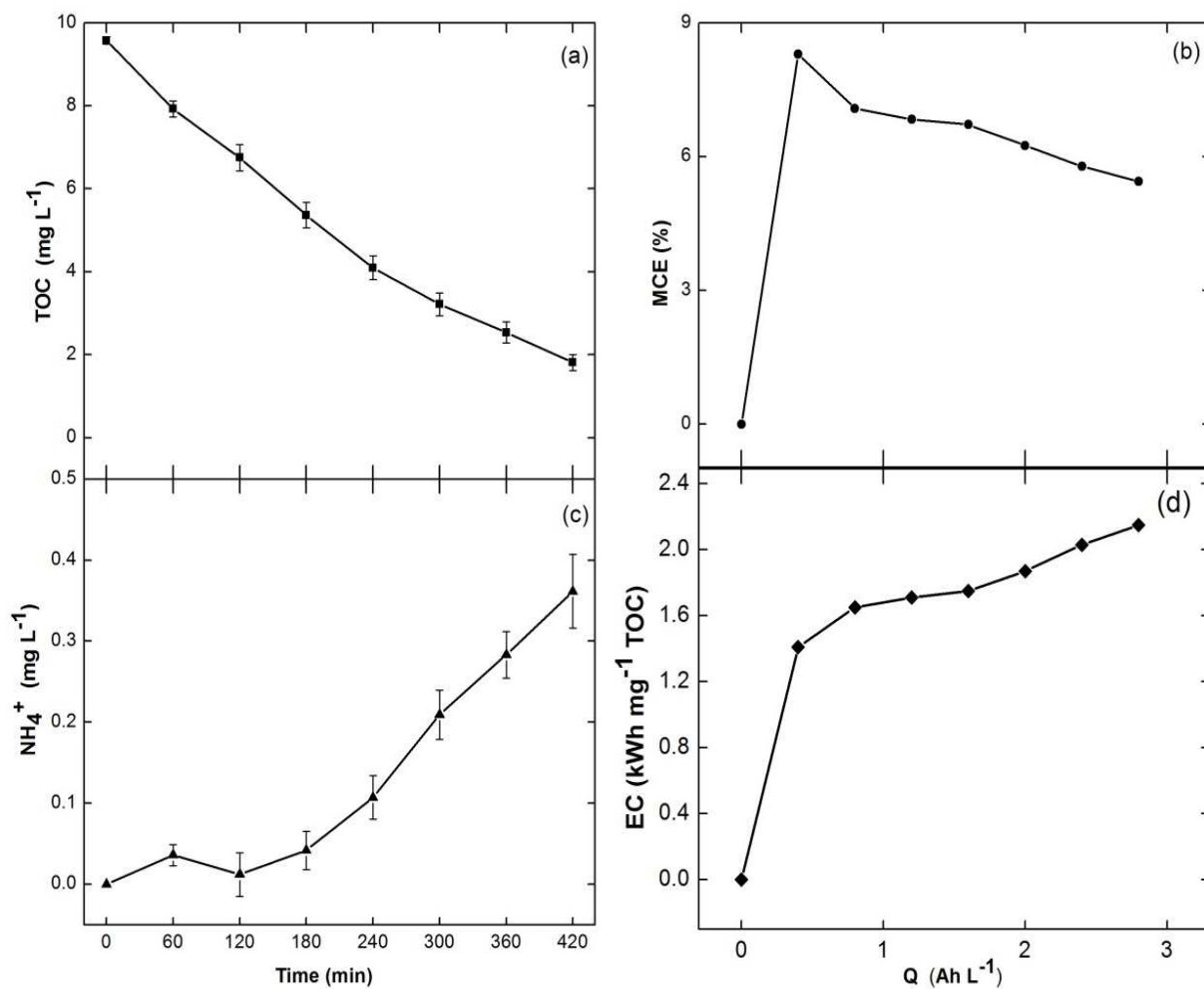


Figure 6-10. Total organic carbon abatement (a), evolution of mineralization current efficiency (b), NH₄⁺ (c) and energy consumption (d) during the electrolysis of river water effluent (5 L) using 18.2 mA cm⁻² at pH 3.1. The bars represent standard deviations

6.6 Conclusion

In this study, the presence of ATZ ($\approx 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) and its by-products was detected in the samples of Nicolet River in Quebec – Canada. The efficiency of the PEF process in acidic medium, using BDD anode to remove ATZ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) and its by-products in this river water samples was demonstrated. To the best of our knowledge, no other studies using the PEF process attempted to treat natural surface water, sampled in agricultural area and containing low concentration of ATZ. This was done in part considering the natural pH of water as well as in the presence of natural dissolved organic matter (humic acids). In the PEF process, the synergistic action of direct oxidation, indirect oxidation and photolysis (mediators and complexes) under UV irradiation increased the generation of HO^\bullet radicals and other strong oxidants that removed atrazine from water. The degradation of atrazine led to cyanuric acid having low reactivity with hydroxyl radicals. Thereby, the cyanuric acid did not decrease in our electrochemical cell. Despite the presence of radical scavenger in surface water, the abatement of TOC was 81.25% after 420 min of treatment. Likewise, the high mineralization current efficiency and the low chemical reagents consumption proved that the PEF process was an environmentally friendly process. Nevertheless, the cost of energy consumption and UV lamps are the main drawback of this process. Therefore, the solar energy is the one of the alternative solution to reduce the energy consumption. The efficiency of the PEF process using solar light was also discussed in this study. But the PEF using UV light source reduces the time of treatment compared to solar light. Beyond all this, the optimum pH of the PEF

process represents the principle obstacle to combine this process with biological treatment in a water treatment plant to remove refractory organic compounds such as pesticides. The next step should be the study of the micellization and micellar solubilization of atrazine in the presence of humic acids by using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. This will help us to deeply understand the mechanism behind atrazine degradation using electrochemical advanced oxidation processes in the presence of natural organic matter.

6.7 Acknowledgments

We acknowledge the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

6.8 References

- Aguer, J., Richard, C. and Andreux, F. (1999) Effect of light on humic substances: production of reactive species. *Analisis* 27(5), 387-389.
- Aquino, J.M., Miwa, D.W., Rodrigo, M.A. and Motheo, A.J. (2017) Treatment of actual effluents produced in the manufacturing of atrazine by a photo-electrolytic process. *Chemosphere* 172, 185-192.
- Borràs, N., Oliver, R., Arias, C. and Brillas, E. (2010) Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode. *The Journal of Physical Chemistry A* 114(24), 6613-6621.
- Brillas, E., Calpe, J.C. and Casado, J. (2000) Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research* 34(8), 2253-2262.
- Brillas, E., Sirés, I. and Oturan, M.A. (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews* 109(12), 6570-6631.
- CEAEQ (2003) Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents: méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, p. 14, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada.
- Chen, C., Yang, S., Guo, Y., Sun, C., Gu, C. and Xu, B. (2009) Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials* 172(2-3), 675-684.
- Chien, Y.-Y., Kim, E.-G. and Bleam, W.F. (1997) Paramagnetic Relaxation of Atrazine Solubilized by Humic Micellar Solutions. *Environmental Science & Technology* 31(11), 3204-3208.
- Comninellis, C. (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12), 1857-1862.
- Criquet, J. and Leitner, N.K.V. (2009) Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77(2), 194-200.

- De Laat, J. and Gallard, H. (1999) Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology* 33(16), 2726-2732.
- de Melo, B.A.G., Motta, F.L. and Santana, M.H.A. (2016) Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C* 62, 967-974.
- DeLorenzo, M.E., Scott, G.I. and Ross, P.E. (2001) Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(1), 84-98.
- Ding, X., Wang, S., Shen, W., Mu, Y., Wang, L., Chen, H. and Zhang, L. (2017) Fe@Fe₂O₃ promoted electrochemical mineralization of atrazine via a triazinon ring opening mechanism. *Water Research* 112, 9-18.
- Drogui, P. and Lafrance, P. (2012) Farming for Food and Water Security. Lichtfouse, E. (ed), pp. 23-55, Springer, Allemagne.
- Fukushima, M. and Tatsumi, K. (2001) Degradation Pathways of Pentachlorophenol by Photo-Fenton Systems in the Presence of Iron(III), Humic Acid, and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology* 35(9), 1771-1778.
- Garza-Campos, B.R., Guzmán-Mar, J.L., Reyes, L.H., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A. and Ruiz-Ruiz, E.J. (2014) Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere* 97(0), 26-33.
- Giroux, I. and Pelletier, L. (2012) Présence de pesticides dans l'eau au Québec : bilan dans quatre cours d'eau de zones en culture de maïs et de soya en 2008, 2009 et 2010, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs.
- Giroux, I., Roy, N. and Lamontagne, C. (2010) Présence de Pesticides dans l'Eau Souterraine en Milieu Agricole : Étude Pilote du Bassin Versant de la Rivière Châteauguay. *Canadian Water Resources Journal* 35(4), 527-542.
- Guetzloff, T.F. and Rice, J.A. (1994) Does humic acid form a micelle? *Science of the Total Environment* 152(1), 31-35.
- Hayes, T.B., Khoury, V., Narayan, A., Nazir, M., Park, A., Brown, T., Adame, L., Chan, E., Buchholz, D., Stueve, T. and Gallipeau, S. (2010) Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 107(10), 4612-4617.

- Herrmann, H. (2007) On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9(30), 3935-3964.
- Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R. and Barceló, D. (2008) Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research* 42(13), 3315-3326.
- Irmak, S., Yavuz, H.I. and Erbatur, O. (2006) Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 63(3-4), 243-248.
- Khataee, A.R., Safarpour, M., Naseri, A. and Zarei, M. (2012) Photoelectro-Fenton/nanophotocatalysis decolorization of three textile dyes mixture: Response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 672, 53-62.
- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P. and Bermond, A. (2015) Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
- Komtchou, S., Drogui, P., Dirany, A. and Lafrance, P. (2016a) Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature. *Journal of Water Science* 29(3), 231-262.
- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Delegan, N., El Khakani, M.A., Robert, D. and Lafrance, P. (2016b) Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO₂-x photoanode. *Chemosphere* 157, 79-88.
- Koprivnikar, J. (2010) Interactions of environmental stressors impact survival and development of parasitized larval amphibians. *Ecological Applications* 20(8), 2263-2272.
- Lee, C. and Yoon, J. (2004) Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems. *Chemosphere* 56(10), 923-934.
- Martin-Neto, L., Tragheta, D.G., Vaz, C.M.P., Crestana, S. and Sposito, G. (2001) On the Interaction Mechanisms of Atrazine and Hydroxyatrazine with Humic Substances. *Journal of Environmental Quality* 30(2), 520-525.
- Masomboon, N., Ratanatamskul, C. and Lu, M.-C. (2010) Mineralization of 2,6-dimethylaniline by photoelectro-Fenton process. *Applied Catalysis A* 384(1-2), 128-135.

- Neuman-Lee, L.A. and Janzen, F.J. (2011) Atrazine Exposure Impacts Behavior and Survivorship of Neonatal Turtles. *Herpetologica* 67(1), 23-31.
- Oturan, N., Brillas, E. and Oturan, M. (2012) Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters* 10(2), 165-170.
- Ou, X., Quan, X., Chen, S., Zhao, H. and Zhang, Y. (2007) Atrazine Photodegradation in Aqueous Solution Induced by Interaction of Humic Acids and Iron: Photoformation of Iron(II) and Hydrogen Peroxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(21), 8650-8656.
- Panizza, M. and Cerisola, G. (2009) Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews* 109(12), 6541-6569.
- Prosen, H. and Zupančič-Kralj, L. (2005) Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. *Environmental Pollution* 133(3), 517-529.
- Reilly, T.J., Smalling, K.L., Orlando, J.L. and Kuivila, K.M. (2012) Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* 89(3), 228-234.
- Sigler, P.B. and Masters, B.J. (1957) The Hydrogen Peroxide-induced Ce^{*(III)}-Ce(IV) Exchange System¹. *Journal of the American Chemical Society* 79(24), 6353-6357.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo, M. and Panizza, M. (2014) Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research* 21(14), 8336-8367.
- Solomon, K.R., Baker, D.B., Richards, R.P., Dixon, K.R., Klaine, S.J., La Point, T.W., Kendall, R.J., Weisskopf, C.P., Giddings, J.M., Giesy, J.P., Hall, L.W. and Williams, W.M. (1996) Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(1), 31-76.
- Sum, O.S.N., Feng, J., Hub, X. and Yue, P.L. (2005) Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Topics in Catalysis* 33(1), 233-242.
- Torrents, A., Anderson, B.G., Bilboulia, S., Johnson, W.E. and Hapeman, C.J. (1997) Atrazine Photolysis: Mechanistic Investigations of Direct and Nitrate-Mediated Hydroxy Radical Processes and the Influence of Dissolved Organic Carbon from the Chesapeake Bay. *Environmental Science & Technology* 31(5), 1476-1482.

Trentacoste, S.V., Friedmann, A.S., Youker, R.T., Breckenridge, C.B. and Zirkin, B.R. (2001) Atrazine Effects on Testosterone Levels and Androgen-Dependent Reproductive Organs in Peripubertal Male Rats. *Journal of Andrology* 22(1), 142-148.

von Wandruszka, R. (1998) The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Science* 163(12), 921-930.

Partie 3: ANNEXES

7 ANNEXES

Annexe 1 : effet de la température de l'effluent sur la dégradation de l'atrazine ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) par procédé PEC avec la photoanode TiO_{2-x} sous irradiation UV

Température (°C)	K_{app} (min^{-1})	Demi-vie (min)	Énergie d'activation de l'atrazine
10°C	0.023	30.14	$E_a = 23.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
20°C	0.094	7.37	
30°C	0.144	4.81	
40°C	0.219	3.17	

Tableau 7-1. Effet de la température sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC

Annexe 2: effet de la présence de l'acide humique sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC avec la photoanode TiO_{2-x} sous irradiation UV

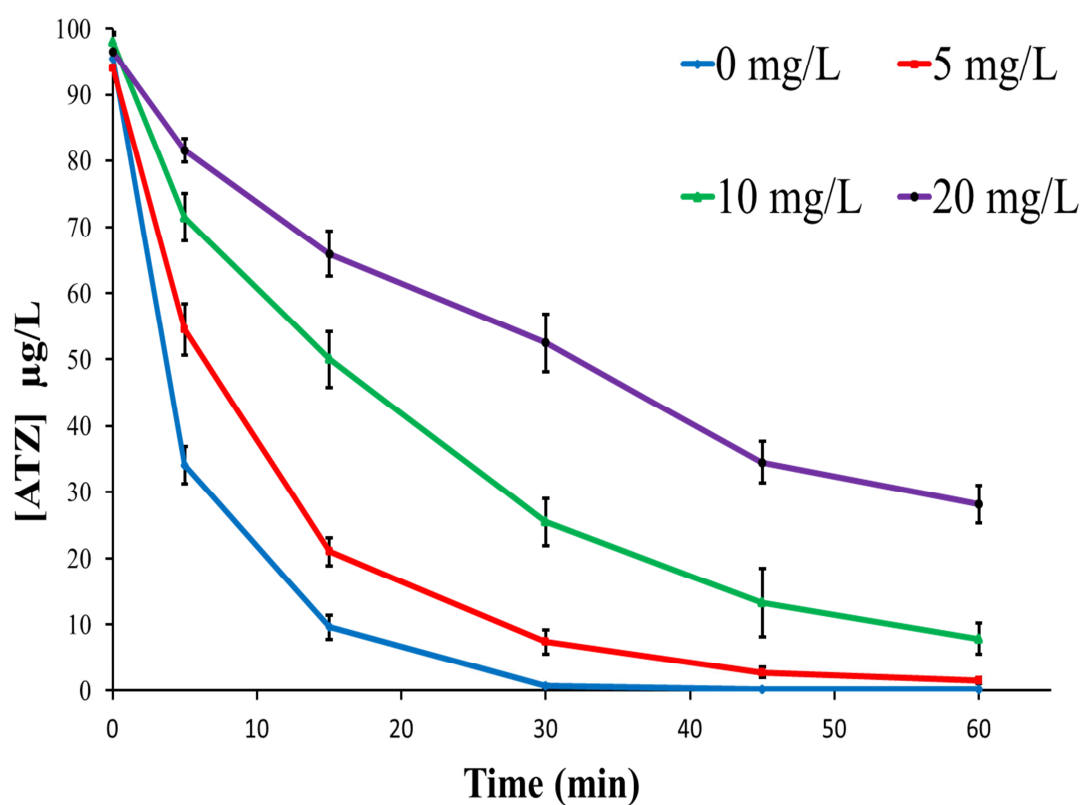


Figure 7-1. Effet de la présence de l'acide humique sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC avec la photoanode TiO_{2-x} .

Annexe 3 : Effet de la présence des ions bicarbonates sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC avec la photoanode TiO_{2-x} sous irradiation UV

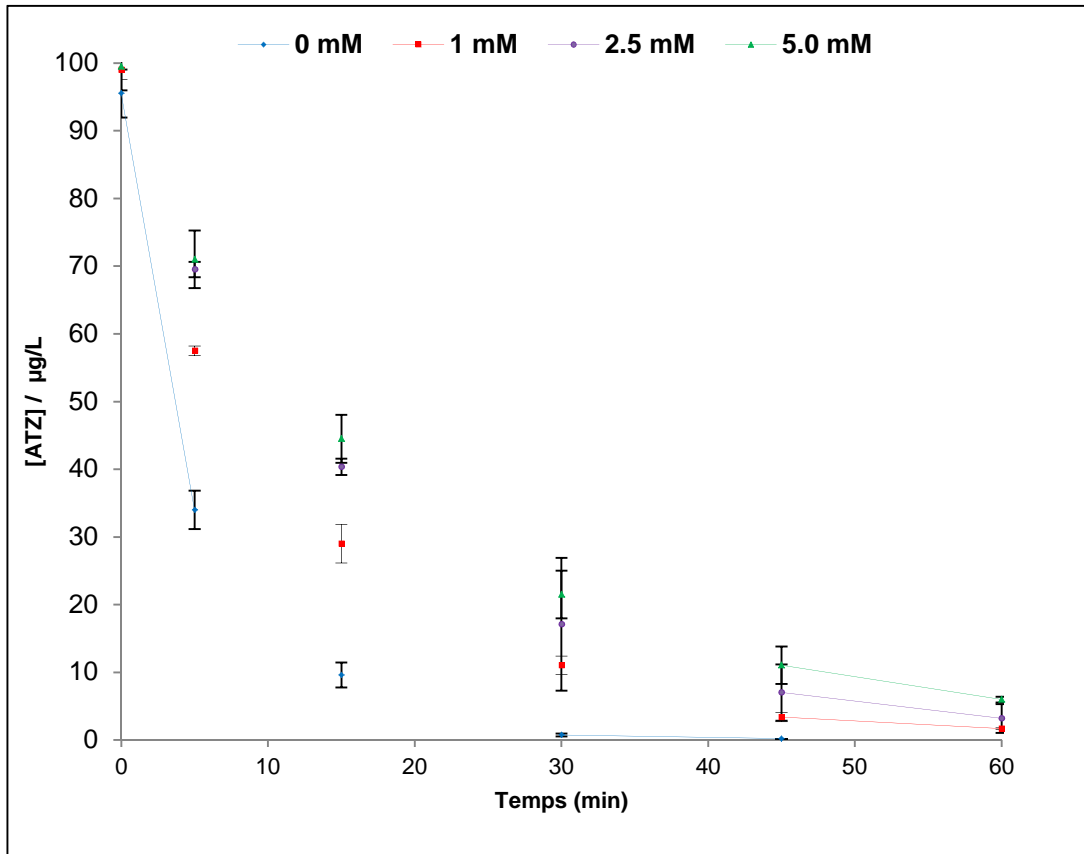


Figure 7-2. Effet de la concentration en ions bicarbonates sur la dégradation de l'atrazine par procédé PEC

Annexe 4. Étude comparative du rendement des POAs pour la dégradation de l'atrazine

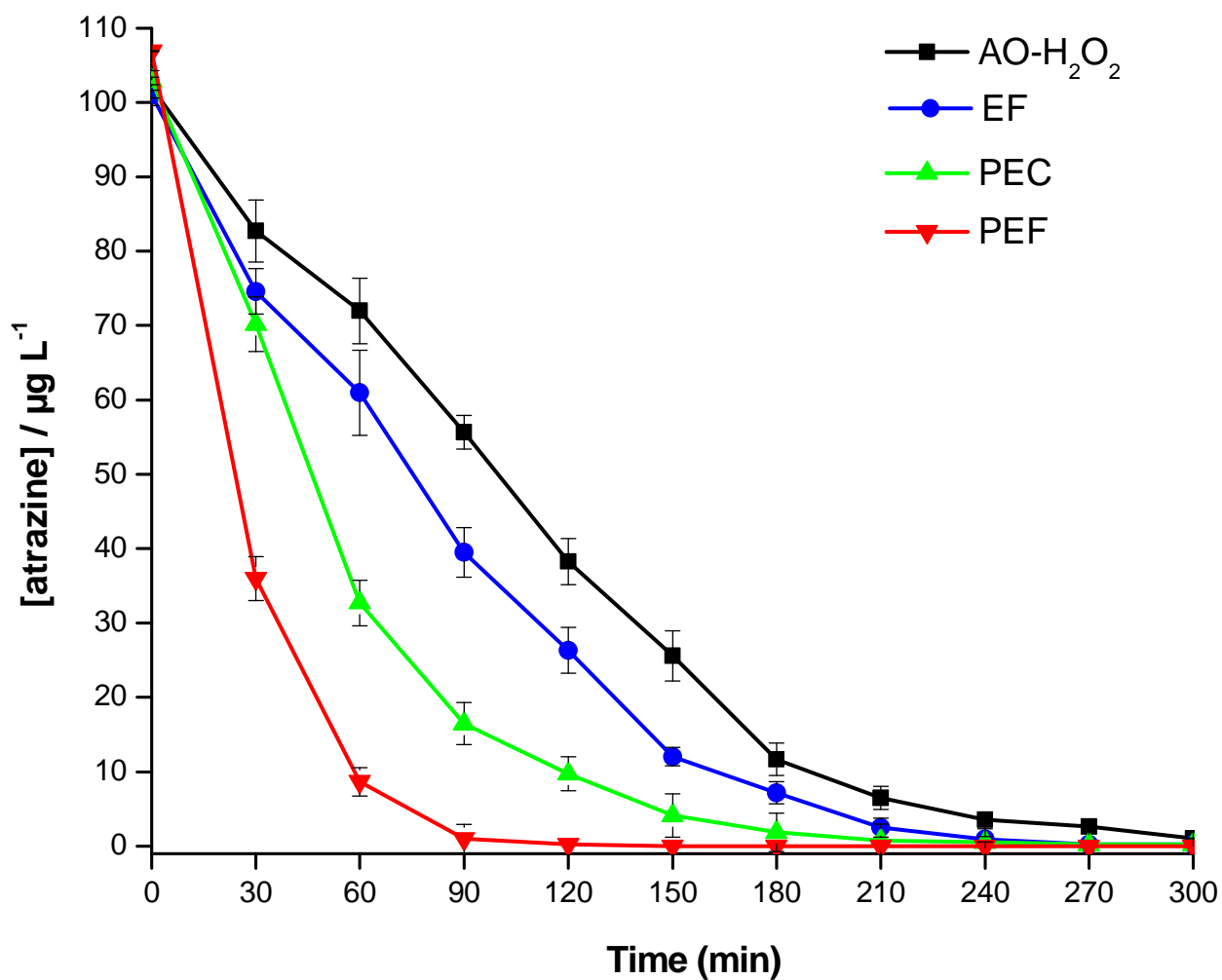


Figure 7-3. Dégradation de l'atrazine par procédés photoélectro-Fenton (PEF), photo-électrocatalytiques (PEC), électro-Fenton (EF) et électro-oxydation (AO- H_2O_2)