

Minéralisation de l'acéphate par procédé électro Fenton

Mababa Diagne^{1,2*}, Nihal Oturan², Mehmet A. Oturan²

¹ *Institut des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta DIOP, BP 5396, Dakar-Fann, Dakar, Sénégal, Email : mababad@yahoo.fr*

² *Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur - IFSA, bat. IFI, Université Paris Est Marne la Vallée, 5 boulevard Descartes, Champs sur Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France Email : oturan@univ-mlv.fr*

(Reçu le 23/06/2009 – Accepté après corrections le 30/11/2009)

Résumé : La dégradation du pro-pesticide "acéphate" a été étudiée en milieu perchlorique et sulfurique par procédé Electro-Fenton. Dans un premier temps, les produits de dégradation (méthamidophos, acides carboxyliques et ions inorganiques) ont été mis en évidence. L'évolution de la composition chimique de l'acéphate et de ses intermédiaires réactionnels a été suivie par analyse chromatographique. L'efficacité de minéralisation a été évaluée par la mesure de carbone organique total (COT). La constante cinétique absolue de la réaction de dégradation de l'acéphate par des radicaux hydroxyles a également été déterminée ($2,32 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). L'identification et l'évolution des produits intermédiaires au cours de l'électrolyse ont permis de proposer un schéma de minéralisation de l'acéphate.

Mots clés : Acéphate, procédé électro -Fenton, radicaux hydroxyles, minéralisation

Mineralisation of acephate by electro Fenton process

Summary: Degradation of pro-pesticide "acephate" was studied in perchloric and sulphuric medium by electro-Fenton process. Degradative oxidation reaction intermediates formed by reaction of hydroxyl radicals on acephate (methamidophos, carboxylic acids and inorganic ions) were identified. Evolution of the chemical composition of the acephate and its derivatives was followed by chromatographic analyses. Total organic carbon (TOC) measurements were carried out in order to evaluate the mineralization efficiency of the process. The absolute rate constant of the reaction between hydroxyls radicals and acephate was also determined ($2.32 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Identification and evolution of the oxidation reaction intermediates during electrolysis permitted to propose a mineralization pathway for acephate.

Keywords: Acephate, electro -Fenton process, hydroxyl radicals, mineralization.

* Corresponding author: Tél. : + (221) 33 825 25 30 ; Fax : + (221) 33 824 63 18 ; Email : mababad@yahoo.fr

1. Introduction

L'acéphate est un pro-pesticide organophosphoré largement utilisé à travers le monde. Sa formulation permet de conditionner, de transporter et de manipuler un produit de toxicité moindre qui, en milieu aqueux, donne un insecticide au vrai sens du terme : le méthamidophos. Son effet sur les organismes cibles consiste à inhiber l'acétylcholinestérase, une enzyme qui agit au niveau des synapses nerveuses^[1]. L'acéphate se dégrade pour donner le méthamidophos^[2]. Ce dernier est potentiellement 75 à 100 fois plus inhibiteur de la cholinestérase que l'acéphate^[3]. L'acéphate et le méthamidophos sont tous les deux des pesticides organophosphorés très polaires et donc très solubles en milieu aqueux. A cause de leurs fortes solubilités dans l'eau (650 g.L⁻¹ pour l'acéphate et plus de 200 g L⁻¹ pour le méthamidophos), les résidus et le devenir de ces deux produits sont d'une très grande importance dans l'environnement. Cet état peut entraîner la contamination des eaux de surface et souterraines ainsi que des sols^[4,5].

Depuis quelques années, des techniques d'oxydation avancée non sélectives ont été développées pour dégrader des polluants organiques toxiques, en l'occurrence les pesticides en milieu aqueux, car leur toxicité limite leur dégradation par des procédés biologiques. Le but de cette étude est de rechercher les conditions optimales de dégradation et de minéralisation de l'acéphate en solution aqueuse par procédé électro-Fenton qui est un nouveau procédé d'oxydation avancée.

2. Matériels et méthodes

Les produits chimiques utilisés durant cette étude (Tableau I) sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable.

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure de résistivité $R = 18,2 \Omega \times \text{cm}^{-1}$ obtenue d'un système Millipore

Simplicity 185. Les composés organiques ont été solubilisés à la température ambiante par agitation à l'aide d'un barreau magnétique.

L'élimination de l'acéphate a été effectuée en milieu acide (sulfurique et perchlorique) à pH 3 pour éviter la précipitation des ions ferriques en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et préserver les ions ferreux en solution aqueuse. L'électrolyse des solutions en question a été réalisée à l'aide d'un potentiostat-galvanostat EG&G (Princeton Applied Research 273A) dans une cellule non divisée d'un volume de 150 mL (Figure 1). L'électrode de travail (cathode) est constituée d'un feutre de carbone, l'anode étant une feuille de platine. La solution a été barbotée avec de l'air comprimé pendant 10 min avant le début de l'électrolyse. 0,1 mM de sel ferrique a été ajouté dans la solution en tant que catalyseur. Du sulfate ou du perchlorate de sodium est aussi ajouté dans la solution pour augmenter la conductivité du milieu.

L'évolution de la concentration de l'acéphate et de ses dérivés a été suivie par la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) en phase inversée utilisant un système Merck Lachrom équipé d'un détecteur à barrette diode, d'un four à colonne et d'une colonne Purospher RP-18. La phase mobile est composée pour tous les échantillons analysés, de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH} : 59/39/2$ (v/v/v). Le méthanol et l'acide acétique étaient des produits d'Acros à 98% et 99% de pureté. Le débit de la phase mobile a été fixé à 0,7 mL.min⁻¹. La détection a été effectuée à 265 nm. Le taux de minéralisation des solutions a été mesuré par un analyseur TOC Shimadzu Vcsh. La concentration des acides carboxyliques formés au cours de l'électrolyse a été suivie par la chromatographie ionique sur colonne analytique IonPac ICE-AS1 (9×250 mm) avec 1 mM d'acide heptafluorobutyrique comme éluant. Les ions ont été dosés par chromatographie ionique en utilisant un éluant constitué de 1,8 mM de Na_2CO_3 et

Tableau I : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Produits	Pureté	Origine
Méthanol C ₂ H ₆ O	98%	Acros
Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	99%	Acros
Perchlorate de sodium NaClO ₄	98 %	Fluka
Acide acétique C ₂ H ₄ O ₂	99%	Acros
Bicarbonate de sodium NaHCO ₃	99,7%	Fluka
Acide 4-hydroxybenzoïque C ₇ H ₆ O ₃	99,5%,	Acros
Acide perchlorique HClO ₄	70%	Riedel-de Haën
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	96%	Acros
Acide Heptafluorobutyrique(C ₄ HF ₇ O ₂)	99%	Fluka
Carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	99,8%,	Prolabo
Acide oxalique C ₂ O ₄ H ₂	98%	Prolabo
Acide formique CO ₂ H ₂	99%	Acros
Sulfate de fer pentahydraté FeSO ₄ ·5H ₂ O	97%	Acros
Métamidophos C ₂ H ₈ O ₂ NPS	99,1%,	Riedel-de Haën
Acéphate C ₄ H ₁₀ O ₃ NPS	99 %,	Riedel-de Haën

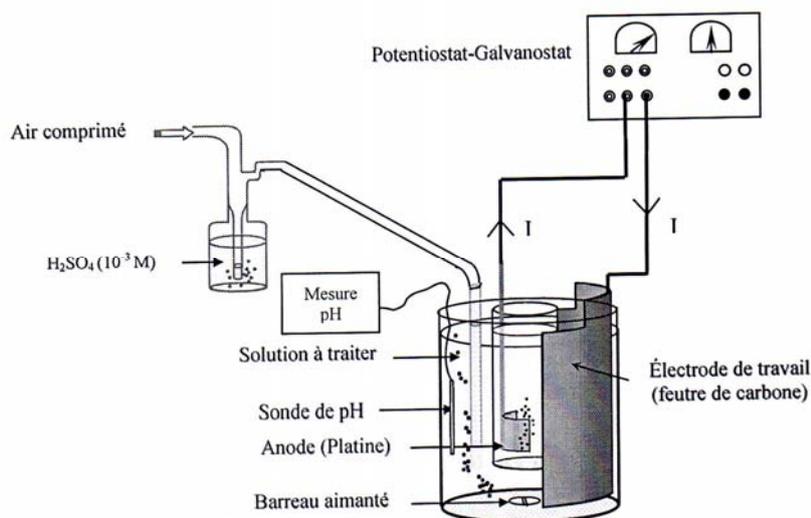


Figure 1 : Schéma de la cellule électrochimique

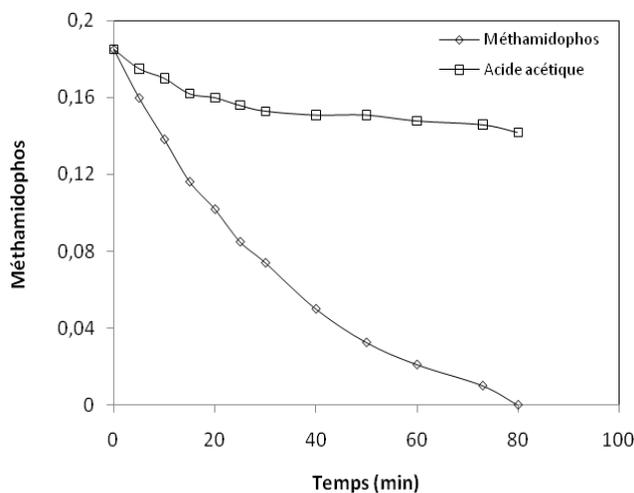


Figure 2 : Evolution de la concentration de méthamidophos et acide acétique lors d'électrolyse d'une solution de l'acéphate de 0,2 mM initialement. V = 125 mL, [Fe³⁺] = 0,1 mM, I = 60 mA.

1,7 mM NaHCO₃. Les débits d'éluion étaient de 0,8 mL.min⁻¹.

3. Résultats et discussion

3.1. Cinétique de dégradation : Effet du milieu

La cinétique de dégradation de l'acéphate par les radicaux hydroxyles obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre. L'acéphate disparaît complètement au bout de 110 min en milieu sulfurique contre 88 min en milieu perchlorique à pH 3. Les constantes cinétiques apparentes de la réaction de dégradation sont de $2,42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et $3,12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivement en milieux perchlorique et sulfurique. Cette différence observée dans la dégradation est attribuée à la complexation du fer par les ions sulfates. Par contre, il n'a pas été noté de complexes entre le fer et les ions ClO₄⁻, comme l'ont montré d'autres auteurs [6]. Ainsi, l'ensemble des expériences réalisées par la suite a été effectué en milieu perchlorique. La constante cinétique absolue de la réaction entre l'acéphate et les radicaux hydroxyles a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive avec l'acide 4-hydroxybenzoïque dont la constante absolue est de $1,63 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7]. Une valeur de $2,32 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été trouvée. Cette valeur se situe dans la gamme des constantes cinétiques absolues de réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques qui est de l'ordre de 10^7 à $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8,9].

3.2 Identification et évolution des intermédiaires réactionnels

Des solutions de 0,2 mM d'acéphate ont été traitées. L'acéphate se transforme en méthamidophos par hydrolyse d'après la réaction de l'équation (1) :

(1)

Le méthamidophos est oxydé par des radicaux hydroxyles générés en solution par électro-Fenton. Il disparaît au bout de

80 min alors que la concentration d'acide acétique diminue légèrement avec une vitesse de dégradation plus faible (Figure 2).

L'analyse par chromatographie ionique permet d'identifier deux autres acides carboxyliques : les acides formique et oxalique. La Figure 3 montre l'évolution de ces trois acides carboxyliques pendant le traitement de la solution par procédé électro-Fenton. Les courbes cinétiques indiquent deux parties principales : (i) les acides acétique et formique s'accumulent dans le milieu depuis le début de l'électrolyse pour atteindre des valeurs maximales au bout de 2,3 h avec une cinétique similaire. L'évolution de l'acide oxalique est plus lente. Elle atteint un maximum à 5 heures ; (ii) après avoir atteint une valeur maximale, la concentration des acides formique et acétique diminue pour s'annuler respectivement à 3 et 6 heures alors que celle de l'acide oxalique diminue très lentement avec le temps. Il est bien connu que ce dernier forme avec le fer(III) des complexes oxalato-ferriques qui présentent une grande résistance à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [10]. Ces acides oxalique, formique et acétique formés par l'attaque des radicaux hydroxyles sur l'acéphate, réagissent à leur tour avec ces radicaux pour être transformés finalement en CO₂ et H₂O (minéralisation).

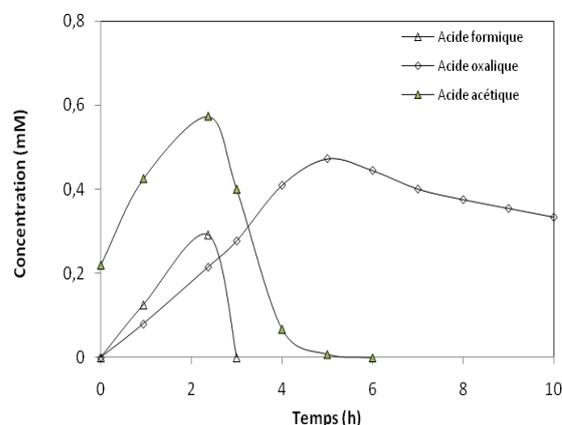


Figure 3 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de l'acéphate par procédé électro-Fenton. [Acéphate]₀ = 0,2 mM, milieu perchlorique, [Fe³⁺] = 0,1 mM, pH = 3, I = 100 mA.

3.3 Identification et évolution des ions minéraux

Les ions NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} libérés lors du traitement de l'acéphate par procédé électro-Fenton ont été suivis par chromatographie ionique (Figure 4). On constate l'augmentation de la concentration de ces ions avec le temps d'électrolyse. On note que la libération des ions nitrates est très lente : 3,5%) de ces ions, par rapport à la concentration théorique présente dans la molécule de départ, sont libérés au bout de 6 heures et 45,6 % au bout de 10 heures. Par contre, 58,5 % et 83,8 % de PO_4^{3-} et 87,3 et 99,8 % de SO_4^{2-} sont respectivement libérés au bout de 6 heures et 10 heures de traitement. La libération des ions phosphate et sulfate est quasi complète en fin de traitement. La non conservation de la masse d'azote observée est liée au fait que nous n'avons mesuré que la concentration des ions nitrates (NO_3^-). L'azote est probablement libéré initialement sous forme d'ions ammoniums qui s'oxydent en ions nitrates par la suite. L'implication de l'azote sous d'autres formes comme le NO_2^- mais aussi sous forme d'oxydes gazeux est envisageable [11].

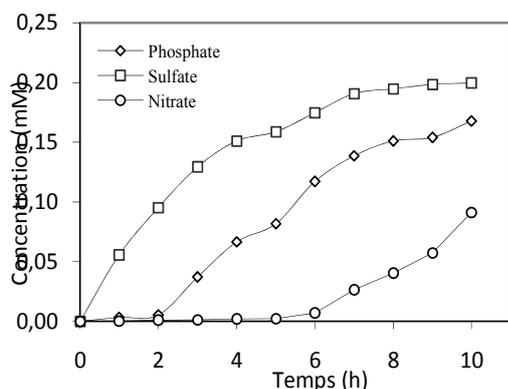


Figure 4 : Libération des ions minéraux lors de la minéralisation de l'acéphate par procédé électro-Fenton, $[\text{Acéphate}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $I = 150 \text{ mA}$.

3.4 Effet de pH du milieu sur l'efficacité de minéralisation

La solution initiale contenant 0,2 mM de l'acéphate présente un COT théorique de

9,6 mg L^{-1} de carbone. Cette valeur diminue régulièrement en fonction du temps au cours du traitement électro-Fenton. Le taux de minéralisation donné par le pourcentage d'abattement de COT pendant 10 h d'électrolyse est présenté sur la figure 5 pour des valeurs de pH de 1, 3 et 5. Le taux d'abattement de COT est de 33,8%; 86,0% et 15,5% en fin de traitement pour les pH de 1, 3 et 5 respectivement. Ces résultats confirment la valeur de pH 3 comme pH optimal pour le procédé électro-Fenton. L'expérience à pH 5 provoque un dépôt de coloration brune (hydroxyde de ferrique) sur le feutre de carbone. Ce dépôt entraîne également un colmatage du feutre de carbone diminuant ainsi sa surface effective.

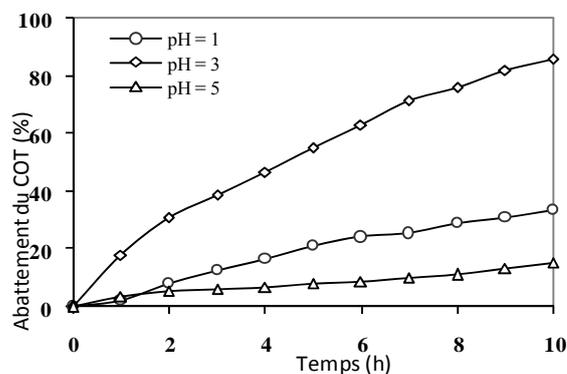


Figure 5 : Abattement du COT en fonction du temps et du pH du milieu, lors d'électrolyse à courant constant. $[\text{Acéphate}]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $V = 150 \text{ mL}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$; $I = 150 \text{ mA}$.

Le suivi des intermédiaires réactionnels et des sous produits de l'oxydation nous a permis de schématiser de façon succincte (Figure 6) un mécanisme réactionnel de minéralisation de l'acéphate. Les premiers intermédiaires sont le méthamidophos et l'acide acétique issus de la réaction d'hydrolyse. Le méthamidophos est oxydé en dérivé d'acide diméthyl phosphorique libérant des ions nitrate. Cet acide libère par minéralisation des ions sulfate et phosphate en s'oxydant en acide formique. Les acides formique et oxalique sont issus de l'oxydation de l'acide acétique. La minéralisation de ces acides carboxyliques

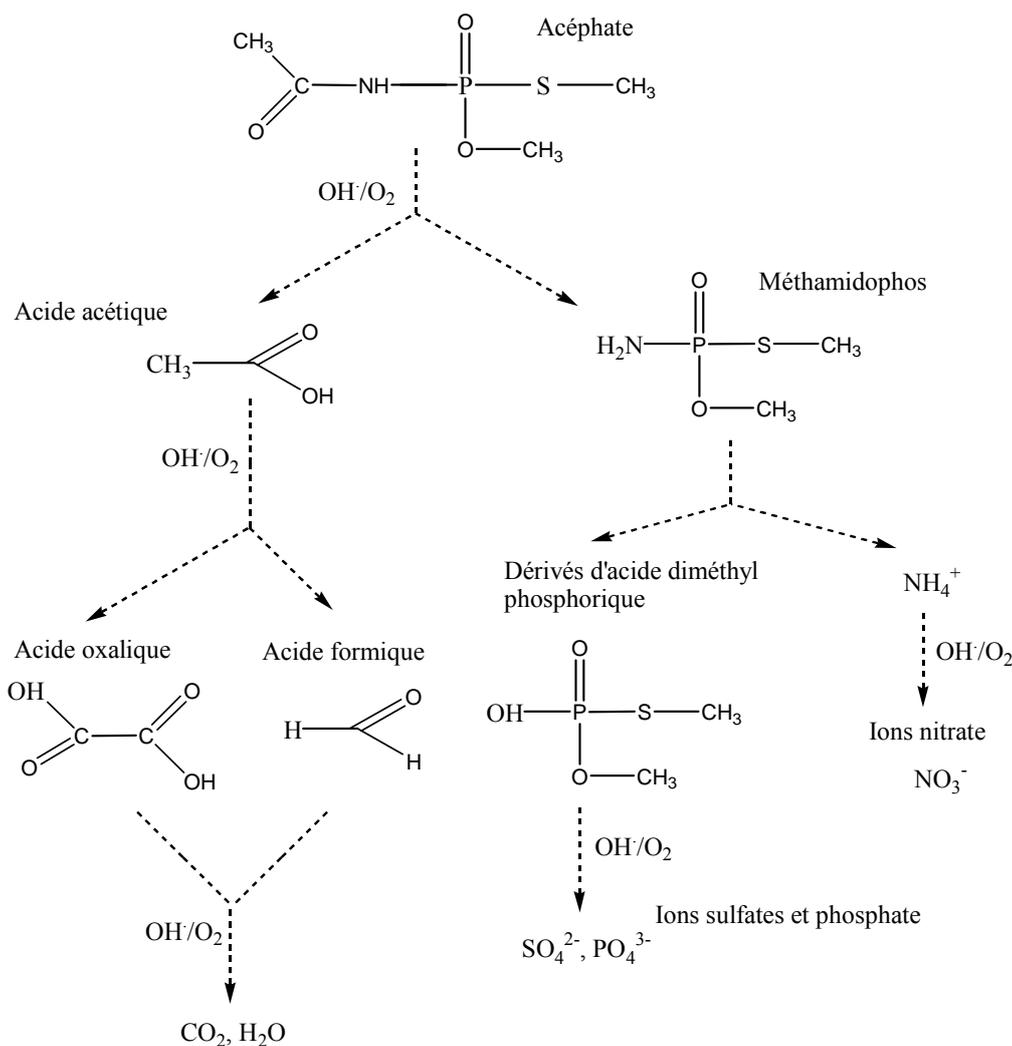


Figure 6 : Schéma séquentiel de minéralisation de l'acéphate par procédé électro Fenton.

en CO₂ et en H₂O par les radicaux hydroxyles se caractérise par la diminution régulière du COT de la solution traitée.

4. Conclusion

La dégradation des polluants organiques par le procédé électrochimique d'oxydation avancée (électro-Fenton) offre des avantages significatifs. Nous avons montré dans ce travail que ce procédé conduit à la destruction totale des polluants organiques toxiques tels que les pesticides organophosphorés en produits finaux minéraux, de manière catalytique. La constante absolue de la réaction des radicaux hydroxyles sur l'acéphate est de

leurs évolutions ont permis d'élaborer un schéma mécanistique de minéralisation. Les résultats obtenus montrent que le pH du milieu influence fortement l'efficacité de minéralisation et que la minéralisation de l'acéphate est optimale dans un milieu perchlorate à pH = 3. Le pH influe fortement sur l'évolution de ces valeurs.

Bibliographie

- [1] Kumar S., Pestic. Biochem. Physiol. (2004) 78, 140-150.
- [2] Allender W.J., Major E.J., Cresswell G.C., Pestic. Sci. (1992) 35, 91-94.
- [3] Singh A.K., Toxicol. Appl. Pharmacol. (1985) 81, 302-309.

- [4] Yen J-H, Lin K-H, Wang Y-S., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2000) 45, 79-86.
- [5] Özcan A., Sahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., *Applied Catalysis B: Environmental* (2009) 89, 3-4, 620-626.
- [6] De Laat J., Le G.T., Legube B.A., *Chemosphere* (2004) 55, 715-723.
- [7] Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. *J Phys. Chem.* (2001) 42, 351-359.
- [8] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem.* (1988) 17, 513-886.
- [9] Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.
- [10] Boye B., Dieng M.M., Brillas E. J., *Electroanal. Chem.* (2003) 557, 135-146.
- [11] Yardin G., Chiron S., *Chemosphere* (2006) 62, 1395-1402.