

Traitement électrochimique couplé à des films de birnessite électrodéposée appliqué à la dégradation de polluants émergents.

Anne PENSEL¹, Sophie PEULON¹, Annie CHAUSSE¹

¹ Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE), UMR 8587, Bd François Mitterrand, 91025 Évry, France, anne.pensel@univ-evry.fr; sophie.peulon@univ-evry.fr; annie.chausse@univ-evry.fr

RÉSUMÉ. – Cet article présente l'utilisation réussie de films minces électrodéposés de birnessite, un matériau non toxique à base d'un élément abondant, en tant que matériau d'électrode pour le développement d'un traitement électrochimique simple, efficace, peu onéreux et facile à mettre en œuvre dans des conditions très douces, pour dégrader et minéraliser des polluants organiques. L'idée originale consiste à coupler les propriétés oxydantes naturelles de la birnessite à un traitement d'oxydation électrochimique dans le but d'augmenter ses capacités de dégradation. Deux polluants pertinents ont été testés. Le glyphosate (N-(phosphonométhyl) glycine) est le principe actif du Roundup®, un herbicide à large spectre le plus utilisé dans le monde. En raison de cette utilisation intensive, le glyphosate est un des pesticides le plus retrouvé dans l'environnement. L'AMPA (acide aminométhylphosphonique) est le principal métabolite du glyphosate, plus toxique et persistant que son parent. Ce composé peut provenir aussi de la dégradation des acides phosphoniques présents dans les détergents, et c'est pourquoi l'AMPA se retrouve également très fréquemment dans l'environnement, notamment en milieu urbain, et très récemment en milieu marin. De très bonnes capacités de minéralisation ont été obtenues pour ces deux polluants (0,720 g glyphosate minéralisé / g birnessite ; 0,105 g AMPA minéralisé / g birnessite) à des coûts énergétiques très bas, ce qui permet d'envisager des applications potentielles pour des traitements soit à des concentrations de niveau environnemental en complément de traitements existants, soit directement à la source de pollution.

Mots-clés : Oxydes de manganèse, Electro Dépôt, Minéralisation, Glyphosate, AMPA

Electrochemical treatment coupled to electrodeposited birnessite thin films applied to the degradation of emerging pollutants.

ABSTRACT. – This article presents the successful use of electrodeposited birnessite thin films, a non-toxic material based on an abundant element, as the electrode material for the development of a simple, efficient, electrochemical treatment, inexpensive and easy to implement under very soft conditions to degrade and mineralize organic pollutants. The original idea is to combine the natural oxidant properties of birnessite to an electrochemical oxidation treatment in order to increase its capacity of degradation. Two relevant pollutants were tested. Glyphosate (N-(phosphonomethyl) glycine) is the main active ingredient in Roundup®, a broad-spectrum herbicide, which is the most commonly used in worldwide. Due to this extensive use, glyphosate is one of the most pesticides found in the environment. AMPA (aminomethylphosphonic acid) is the major metabolite of glyphosate, more toxic and persistent than its parent. This compound can also come from the degradation of phosphonic acids present in detergents, that is why AMPA is also found very frequently in the environment, particularly in urban areas, and most recently in marine environment. Very good mineralization capacities were obtained for these two pollutants (0.720 g glyphosate mineralized / g birnessite; 0.105 g mineralized AMPA / g birnessite) at very low energy costs, allowing to consider potential applications for treatments either environmentally concentrations to complement existing treatments, either directly to the source of pollution.

Key-words: Manganese oxides, Electrodeposition, Mineralisation, Glyphosate, AMPA

I. INTRODUCTION

La pollution des sols et des eaux par les polluants « émergents » pose actuellement de vrais problèmes environnementaux et de santé publique. Ces polluants, issus de l'activité humaine, peuvent provenir d'origines très diverses telles que les substances pharmaceutiques et produits de soins corporels, les pesticides, les produits chimiques industriels et domestiques (détergents). Ces polluants organiques sont responsables de beaucoup de dommages environnementaux et notamment lorsqu'ils s'accumulent [Stuart, 2012], [Deblonde, 2011], [Eriksson, 2007]. Ils n'ont généralement pas encore de statut réglementaire [Deblonde, 2011] et la plupart des traitements conventionnels mis en œuvre ne permettent pas toujours leur élimination.

Les procédés électrochimiques peuvent être des alternatives intéressantes pour le traitement de ce type de polluants organiques en raison de leur polyvalence et leur facilité d'utilisation. L'efficacité d'un procédé électrochimique dépend de nombreux facteurs, et notamment du matériau d'électrode [Sires, 2014], [Yu, 2014], [Nakayama, 2009], [Aquino Neto, 2009], [Balci, 2009], [Méndez, 2007].

La birnessite, un oxyde de manganèse de la famille des phyllomanganates, est la principale phase minérale du manganèse retrouvée dans les sols. Celle-ci a été choisie en raison de ses grandes capacités d'adsorption et ses propriétés oxydantes naturelles. Comme la plupart des oxydes de manganèse, la birnessite oxyde à sa surface des polluants organiques via des échanges électroniques [Post, 1999],

[Tebo, 2004], [Nowack, 2003], [Feng, 2007], [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], [Ndjeri, 2013]. Utilisée sous forme de films minces électrodéposés sur substrat conducteur, elle a déjà prouvé son efficacité de dégradation spontanée vis-à-vis de divers polluants organiques comme des colorants [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], ou des pesticides [Ndjeri, 2013]. L'idée originale que nous développons est d'utiliser ce matériau comme une « électrode » dans un procédé électrochimique pour favoriser les transferts électroniques et/ou favoriser la régénération afin d'améliorer les capacités de dégradation et de minéralisation de la birnessite.

Pour cela, deux polluants organiques ont été testés en raison de leur importance réelle dans les eaux usées. Le glyphosate (N-(phosphonométhyl) glycine, $C_3H_8NPO_5$), principal ingrédient actif du Roundup®, est un herbicide à large spectre le plus utilisé au monde. En raison de cette utilisation intensive, le glyphosate est le pesticide le plus retrouvé dans les eaux de surface dans de nombreux pays [Kolpin, 2006], [Botta, 2009], [Imfeld, 2013] mais également, un des plus retrouvés dans les eaux souterraines [Stuart, 2012]. L'AMPA (acide aminométhylphosphonique, CH_6NPO_3) est le principal métabolite du glyphosate [Stuart, 2012], [Aquino Neto, 2009], [Kolpin, 2006], [Botta, 2009], [Imfeld, 2013], [Struger, 2015], plus toxique et persistant que son parent [Stuart, 2012], [Aquino Neto, 2009]. Ce composé peut venir aussi de la dégradation des acides phosphoniques présents dans les détergents et c'est pourquoi, l'AMPA se retrouve actuellement en milieu urbain [Kolpin, 2006], [Botta, 2009], [Imfeld, 2013], [Struger, 2015]. Récemment, il a été souligné que ces deux polluants se retrouvent aussi dans l'environnement marin, en provenance des rivières et ruisseaux [Mercurio, 2014], [Skeff, 2015].

Dans la littérature, très peu d'études rapportent la dégradation du glyphosate et / ou de l'AMPA par couplage de procédés électrochimiques en présence de composés du manganèse tels que Mn^{2+} [Balci, 2009] ou de l'oxyde de manganèse en poudre [Lan, 2013], mais aucune avec des films minces électrodéposés d'oxyde de manganèse comme matériau d'électrode à l'exception de nos travaux [Pensel, 2016], [Advanceseng.com, 2017].

II. EXPÉRIMENTAL

Les réactifs, $MnSO_4 \cdot H_2O$ (ACS Aldrich), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (ACS Sigma-Aldrich), le glyphosate (PESTANAL® analytique standard Fluka), l'AMPA (Sigma-Aldrich, 99%), sont utilisés tels que reçus. Les solutions de polluants sont préparées avec de l'eau Milli-Q (18 M Ω .cm) en présence de Na_2SO_4 (10^{-5} M) utilisé comme électrolyte. Le pH des solutions est libre (pas d'utilisation de tampon). Toutes les mesures électrochimiques sont effectuées en utilisant un potentiostat / galvanostat (Microautolab Eco Chemie) piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel GPES (version 4.9).

Les traitements électrochimiques sont réalisés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes [Pensel, 2016]. L'électrode de référence (MSE, REF621 Radiometer Analytical) est placée dans une allonge munie d'un fritté et remplie avec la solution d'électrolyte ($[Na_2SO_4] = 10^{-5}$ M) pour éviter d'éventuelles contaminations. L'électrode de travail est un film mince de birnessite, $m_{birnessite} = (1,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$ g, obtenu par électrodépôt sur une plaque de verre recouverte de dioxyde d'étain (SnO_2 SOLEMS, 120 Ω / cm^2 ; $S = 3$ cm^2), selon les conditions décrites par Ndjeri et coll. [Ndjeri, 2013]. La contre-électrode est un fil de platine enroulé. Les traitements électrochimiques sont effectués par chronoampérométrie, à température ambiante, dans une cellule électrochimique

contenant la solution aqueuse de polluant non dégazée ($V = 15$ ml), sous agitation (250 tours/min), pendant des durées pouvant varier de 3 à 192 heures.

Pour quantifier la minéralisation des polluants, les ions phosphate ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible en utilisant la méthode du bleu de molybdène. Les mesures d'absorbance ont été effectuées avec un Cary 50 spectrophotomètre UV-visible (Varian) dans une cellule optique en quartz (1 cm). Afin d'estimer le devenir du film de birnessite, les ions $Mn(II)$ ont été dosés en utilisant un kit spécifique (Spectroquant®, kit de test 1.01846.0001, Merck Chemicals). La limite de quantification est de $0,9 \cdot 10^{-6}$ M. Les films minces ont été observés avant et après traitement électrochimique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (JEOL JSM-6100) directement sans préparation ; la tension appliquée a été fixée à 10 kV.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

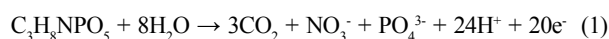
III.1. Mesures préliminaires

Dans un premier temps, il a été nécessaire de choisir la valeur du potentiel appliqué pour les traitements électrochimiques effectués par chronoampérométrie. La valeur optimale, $E_{imposé} = 0,7V$, a été choisie proche du potentiel utilisé pour synthétiser les films minces de birnessite ($E_{électrodépôt} = 0,6V$) [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], [Ndjeri, 2013], dans le but (i) d'éviter des altérations de la birnessite dues à des réactions irréversibles d'oxydation, (ii) de limiter les réactions électrochimiques parasites comme l'oxydation de l'eau qui peut induire la formation de bulles et donc engendrer des problèmes d'adhérence, et (iii) d'avoir de très faibles densités de courant ($J \ll 100$ $\mu A / cm^2$) afin de limiter les coûts en énergie, en bon accord avec l'idée de développer un procédé respectueux de l'environnement.

Des expériences avec le substrat seul ont été réalisées afin de contrôler son éventuelle réactivité au cours du traitement électrochimique, et ce pour les mêmes durées. Il a été clairement montré qu'en absence de films de birnessite, il y a ni adsorption, ni dégradation et ce, pour chaque polluant, confirmant la nature inerte du substrat choisi [Pensel, 2016]. Nous avons également confirmé que les espèces produites pendant le traitement électrochimique sont les mêmes que celles produites lors des interactions spontanées avec des films minces de birnessite en absence d'un couplage électrochimique [Ndjeri, 2013]. Nous confirmons donc que la dégradation du glyphosate conduit à la production d'AMPA et d'espèces minérales, et que l'AMPA est dégradé en espèces minérales. Ceci signifie que les mécanismes de dégradation spontanés et couplés à des méthodes électrochimiques sont similaires [Pensel, 2016]. Il a été vérifié également que la concentration du sel d'électrolyte n'a aucun effet sur la réaction de dégradation, c'est pourquoi la concentration a toujours été fixée à 10^{-5} M pour limiter l'utilisation massive de composés chimiques.

III.2. Quantification des ions phosphates produits après le traitement électrochimique

Différentes espèces minérales sont produites lorsque le glyphosate (1) et l'AMPA (2) sont totalement dégradés [Ndjeri, 2013], [Barrett, 2005] :



Cependant, il est bien connu dans la littérature que les ions orthophosphate, générés par la rupture de la liaison C-P sont les meilleurs indicateurs du taux de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA du fait que ces espèces ne sont pas adsorbées à la surface de la birnessite [Ndjeri, 2013], [Lan, 2013], [Barrett, 2005]. C'est pourquoi, seuls les ions phosphate ont été quantifiés dans cette étude. A partir de ces quantifications, il est possible de déterminer des taux de minéralisation (Taux Miner.) et des capacités de minéralisation (Capa. Miner.), qui correspondent à la masse de polluant minéralisé par gramme de birnessite ($\text{g/g}_{\text{birnessite}}$), pour chaque polluant et pour chaque durée, selon (3) et (4) respectivement :

$$\text{Taux Miner.}_{\text{polluant}} = ([\text{ions phosphate}]_{\text{produit}} / [\text{polluant}]_{\text{initial}}) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Capa. Miner.}_{\text{polluant}} = (([\text{polluant}]_{\text{initial}} \times V \times M_{\text{polluant}}) / ((\text{Taux Miner.}_{\text{polluant}} / 100) \times m_{\text{birnessite}})) \quad (4)$$

où [Espèce] correspond à la concentration de l'espèce en solution (M), V au volume de la solution traitée (L); M à la masse molaire du polluant (g/mol), et $m_{\text{birnessite}}$ à la masse de birnessite utilisée par expérience ($1,1 \cdot 10^{-3}$ g).

La figure 1A présente les concentrations en ions phosphate mesurées après différentes durées de traitements électrochimiques pour le glyphosate et l'AMPA initialement présents à $110 \mu\text{M}$. Après seulement trois heures, des ions phosphate sont détectés pour les deux polluants. Leurs concentrations augmentent avec la durée du traitement pour atteindre après 24 heures, $45 \mu\text{M}$ pour le glyphosate et $15 \mu\text{M}$ pour l'AMPA, ce qui correspond à des taux de minéralisation de 41% et 14% respectivement. Après 72 heures, les taux de minéralisation deviennent significatifs, de l'ordre de 80% pour le glyphosate et proche de 40% pour l'AMPA.

Il est connu que l'AMPA est plus persistant que le glyphosate [Aquino Neto, 2009], [Kolpin, 2006], [Botta, 2009], [Imfeld, 2013], [Struger, 2015], c'est pourquoi des durées plus longues ont été testées. Il n'y a pas d'augmentation

pour le glyphosate alors que la production d'ions phosphate augmente de manière significative pour l'AMPA (figure 1A). Après une semaine (192 heures), la concentration en ions phosphate mesurée est de $76 \mu\text{M}$, correspondant à un taux de minéralisation de l'AMPA proche de 70% et une capacité de minéralisation égale à $0,105 \text{ g AMPA minéralisé} / \text{g}_{\text{birnessite}}$.

Compte-tenu de ces bons résultats, une plus forte concentration de glyphosate a été testée ($440 \mu\text{M}$; 74 mg/L) (figure 1B). Dans ce cas, un taux de 70% de minéralisation est obtenue après 72 h, ce qui correspond à une capacité de minéralisation de $0,710 \text{ g glyphosate minéralisé} / \text{g}_{\text{birnessite}}$. Bien que le rapport entre les deux concentrations étudiées soit égal à quatre, les taux de minéralisation obtenus sont proches, avec un écart inférieur à 10% (figure 1B). Cela signifie que les films minces de birnessite ne présentent pas de limitation pour la minéralisation du glyphosate et, qu'au contraire, plus la solution est concentrée, et plus la capacité de minéralisation est grande.

Il est important de rappeler que ces bons résultats ont été obtenus à température ambiante, dans une cellule classique, avec de très faibles densités de courant ($<< 100 \mu\text{A} / \text{cm}^2$) [Pensel, 2016], comparés à d'autres procédés électrochimiques qui nécessitent généralement des courants élevés (quelques mA / cm^2 à une centaine de mA / cm^2) [Sires, 2014], [Yu, 2014], [Aquino Neto, 2009], [Balci, 2009], [Lan, 2013].

III.3. Devenir des films de birnessite après les traitements électrochimiques

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB), réalisées directement sans préparation du fait que les films sont suffisamment conducteurs, montrent que le matériau n'a subi aucune modification macroscopique après le traitement électrochimique [Pensel, 2016]. Les structures en nano-feuillets, caractéristiques de la birnessite sont conservées [Ndjeri, 2013], et ce, aussi bien au niveau de la forme que de la taille (figure 2). Ces résultats suggèrent que la dégradation doit se produire à l'extrême surface de la

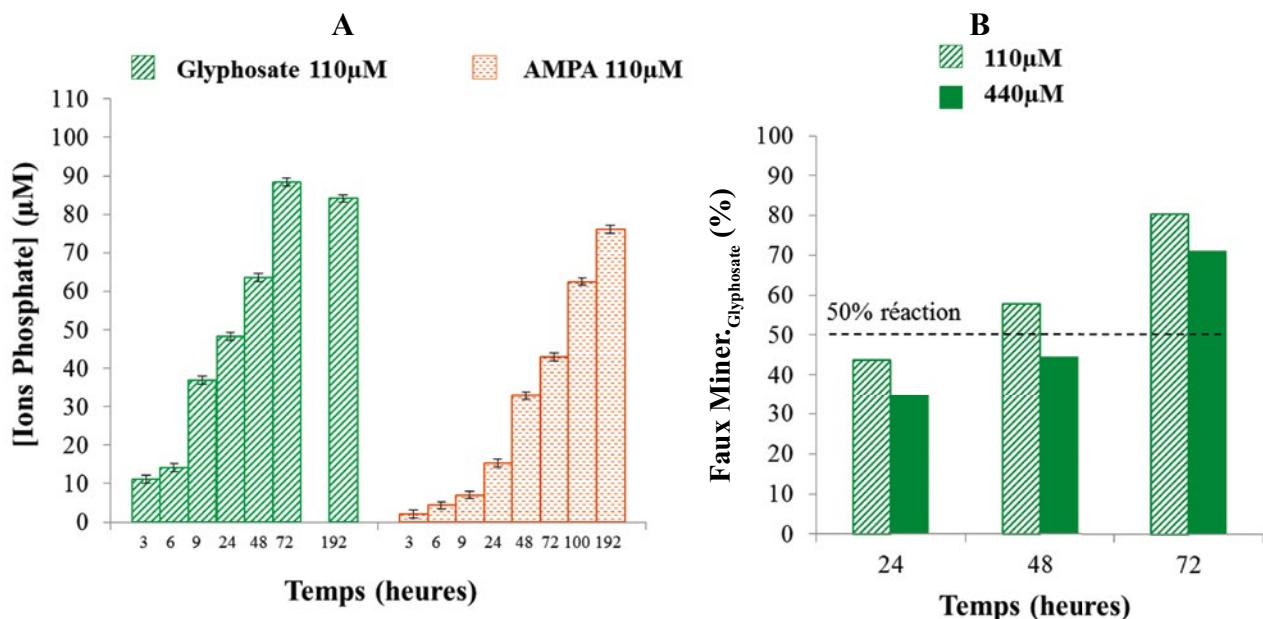


Figure 1 : (1A) Concentrations d'ions phosphate produits en fonction du temps du traitement électrochimique pour des solutions contenant initialement $110 \mu\text{M}$ de glyphosate ($18,6 \text{ mg/L}$) ou d'AMPA (12 mg/L). (1B) Comparaison des taux de minéralisation obtenus pour des solutions contenant initialement du glyphosate à $110 \mu\text{M}$ ($18,6 \text{ mg/L}$) et $440 \mu\text{M}$ ($74,4 \text{ mg/L}$) pour différentes durées de traitement électrochimique.

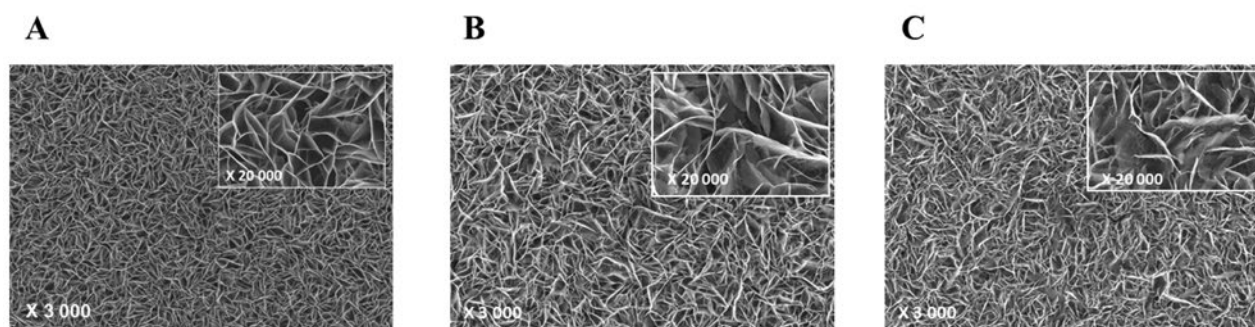


Figure 2: (2A) Observations au Microscope Electrochimique à Balayage ($\times 3000$; Encart : $\times 20000$) de films minces de birnessite avant le traitement électrochimique, (2B) après 24 heures de traitement d'une solution de glyphosate ($110 \mu\text{M}$ / $18,5 \text{ mg/L}$), (2C) après 24 heures de traitement d'une solution d'AMPA ($110 \mu\text{M}$ / $12,5 \text{ mg/L}$).

birnessite ($\sim 10 \text{ nm}$), et / ou que la surface de la birnessite peut être régénérée, comme déjà mentionné dans la littérature pour la dégradation spontanée de divers composés organiques par de la birnessite sous forme de poudre [Barrett, 2005], [Wang, 1999], [Shin, 2005], et par des films minces de birnessite en particulier [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], [Ndjeri, 2013].

En effet, il est généralement admis que les polluants organiques réagissent avec les oxydes de manganèse (Mn (IV)) qui se réduisent en ions Mn (II) solubles en une seule étape [Barrett, 2005], [Wang, 1999], [Shin, 2005], [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], [Ndjeri, 2013]. Durant les interactions spontanées, la régénération de la surface est couramment attribuée à la ré-oxydation des ions Mn (II) par l'oxygène dissous [Zaied, 2011a], [Zaied, 2011b], [Ndjeri, 2013], [Barrett, 2005]. L'idée de ce traitement électrochimique est d'imposer un potentiel oxydant à proximité de la valeur requise pour l'électrodépôt de birnessite, ce qui peut conduire à une régénération plus efficace et plus rapide en plus de la réaction avec l'oxygène dissous [Pensel, 2016].

Pour confirmer cette hypothèse, les ions Mn (II) ont été dosés, dans des solutions concentrées de glyphosate ($440 \mu\text{M}$), après 72 heures de traitement électrochimique. La valeur était inférieure à la limite de quantification de la méthode ($0,9 \mu\text{M}$ soit $0,05 \text{ mg/L}$) et équivalente à la concentration déterminée dans une solution aqueuse après que des films de birnessite aient été immergés pendant 48 heures en absence de polluant ($0,02 \text{ mg/L}$) [Ndjeri, 2013]. Cette valeur est largement inférieure à la valeur théorique attendue pour ces taux de minéralisation (170 mg/L), calculée sans régénération. Elle est également inférieure aux valeurs trouvées expérimentalement après dégradation spontanée [Ndjeri, 2013]. Ces mesures confirment donc une régénération particulièrement efficace au cours du traitement électrochimique, sans aucune modification de la morphologie en bon accord avec les observations faites au Microscope Electronique à Balayage (MEB) [Pensel, 2016].

IV. CONCLUSIONS

La birnessite électrodéposée sous forme de film mince est un matériau très intéressant pour le développement d'un traitement électrochimique simple, appliqué à l'assainissement des eaux usées contenant des polluants organiques tels que le glyphosate et l'AMPA. De très bonnes capacités de

minéralisation ont été obtenues pour le glyphosate ($0,720 \text{ g}$ de glyphosate minéralisé / $\text{g}_{\text{birnessite}}$) et l'AMPA ($0,105 \text{ g}$ AMPA minéralisé / $\text{g}_{\text{birnessite}}$), ceci dans des conditions très douces : à température ambiante, dans une cellule classique, à l'air, avec de très faibles densités de courant ($<< 100 \mu\text{A/cm}^2$) [Pensel, 2016]. Nos résultats sont comparables à d'autres études électrochimiques couplées avec des composés du manganèse [Balci, 2009], [Lan, 2013], mais qui sont beaucoup plus énergivores. Les coûts de ce traitement électrochimique sont extrêmement bas du fait de besoins énergétiques très faibles. Pour exemple, nous avons estimés à ~ 1 euro le coût pour minéraliser 1 kg d'AMPA dans des conditions de laboratoire en tenant compte à la fois de la synthèse des films minces de birnessite et du traitement électrochimique.

En outre, l'électrodépôt est une méthode très intéressante pour synthétiser des films minces de birnessite à grande échelle et à faibles coûts pour d'éventuelles applications industrielles. Ces très bons résultats permettent d'envisager des applications possibles pour les traitements d'eaux usées soit en complément de traitements existants, soit directement à la source de pollution, ce qui permettrait de limiter considérablement la pollution des eaux de surface et souterraines [Pensel, 2016].

V. RÉFÉRENCES

- PENSEL A., PEULON S., CHAUSSÉ A. (2017) – ADVANCESENG.COM: <https://advanceseng.com/chemical-engineering/efficient-electrochemical-treatment-electrodeposited-thin-films-birnessite-mineralisation-aminomethylphosphonic-acid/>.
- AQUINO NETO S., DE ANDRADE A.R. (2009) – Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochim. Acta*, **54**, 2039-2045.
- BALCI B., OTURAN M.A., OTURAN N., SIRÉS I. (2009) – Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl)phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn^{2+} as the Catalyst. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 4888-4894.
- BARRETT K.A., MCBRIDE M.B. (2005) – Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9223-9228.
- BOTTA F., LAVISON G., COUTURIER G., ALLIOT F., MOREAU-GUIGON E., FAUCHON N., GUERY B., CHEVREUIL M., BLANCHOUX H. (2009) – Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere*, **77**, 133-139.

- DEBLONDE T., COSSU-LEGUILLE C., HARTEMANN P. (2011) – Emerging pollutants in wastewater : A review of the literature. *Int. J. Hygiene and Environ. Health*, **214**, 442–448.
- ERIKSSON E., BAUN A., SCHOLES L., LEDIN A., AHLMAN S., REVITT M., NOUTSOPOULOS C., MIKKELSEN P.S. (2007) – Selected stormwater priority pollutants : A European perspective. *Science of Total Environ*, **383**, 41-51.
- FENG X.H., ZHAI L.M., TAN W.F., LIU F., HE J.Z. (2007) – Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environ. Pollut.*, **147**, 366-373.
- IMFELD G., LEFRANCQ M., MAILLARD E., PAYRAUDEAU S. (2013) – Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere*, **90**, 1333-1339.
- KOLPIN D.W., THURMAN E.M., LEE E.A., MEYER M.T., FURLONG E.T., GLASSMEYER S.T. (2006) – Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science of Total Environ*, **354**, 191-197.
- LAN H., JIAO Z., ZHAO X., HE W., WANG A., LIU H., LIU R., QU J. (2013) – Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. *Separation and Purification Technol*, **117**, 30-34.
- MÉNDEZ M.A., SÚAREZ M.F., CORTÉS M.T., SARRIA V.M. (2007) – Electrochemical properties and electro-aggregation of silver carbonate sol on polycrystalline platinum electrode and its electrocatalytic activity towards glyphosate oxidation. *Electrochem. Commun*, **9**, 2585-2590.
- MERCURIO P., FLORES F., MUELLER J.F., CARTER S., NEGRI A.P. (2014) – Glyphosate persistence in seawater. *Marine Pollut. Bull*, **85**, 385-390.
- NAKAYAMA M., NAKAMOTO S., IIDA C., YOSHIMOTO M. (2009) – Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using a Polarizable Nanolayered Manganese Oxide Film. *Anal. Sci*, **25**, 229-233.
- NDJERI M., PENSEL A., PEULON S., HALDYS V., DESMAZIÈRES B., CHAUSSÉ A. (2013) – Degradation of glyphosate and AMPA (amino methylphosphonic acid) solutions by thin films of birnessite electrodeposited: A new design of material for remediation processes? *Colloids and Surf. A: Physicochem Eng. Aspects*, **435**, 154-169.
- NOWACK B., STONE A. (2003) – Manganese-catalyzed degradation of phosphonic acids. *Environ. Chem. Lett*, **1**, 24-31.
- PENSEL A., PEULON S., CHAUSSÉ A. (2016) – Efficient electrochemical treatment based on electrodeposited thin films of birnessite for mineralisation of AMPA (aminomethylphosphonic acid) in very soft conditions. *Electrochem. Com.*, **69**, 19-23.
- POST J.E. (1999) – Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3447-3454.
- SHIN J.Y., CHENEY M.A. (2005) – Abiotic dealkylation and hydrolysis of atrazine by birnessite. *Environ. Toxicol. Chem*, **26**, 1353-1360.
- SIRES I., BRILLAS E., OTURAN M.A., RODRIGO M.A., PANIZZA M. (2014) – Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 8336-8367.
- SKEFF W., NEUMANN C., SCHULZ-BULL D.E. (2015) – Glyphosate and AMPA in the estuaries of the Baltic Sea method optimization and field study. *Marine Pollut. Bull.*, **100**, 577-585.
- STRUGER J., VAN STEMPOVOORT D.R., BROWN S.J. (2015) – Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: Glyphosate or phosphonates in wastewater? *Environ. Pollut.*, **204**, 289-297.
- STUART M., LAPWORTH D., CRANE E., HART A. (2012) – Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of Total Environ*, **416**, 1-21.
- TEBO B.M., BARGAR J.R., CLEMENT B.G., DICK G.J., MURRAY K.J., PARKER D., VERITY R., WEBB S.M. (2004) – Biogenic manganese oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*, **32**, 287-328.
- WANG D., SHIN J.Y., CHENEY M.A., SPOSITO G., SPIRO T.G. (1999) – Manganese Dioxide as a Catalyst for Oxygen-Independent Atrazine Dealkylation. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3160-3165.
- YU X., ZHOU M., HU Y., GROENEN SERRANO K., YU F. (2014) – Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: a mini review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 8417-8431.
- ZAIED M., CHUTET E., PEULON S., BELLAKHAL N., DESMAZIÈRES B., DACHRAOUI M., CHAUSSÉ A. (2011) – Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Appl. Catal. B: Environ*, **107**, 42-51.
- ZAIED M., PEULON S., BELLAKHAL N., DESMAZIÈRES B., CHAUSSÉ A. (2011) – Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 441-450.