N° d'ordre : D.U. 1786

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 547

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie Physique

Par Matthieu Ménager

Diplômé d'Etudes Approfondies en Climat et Physico-Chimie de l'Atmosphère (CPCA)

Photodégradation de pesticides organophosphorés en solution aqueuse et sur argiles : Etude mécanistique

---

Soutenue publiquement le 12 Novembre 2007 devant la commission d'examen.

Président :
Anne-Marie DELORT (DR, CNRS)

Rapporteurs :
Chantal GUILLARD (DR, CNRS)

Moises CANLE LOPEZ (PR, Université de la Corogne)

Examinateurs :
Anne-Marie DELORT (DR, CNRS)

Patrick MAZELLIER (CR)

Hugh BURROWS (PR, Université de Coimbra)

Mohamed SARAKHA (PR)

REMERCIEMENTS

Je remercie, tout d'abord, Claire Richard, directrice du laboratoire, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire et de m'avoir accordé sa confiance tout au long de ces trois années de thèse.

J'aimerai exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Pr Mohamed Sarakha, pour avoir consacré du temps à m'apprendre la mystique photochimie qui m'était complètement inconnue en début de thèse … Ses remarques et corrections avisées ont également grandement contribué à la rédaction de ce mémoire au détriment de ses vacances. Je suis sur que les discussions enflammées sur les états triplets et autres espèces réactives me manqueront l'an prochain!

Un grand nombre de personnes m'ont aidé tout au long du long chemin que fut la préparation de ma thèse et méritent de nombreux mercis … Je me dois de saluer Mr Claude Forano dont la collaboration et le savoir furent essentiels à la caractérisation de tous les substrats solides… Mr Bertrand Légeret qui m'a permis de réaliser toutes les expériences de masse. Enfin, j'aimerai remercier Mr Jean-Louis Marty pour m'avoir accueilli à Perpignan dans son laboratoire pour réaliser les analyses de toxicité.

On ne peut, bien sûr, pas faire de remerciements dignes de ce nom sans parler de toutes ses personnes qui m'ont aidé, apporté une aide technique et scientifique essentielle et supporté au jour le jour au laboratoire …

Michelle Bolte pour m'avoir consacré du temps quand j'étais, parfois, scientifiquement perdu ainsi que pour son aide avisée pour la recherche d'un post-doc… Pascal dont la cave fait pâlir toute la côte ouest de l'auvergne, Gilles (à quand la revanche au soccer?), Guillaume, sa voie qui porte, son humeur féroce du lundi matin et ses chansonnettes inoubliables, Alex et ses petits barbecues ainsi que (comment les oublier…) rob et les frères Ramirez…, Sabrina (choukram pour cette longue collocation de bureau … finalement tu aura vu la fin de mes cheveux long!), Mr Michal plus connu sous le nom de Tavarich (check it, frère!), Delphine (et le père Fouras!), Christian et Boris, et leurs (célèbres) pieds droits, Bernadette pour les expériences réalisées et une bonne dose de bonne humeur, Jean-Philippe pour l'idée de restaurant, Hana, leï et

Fatima pour la randonnée épique, Sylvain (du LCTGC ou Lutte Contre les Trous dans les GR Corses…), Jean Pierre et Florence, ma collègue de bureau des premières années, Antoine, Matthieu, Solène, Freddy, Otman, Jean-Phillipe Désiront, Franck Roupil, Annie Rossi, Bruno Combourieu, Pascal Besse, Régis Egrot.. Vincent Théry pour les résolutions de problèmes informatiques au cours du C2I, Nicole, Anne Marie et Danièle pour ces TP de chimie encadrés ainsi que ces gâteaux et thés partagés, Eric Tomasella, Agnès Rivaton, Yael Israeli, J.F. Pilichowski, Lawrence frezet, Erwan, Fatoua.

Sans des premiers pas dans la recherche digne de ce nom, il est probable que je n'ai jamais continué dans aucune thèse que ce soit, c'est pourquoi j'aimerais particulièrement remercier Anne-Marie Delort et Martine Sancelme… que je n'oublie pas même après trois ans! Ceci me permet de saluer au passage Pierre Amato et Marius Parazols et Sébastien Raymond, tous thésards émérites, avec qui j'ai débuté dans les obscurs dédales de laboratoires des Cézeaux…

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à ma famille, ma mère qui a eu la patience (et il en faut) de relire le manuscrit, mon père (plus de discussions politique!), Nicolas (râle pas soit cool!), Thibaut (rdv au Canada !) et ma sœur préférée Anne-Mélanie et son copain Fritz. Merci également à ma grand-mère Paulette Ménager, pour nous avoir toujours consacré du temps, et à mes grands parents Edmond et Jacqueline Fisher… et tout le reste des deux familles.

Merci à Marie-Ange tout simplement d'être à mes cotés depuis trois ans… pour son aide de tous les jours et sa compréhension… ainsi qu'à toute sa famille pour m'avoir si bien accueilli au Cameroun : Mater (comme si lock…), Pater, Noellie (Bizoumba!) et Serge ainsi que la petite croutschi, Doudou (et l'Izembeck), Papi, mon garde du corps (Cypress forever!), Bebeto, et à tout ceux qui m'ont hébergé et accueilli si généreusement…

Bien des personnes m'ont côtoyé tout au long de cette thèse, et il sera injuste, cruel voir monstrueux de ne pas leur adresser un petit mot.

Souvenez vous… toute la Gaulle était occupée par les romains, Jules César étend son empire de la Limagne et la Picardie… toute ? Et non ! Un petit village résiste toujours à l'envahisseur grâce à ses 3 jours d'ensoleillement et 300 jours de pluie annuels, ses températures les plus froides de France (même si c'est la faute de la station météo !! tout le monde le dit !) et ses 2 concerts annuels (ce qui n'est pas très attractif à première vue…) ! Je pense que le clan aurillacois aura reconnu le portrait que je dresse de la dite cité… Dans les rangs des irréductibles

Gaulois éclatés je me dois de citer et de remercier : Marius (8 ans comme tu dis…life goes on!), Rookin, le maître renard, mon clone officiel (ok, ok, je triche mais… j'ai le droit!), Scabby, son caleçon au petit matin, sa main gauche (master of scabs man!), Guillaume, dit rastacarpe ou encore chewy le brave conquérant de l'univers et combattant internationalement reconnu de la ligue pour la pèche au carpe sans leur faire trop de mal (tout de même), Mag' l'ambassadrice dont les soirées sont réputées pour le bon goût du maître de maison, Rodolphe (chercher la crevette!), Lucie punk connu jusqu'au Pérou (félicitations!), Anne la grhwsette, et Laurent dont l'excellent blog vent d'Australie est en consultation sur internet (vive les pastèques!).

Comment ne pas dire quelques mots sans mentionner ces potos n'hésitant pas à faire danser leurs stylos sur la lame du micro, montant au créneau contre la répression qui sévi dans les ghettos! Bien sur le possy de trash corporation se sera reconnu… Clermont hip-et hop will never die et l'école de fans vaincra! Donc merci aux frères de feuilles griffonnées et lyrics plus ou moins chiadées : Mr Rook'in Squat, Mr Lord Bob et bien entendu Mr MC Riusma tous connus jusqu'à Ibiza. A ces pouet armés de stylos, il faut ajouter les meilleurs, gardés soigneusement pour la fin, la team Clermontoise, dont on peut citer les représentants qui représentent fort, Seb, bad boys from Souvigny-allier-, qui clame haut et fort qu'inlassablement la voie des média nous renvoi l'image de vieux pontes immonde qui pondent des lois (mais vous avez complètement raison m'sieur l'agent!), Wawa, un mec qui a un avis tranché sur Goethe, Kant et autre Nietzche (!) et Maud (une ingénieur agronome, oui, oui monsieur !), Yoyo et le FC Vignoux (c'est pas gagné pour le jambon!) ainsi que Lucille, Naman, non… il faudrait plutôt dire the real in da move MC jean naman da mix undaground qui n'est pas une banane (ça c'est du guest star !), et Lucie, Pierrot (mais comment tu me parles!), celui qui a ouvert la voie à tous… sans oublier les bœufs, les discussions de point d'heure du mat… et Adeline avec qui je ne jouerai plus au baby-foot (marre des raclées!), Yannouschka, l'homme du Nord, du Gouda et des jolies filles, Jojo, l'homme le plus réchauffé de la planète (jamais sans mon shirt!), Olive, (celui qui eu acheté), Bob (put your hand up in the air!) et Stéphanie, Frankouze (t'as un beau répondeur mec!), Bébert et ses poules grillées, Mr Cul from Creuse, Mémé et Cédric, Olivier, Guitoune, Boris, Mimo et Juliette, Butch… Et tous ceux que j'ai oubliés dans cette liste…

SOMMAIRE

INTRODUCTION **11**

CHAPITRE A : PHOTOCHIMIE DE PESTICIDES EN PHASE AQUEUSE **15**

I. BIBLIOGRAPHIE 15

II. PHOTODÉGRADATION DE L'AZINPHOS-MÉTHYLE DANS L'EAU 43

II.1. Dégradation de l'azinphos-méthyle sous excitation directe dans l'eau *43*

II.2. Photodégradation de la 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-one dans l'eau *65*

II.3. Mécanisme de photodégradation de l'azinphos-méthyl *79*

II.4. Mécanisme de photodégradation de la benzotriazone *82*

III. PHOTODÉGRADATION DU CYANOPHOS DANS L'EAU 87

III.1. Propriétés spectroscopiques du cyanophos *87*

III.2. Photodégradation du cyanophos sous irradiation continue *88*

III.3. Spectroscopie laser nanoseconde du cyanophos *92*

III.4. Etude analytique *100*

III.5. Photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone *116*

III.6. Mécanisme de phototransformation du cyanophos *124*

IV. PHOTODÉGRADATION DES PESTICIDES ÉTUDIÉS À LA LUMIÈRE SOLAIRE 129

V. EVOLUTION DE L'INHIBITION DE L'ACÉTYLCHOLINESTÉRASE 131

V.1. Evolution du pourcentage d'enzyme inhibée *131*

V.2. Evolution de la constante d'inhibition k_i *134*

V.3. Discussion *135*

CHAPITRE B : PHOTOCHIMIE DE PESTICIDES SUR ARGILES **139**

I. BIBLIOGRAPHIE 139

II. CARACTÉRISATION DES ARGILES UTILISÉES 155

II.1. Analyses chimiques *155*

II.2. Caractérisation structurale *155*

II.3. Caractérisation morphologique *160*

III. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DISPARITION DE L'AZINPHOS-MÉTHYLE SUR ARGILES ET OXYDE DE FER 164

III.1. Propriétés spectroscopiques de l'azinphos-méthyle à la surface des argiles *164*

III.2. Photodégradation de l'AZM à la surface de la kaolinite *166*

III.3. Influence de la nature du support *173*

IV. PROPRIÉTÉS PHOTOINDUCTRICES DES ARGILES 175
IV.1. Analyse par RPE *176*
IV.2. Comparaison des vitesses de formation des radicaux hydroxyles *177*
IV.3. Formation des radicaux hydroxyles sur support sec *179*
V. IDENTIFICATIONS DES PHOTOPRODUITS FORMÉS 181
VI. CINÉTIQUE DE FORMATION DES PHOTOPRODUITS 187
VII. ETUDE DE LA PHOTODÉGRADATION DE L'AZINPHOS-MÉTHYLE SUR SOLS 190
VIII. DISCUSSION ET MÉCANISMES 192

CONCLUSION GÉNÉRALE 199

CHAPITRE C : MATÉRIELS ET METHODES 203

I. RÉACTIFS UTILISÉS 203
II. PRÉPARATION DES SOLUTIONS 204
III. DISPOSITIFS D'IRRADIATION 205
III.1. Irradiations en lumière monochromatique *205*
III.2. Irradiations en enceinte *206*
IV. TECHNIQUES D'ANALYSES 211
IV.1. Méthodes spectrométriques *211*
IV.2. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) *215*
V. MÉTHODES DE DOSAGES 216
V.1. Calcul de l'intensité du flux photonique *216*
V.2. Dosage du fer(II) en solution *217*
V.3. Dosage des radicaux hydroxyles par la Coumarine *218*
VI. PROTOCOLE D'IRRADIATION DU PESTICIDE DANS LES SOLIDES 220
VI.1. Protocoles utilisés pour les argiles *220*
VI.2. Protocoles utilisés pour les sols *222*
VI.3. Dosage de l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase *224*

ANNEXES 227

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 237

Introduction

INTRODUCTION

Les activités humaines engendrent une quantité très importante de polluants chimiques (colorants, intermédiaires de synthèse, produits phytosanitaires, médicaments…). Parmi ces composés, les pesticides constituent une des seules classes de xénobiotiques déversés "volontairement" dans le milieu naturel. Ceci engendre une pollution des différents compartiments de la biosphère (eau, sol et atmosphère) et peut induire des effets toxiques aigus sur les êtres vivants de la biomasse terrestre et aquatique. Ce caractère nocif a des implications sur l'environnement (bioaccumulation et mort des super-prédateurs, disparition d'espèces sensibles, diminution de la biodiversité, apparition d'espèces résistantes, déséquilibre des écosystèmes…) et sur l'homme (santé, pollution des ressources en eau potable et des eaux de surface, migration dans les légumes et fruits…).

Les polluants vont subir un certain nombre de transformations qui vont conduire à la formation de nouvelles molécules pouvant éventuellement être plus nocives que la molécule mère. Ainsi, dans les écosystèmes naturels, un pesticide peut se dégrader par des réactions chimiques abiotiques, des biodégradations et métabolisations liées au biota et des réactions de photodégradation. Ces dernières peuvent être liées à l'absorption de la lumière par le pesticide lui même, ou induites par des espèces réactives issues de groupements chromophores présents dans l'environnement. Ces processus de dégradation diffèrent radicalement d'un milieu à l'autre selon la composition et les conditions physico-chimiques.

Le travail présenté ici s'inscrit dans cette perspective environnementale. Il concerne l'étude de photodégradation de pesticides organophosphorés dans les eaux de surface ainsi que dans les argiles. Cette approche sera appuyée par une étude visant à comprendre et à identifier les processus photochimiques impliqués et les états transitoires formés au cours de la photodégradation du pesticide. Ces études permettent de mieux comprendre les relations structure réactivité liées à certaines parties chromophores des composés étudiés et ainsi de mieux comprendre le devenir des polluants dans le milieu naturel.

Dans un sol, la photodégradation d'un composé constitue une voie minoritaire de dégradation. Cependant, ces tests sont nécessaires à la mise sur le marché d'un pesticide ; de nombreuses études ont montré que ces processus ne devaient pas être négligés dans certaines

conditions et pour certaines molécules à la surface des sols. Etant donnée la structure complexe des sols, nous nous sommes intéressés au constituant majoritaire : la partie inorganique (les argiles). Ces milieux restent complexes et la photodégradation d'un composé dans ces milieux est souvent induite par des réactions aussi bien directes qu'indirectes.

Mon travail de thèse s'est déroulé en deux parties :

- l'étude de la transformation sous excitation directe de deux organophosphorés, l'azinphos-méthyle et le cyanophos en solution aqueuse. Nous nous sommes essentiellement intéressés au mécanisme de dégradation en utilisant des techniques de cinétique rapide (à l'échelle de la nanoseconde) pour identifier les intermédiaires formés et des techniques chromatographiques pour identifier les sous-produits stables (LC/MS). Dans le cas de l'azinphos-méthyle, l'étude du substrat représentant la partie chromophore était nécessaire pour établir le plus précisément possible le mécanisme de photodégradation.

- l'étude de la photodégradation de l'azinphos-méthyle à la surface de différentes argiles : kaolinite, bentonite, goethite. Nous nous sommes principalement intéressés à l'aspect cinétique (très peu abordé dans la littérature) et à l'influence de la nature de l'argile. Ces dernières pouvant induire des réactions photoinduites par l'absorption de photons. Nous nous sommes également intéressés à l'aspect analytique en identifiant, par la technique LC/MS, les photoproduits formés. Ce travail préliminaire est un début pour des études photochimiques futures au laboratoire à la surface des sols.

Photochimie de pesticides en phase aqueuse

CHAPITRE A : PHOTOCHIMIE DE PESTICIDES EN PHASE AQUEUSE

I. Bibliographie

I.1. Principales bases élémentaires de la photochimie

I.1.1. Le rayonnement solaire

La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant, à la surface de la terre, des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et 300 nm en hiver à plus de 800 nm [1]. Le spectre d'émission est donné ci-dessous :

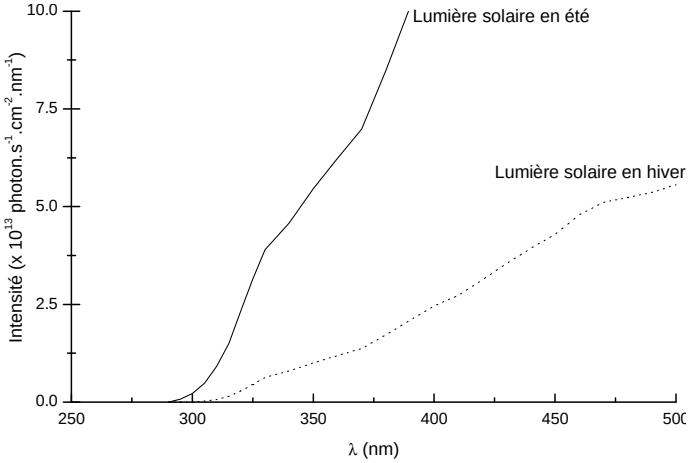


Figure A-1 : Spectre d'émission solaire à la surface de la terre.

La lumière peut être caractérisée par deux définitions complémentaires :

- une onde de vitesse c, de longueur d'onde λ, et de fréquence ν obéissant aux lois optiques (réflexion, réfraction, interférence, polarisation…).

- un flux de particules, les photons, se déplaçant linéairement [2]. Les photons possèdent une énergie propre E et une vitesse constante c.

Cette dualité onde-corpuscule de la lumière [3] peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

Avec E = énergie (J), h = constante de Planck = 6,6256 x 10^{-34} J.s, c = vitesse d'un photon (2,99 x 10^{8} m.s^{-1}), λ = longueur d'onde (nm), ν = fréquence (s^{-1}) et m = masse d'un photon.

I.1.2. Interaction lumière-matière : application à la photochimie en solution

La photochimie et la photophysique étudient les interactions entre les molécules et la lumière. Premièrement, la loi de Grotthuss-Draper, établit qu'une réaction photochimique ne peut avoir lieu que si la lumière est absorbée par une substance chimique. La rencontre de la lumière et d'un substrat s'accompagne de la réduction du flux photonique incident, noté I_o (Figure A-2). Cette diminution peut être expliquée par différents phénomènes de diffusion (notés I_D) et d'absorption (notés I_a). I_t représente l'intensité lumineuse transmise telle que : $I_o = I_a + I_D + I_t$.

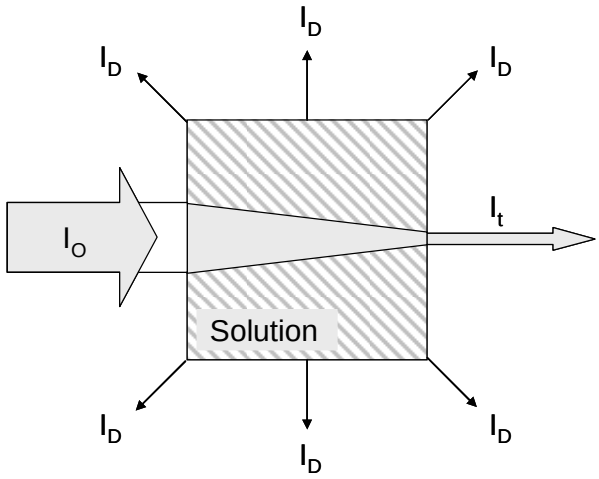


Figure A-2 : représentation schématique de l'interaction entre flux photonique et matière.

Par ailleurs, la loi de Stark-Einstein stipule que pour chaque photon absorbé par un système chimique, une seule molécule est impliquée dans un processus photochimique et/ou photophysique. Le nombre de molécules ayant absorbées la lumière est ainsi proportionnel à la lumière absorbée. Pour d'une solution irradiée par une lumière monochromatique, en négligeant les phénomènes de diffusion, l'absorbance (ou Densité Optique) est définie à une longueur d'onde donnée par la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A_\lambda = DO = -\log(\frac{I_t}{I_o}) = -\varepsilon c l$$

Avec A = absorbance, DO = densité optique, I_t = intensité lumineuse transmise en photons.cm^{-3}.s^{-1}, I_o = intensité lumineuse incidente en photons.cm^{-3}.s^{-1}, ε = coefficient molaire du composé en solution en mol^{-1}.L.cm^{-1}, c = concentration de la substance chimique en solution en mol.L^{-1}, l= trajet optique en cm.

En absence d'interactions ou de réactions chimiques, plusieurs espèces chimiques, i, présentes en solution conduisent à une absorbance totale égale à la somme des absorbances des différents composés : $A_{total} = \sum A_i$.

I.1.3. Orbitales moléculaires et états excités

Les orbitales moléculaires sont définies comme les zones "qu'occupent" avec une probabilité importante les électrons des différents atomes composant la molécule. Le diagramme moléculaire représente une succession de niveaux d'énergie (orbitales moléculaires liantes et antiliantes) qui ne peuvent contenir qu'au maximum deux électrons de spins opposés (principe de Pauli).

Une molécule organique, en l'absence de toute excitation, est dite dans son « état fondamental » qui est nécessairement dans un état singulet (S_0). Dans cet état d'équilibre, toutes les orbitales liantes et non-liantes (notées n, σ ou π) sont peuplées par des paires d'électron, les orbitales antiliantes (d'énergies élevées, notées σ^* ou π^*) étant vacantes. L'orbitale occupée de plus haute énergie est appelée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Elle est l'orbitale la plus éloignée du noyau et les forces d'attraction sont, par conséquent, les moins élevées. Ainsi, une quantité minimale d'énergie est nécessaire pour promouvoir ces électrons vers l'orbitale inoccupée de plus basse énergie appelée LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Une molécule exposée à une lumière incidente composée d'énergie exactement égale à sa transition HOMO-LUMO va absorber la lumière. L'absorption d'un photon va faire passer la molécule de l'état fondamental S_0 à un état excité (dits S_1, S_2, S_3…). Ceci va induire la promotion d'un électron d'orbitale liante (proche) à une orbitale antiliante (éloignée) (Figure A-3).

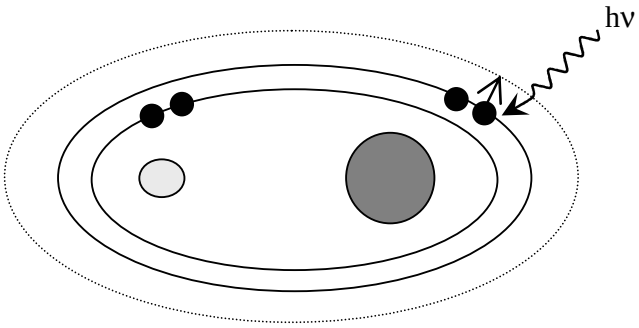


Figure A-3 : Schéma simplifié de l'absorption d'un photon par une molécule diatomique.

Ainsi, l'absorption d'un photon par une molécule dans le domaine UV-visible (de 250 à 700 nm) conduit à une nouvelle organisation électronique puisque le principe de Pauli ne limite plus les combinaisons possibles de spins [4]. Nous pouvons donc avoir des états à spins opposés (états singulets S) comme de états à spins parallèles (états triplets T).

L'efficacité d'absorption de la quantité de lumière par une molécule, caractérisée par son coefficient d'absorption molaire ε, dépend uniquement de sa structure moléculaire. En effet, l'absorption est fortement influencée par la présence de motifs moléculaires dits chromophores, arrangements spécifiques d'atomes absorbant les photons d'une longueur d'onde précise. A chaque longueur d'onde va correspondre une transition électronique d'un type donné (Figure A-4).

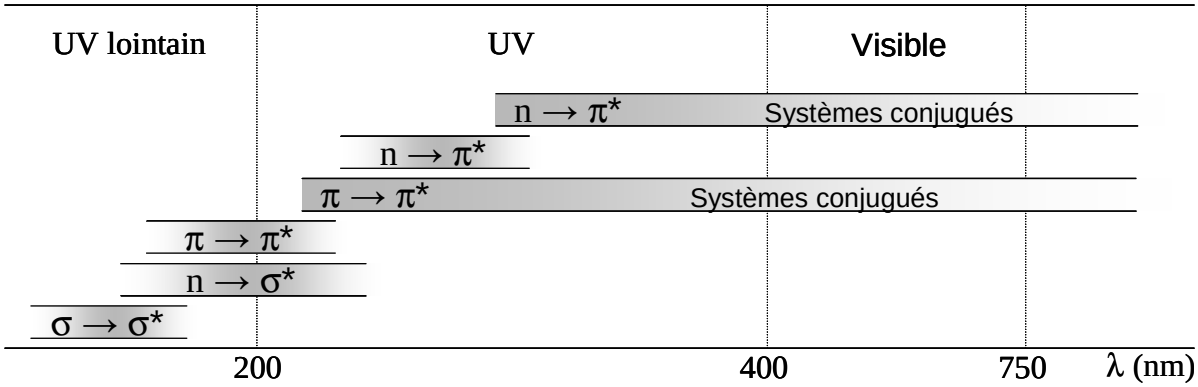


Figure A-4 : Différentes transitions électroniques.

I.1.4. Transitions radiatives et non radiatives

Après une excitation lumineuse, le retour à l'équilibre énergétique d'une molécule excitée peut se faire par dégradation de la molécule ou retour à l'état fondamental via l'émission de photons (fluorescence, $S_1 \rightarrow S_0$, ou phosphorescence, $T_1 \rightarrow S_0$) ou conversion interne d'énergie (IC). Etudier le comportement photochimique d'une molécule revient ainsi à étudier le comportement chimique et les différentes voies de désactivation de son état excité (diagramme de Jablonski).

Le passage de l'état singulet à l'état triplet se fait par transition inter-système (ISC) définie comme une transition non-radiative d'un état électronique singulet à un état électronique triplet [5].

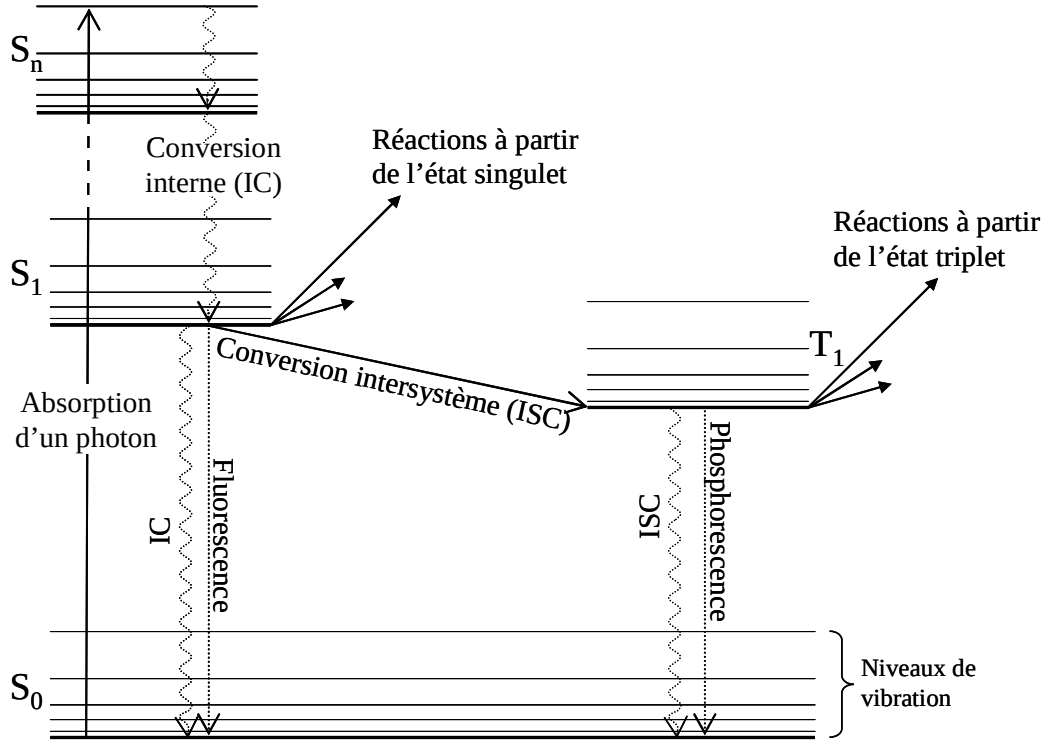


Figure A-5 : Diagramme de Jablonski, [6]

Les états singulet et triplet de plus basse énergie (S_1 et T_1) sont les plus importants pour la photochimie et la photophysique d'une grande majorité de molécules organiques [7]. En effet, la vitesse de disparition des états S_2, S_3, ... est beaucoup plus grande ($k > 10^{12}$ s^{-1}, [7]) que celle des états S_1 ($k = 10^4$ - 10^{12} s^{-1}, [7]) et T_1 ($k = 10^{-1}$ - 10^5 s^{-1}, [7]). Hormis des cas particuliers, ils n'auront pas le temps de conduire à des réactions photochimiques.

Pour caractériser l'efficacité de ces différents phénomènes, on définit le rendement quantique tel que :

$$\phi = \frac{\textbf{\textit{Nombre de molécules réagissant dans un processus donné}}}{\textbf{\textit{Nombre de photons absorbés}}}$$

Un rendement quantique est dit : de fluorescence ou phosphorescence dans le cas d'une émission, et de disparition dans le cas de la dégradation du composé. Pour l'ensemble des processus liés à la photochimie et/ou photophysique d'une molécule, nous avons : $\sum \phi_i = 1$, [4].

L'absorption d'une onde de longueur plus élevée ($\lambda > 700$nm), d'énergie plus faible, change les états de vibration et de rotation de l'état fondamental de la molécule absorbante [8].

I.1.5. Etude cinétique : rappel et calculs des grandeurs mises en jeu

Ces grandeurs sont énoncées dans le cas d'une irradiation monochromatique d'une solution pure d'un composé M :

- Le coefficient d'absorption molaire ε. Il indique la capacité de la molécule M à absorber la lumière soit : $A_\lambda = -\varepsilon [M] l$

Avec A_λ = absorbance à la longueur d'onde λ, ε = coefficient d'absorption molaire en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$, [M] en $mol.L^{-1}$, l = trajet optique en cm^{-1}.

- Le flux photonique I_o. Il correspond au nombre de photons arrivant sur la solution étudiée. Il dépend étroitement du dispositif d'irradiation utilisé (source lumineuse, absorption du réacteur d'irradiation). Il est déterminé par actinométrie, en utilisant un substrat dont on connaît exactement le comportement photochimique (ε, ϕ, produits de dégradation).

- Le rendement quantique de disparition ϕ_d. Il caractérise l'efficacité de la photodégradation de la molécule M soit : $$\phi_d = \frac{\Delta n_M}{I_a}$$

Avec Δn_M = nombre de molécules M disparues en un temps t, I_a = nombre de photons absorbés par M pendant le même temps.

On peut relier le rendement quantique à la vitesse de photodégradation du composé M et au flux photonique, I_a, absorbé par M. Ce dernier est relié à l'intensité incidente I_o par la loi de Lambert. Le rendement quantique s'écrit ainsi :

$$\phi_d = \frac{N \times d[M]/dt}{10^3 \times Ia} = \frac{N \times d[M]/dt}{10^3 \times I_o \times (1-10^{-A})}$$

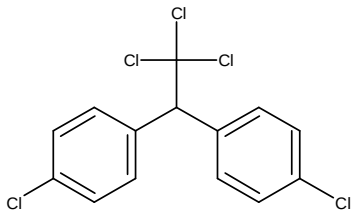
Avec d[M]/dt = variation de concentration en $mol.L^{-1}$ de M pendant le temps dt en s, I_a = intensité lumineuse en $photons.cm^{-2}.s^{-1}$, N = nombre d'Avogadro = 6,022 x 10^{23} mol^{-1}, I_o = flux de photons incident en $photons.cm^{-2}.s^{-1}$, A = absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

Ces grandeurs photochimiques représentent les principaux outils qui vont nous permettre d'élucider les mécanismes de la photodégradation d'un point de vue fondamental, et ainsi d'appréhender le devenir de molécules organiques, en particulier des pesticides, dans les eaux naturelles.

I.2. Les pesticides dans l'environnement

I.2.1. Généralités et chiffres

Le terme de pesticides définit des substances chimiques minérales, organiques, ou de synthèse, utilisées à vaste échelle contre les ravageurs des cultures, les animaux nuisibles et les agents vecteurs d'affections parasitaires ou microbiologiques de l'homme et des animaux [9]. Les débuts de l'ère des pesticides sont liés aux années 1930, avec le développement de la chimie organique de synthèse. En 1874, Zeidler synthétise le Dichloro-Diphényl Trichloréthane ou DDT, dont Muller en 1939 établit les propriétés insecticides. Le DDT est commercialisé dès 1943 et ouvre la voie à la famille des organochlorés.



Formule du DDT

Peu après, la seconde guerre mondiale génère, à travers les recherches engagées pour la mise au point d'armes chimiques, la famille des organophosphorés. Depuis 1945, cette famille est en développement considérable. Sa toxicité varie selon le principe actif utilisé et l'organisme contaminé. Leurs larges spectres d’action causent souvent de graves problèmes écotoxicologiques envers les organismes autochtones. De plus, les conditions environnementales peuvent mettre en jeu un certain nombre de réactions pouvant induire des produits de dégradation qui sont parfois plus toxiques que la molécule initiale.

Sur le marché mondial, la production annuelle de substances chimiques est passée d’un million de tonnes en 1930 à quatre cents millions de tonnes aujourd’hui pour un chiffre d'affaire global de 31,2 milliards de Dollars (Données UIPP, [10]). Cette hausse s'accompagne d'une augmentation de la croissance de la production agricole (Figure A-6). Cependant, les quantités de pesticides utilisées ont crû plus vite que les rendements. Les organophosphorés représentent les insecticides les plus exportés (40% du marché mondial en 1996) suivi des carbamates (20,4%), des pyrethroides (18,4%) et des organochlorés (6,1%) [11].

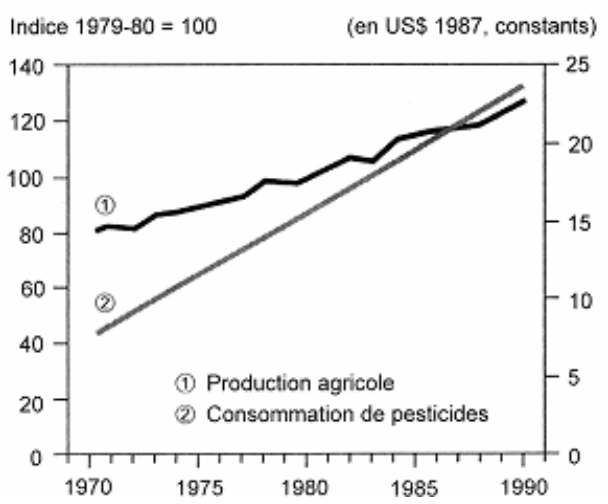


Figure A-6 : Variation comparée de la croissance de la production agricole et de la consommation de pesticides dans le monde entre 1970 et 1990 [12].

La France est le 1er consommateur européen de produits phytosanitaires et le 3ème consommateur mondial derrière les États-Unis et le Japon avec environ 76 000 tonnes de matières actives utilisées en France pour l'année 2004 (pour un chiffre d'affaire proche de 1,8 milliards d'Euros) (données Observatoire des Résidus de Pesticides, [13]).

I.2.2. Devenir environnemental d'un pesticide

Les pesticides sont une des seules familles de substances polluantes que l'on disperse volontairement dans les écosystèmes terrestres. Ils sont très souvent déversés dans les milieux naturels sous forme d'un mélange composée du principe actif, d'agents stabilisants, de solvants… Une fois appliqué à une culture, 85 à 90% de la quantité de pesticide n'affectera pas les organismes ciblés [14]. On conçoit aisément que cette quantité de pesticide va se répartir dans l'environnement et polluer les différents compartiments de la biosphère : l'air, l'eau et les sols (Figure A-7).

Les pesticides peuvent se retrouver dans l'air suite à des processus de volatilisation et d'évaporation ou dissous dans l'eau atmosphérique condensée à la surface d'aérosols présents dans la troposphère. La capacité d'un composé à se volatiliser est caractérisée par la constante de Henry (H) qui correspond au rapport à l'équilibre entre la concentration du composé en phase gaz et en phase liquide. Plus cette constante sera basse, moins le composé sera volatil. La pollution

des eaux atmosphériques peut engendrer le transport du polluant [15] et la contamination, après précipitation ou dépôt sec, de zones éloignées de la zone traitée. Cependant, la présence de pesticides dans toutes les phases atmosphériques est observée en concentrations variables dans le temps (avec parfois un caractère saisonnier, en lien avec les périodes d'application) et dans l'espace (selon la proximité des sources et les conditions météorologiques) [15-17].

Une fois le polluant déposé sur le sol, il pourra s'adsorber ou s'infiltrer. L'infiltration ou le lessivage d'une molécule vers les profondeurs pose des problèmes majeurs de contamination des eaux souterraines, des ressources en eau potable, et des sols. Cette mobilité d'un pesticide dans un sol est caractérisée par K_d, constante de distribution qui définit l'affinité d'un composé pour l'eau par rapport aux solides. Celle-ci dépend de la fraction en carbone organique du sol, portion des solides influençant majoritairement l'adsorption des composés organiques, et du coefficient de partage carbone organique-eau, K_{oc} (variant entre 0 et 1600), représentant l'affinité du composé pour le carbone organique (un K_d bas impliquera peu d'affinité entre le sol et la molécule qui se déplacera alors avec la phase liquide).

Le transport horizontal du polluant se fera par ruissellement. Celui-ci dépend du K_d de la molécule étudiée, de la nature des sols, de la topographie, de la végétation, et de la nature et quantité des précipitations. Dans les eaux de surface, les pics de concentration en pesticides sont ainsi fréquemment observés directement dans les heures qui suivent les épisodes pluvieux [18, 19].

Les composés rémanents, lipophiles et difficilement métabolisés par les organismes peuvent s'accumuler dans la faune des écosystèmes continentaux (bioaccumulation). Dans certains cas, la molécule va pouvoir passer les niveaux trophiques en s'accumulant de plus en plus dans les graisses des prédateurs (biomagnification). Il existe une relation directe entre ces phénomènes représentés par le coefficient de bioaccumulation BCF et le coefficient de partage Octanol-Eau K_{ow}, définissant la tendance d'un composé à se retrouver dans la phase lipide [20].

L'ensemble des processus de dispersion des pesticides dans les milieux naturels sont à l'origine des quantités de pesticides détectées dans l'atmosphère [21-24], les eaux souterraines [25-29], les eaux de surface [11, 29, 30] et les sols [11, 31]. En France, 65% des eaux de surface et 85% des eaux souterraines sont contaminées par des produits phytosanitaires [18]. Il est important de noter que toutes les molécules ne sont pas recherchées et que la formation de

produits de dégradation des pesticides n'est pas toujours prise en compte. Ces produits peuvent être plus nocifs et rémanents que la molécule initiale [6]. Il est donc indispensable de connaître et d'appréhender le devenir environnemental d'un pesticide.

En effet, dans chaque compartiment de la biosphère, le produit phytosanitaire est susceptible de subir un nombre variable de processus chimiques (photodégradation, réactions d'oxydoréduction, hydrolyse, etc..) et de dégradations par le *biota* (biodégradation, incorporation dans le métabolisme). Il peut également se concentrer dans les sols, sédiments et matières en suspension, MES (par adsorption), et dans les eaux souterraines. Ces différents processus sont résumés sur la Figure A-7.

Dans le milieu aquatique, la dégradation du pesticide dépend de sa dispersion entre les différentes phases (eau, sédiments, MES), de la nature du pesticide, de la physico-chimie de l'eau (composition chimique, pH, teneur en MES, température) et de la nature des organismes aquatiques (faune, flore, microorganismes). Les mécanismes de dépollution prédominants pour des composés stables (hydrolyse faible ou nulle) dans le milieu naturel sont les biodégradations et les photodégradations. Ces deux processus se basent sur des sources inépuisables de « réactants » : les microorganismes et la lumière solaire. La vitesse de disparition globale d'un pesticide dans un compartiment est égale aux différentes vitesses de dégradation des différentes réactions.

Dans le cas des eaux de surface, la photochimie peut jouer un rôle essentiel dans la dégradation des produits phytosanitaires présents.

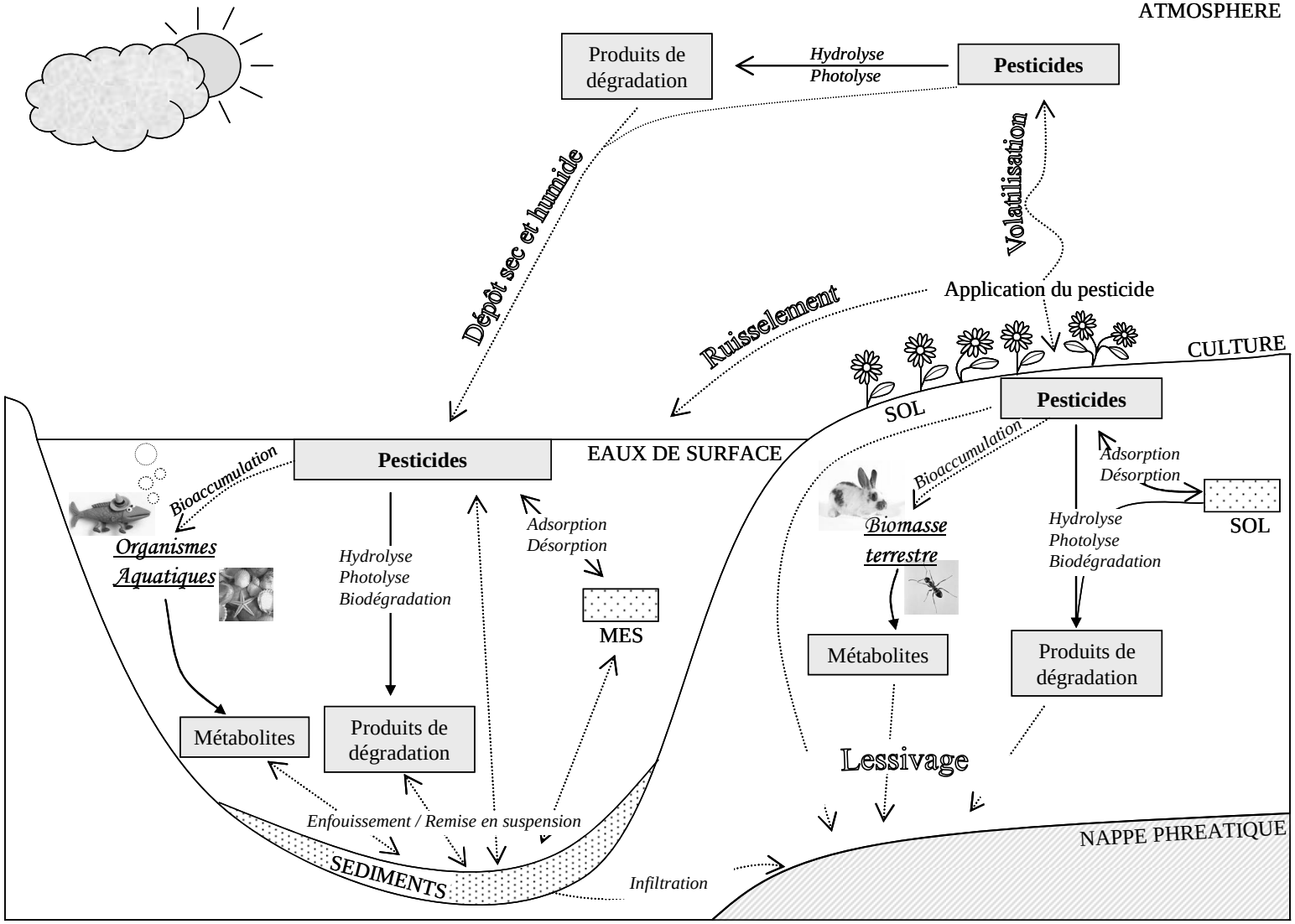
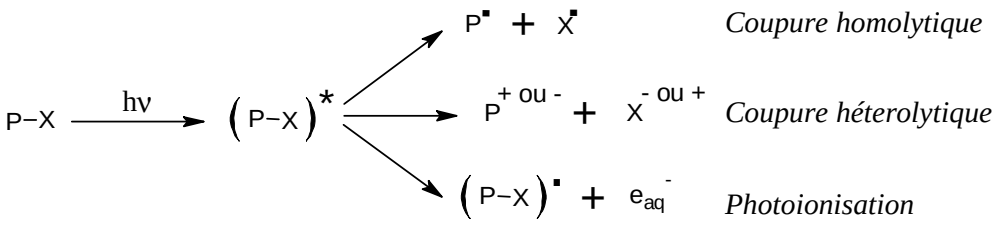


Figure A-7 : Devenir et répartition des pesticides dans l'environnement. MES = Matières en suspension.

I.2.3. Photochimie des pesticides dans les eaux naturelles

La photodégradation est une voie importante de dégradation dans le devenir des pesticides présents dans les eaux aquatiques continentales. De très nombreuses études, réalisées sur leurs comportements dans l'eau sous excitation directe [3, 32-35], ont permis de mieux comprendre ces processus qui participent amplement à la dépollution naturelle des eaux.

En effet, l'eau, milieu polaire et ionisant, joue souvent un rôle important dans l'orientation et la spécificité des réactions étudiées. Dans le cas où le polluant absorbe dans le domaine UV visible, les réactions suivantes peuvent se produire [32] :



Où PX* représente l'état excité du polluant et X un des substituants de la molécule. L'état excité de la molécule peut également réagir avec une molécule présente dans le milieu (l'eau est ici un substrat privilégié).

Nous pouvons caractériser, grâce aux différentes grandeurs énoncées en I.1.5, le comportement photochimique de la substance chimique dans l'eau (absorption de la lumière, efficacité de la phototransformation). Dans les eaux de surface, l'absorption directe de la lumière par une molécule est limitée par quatre paramètres indépendants de ses caractéristiques photochimiques ([36] et références associées) :

- *Le pH* de l'eau : la variation du pH peut induire des déplacements des maximums du spectre d'absorption des solutions et/ou un important effet sur les réactions d'hydrolyse. Dans le cas d'une eau de rivière classique, il est compris entre 6,5 et 8,5 [37].
- *La pénétration de la lumière dans l'eau* : à un mètre de profondeur, l'absorbance moyenne sur différents ruisseaux des États-Unis, est de 4 à la longueur d'onde 500 nm et de 12 à 300 nm. Dans l'eau de mer, l'absorbance est de 1 à une profondeur respectivement de 5 m pour les UVB (290 – 320 nm) et 20 m pour la lumière verte (≈ 550 – 650 nm). Elle est fortement liée à la composition de l'eau.

- *Le spectre solaire* (Figure A-1).
- *La solubilité* du composé dans l'eau.

Dans les eaux naturelles, un deuxième phénomène photochimique doit être considéré : la photodégradation indirecte. Une molécule photoinductrice, présente dans le milieu, peut absorber l'énergie d'un photon et conduire à la production de radicaux ou d'espèces très réactives ($OH^{\bullet}$, $OH_2^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$, $CO_3^{\bullet-}$, $ROO^{\bullet}$, électrons solvatés …), ou un transfert de l'énergie directement du photoinducteur vers une molécule organique.

Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la phototransformation sous excitation directe d'une classe bien précise de pesticides : les organophosphorés.

I.3. Pollution et devenir des organophosphorés dans les milieux naturels

I.3.1. Généralités

Les pesticides organophosphorés (OP) ont été synthétisés pour la première fois par Gerhard Schrader, chimiste allemand, dans les années 1930-1950. Les recherches sur la création de nouveaux produits connaissent un essor pendant la 2ème guerre mondiale, dû à leurs usages comme armes chimiques par les militaires allemands (tabun, sarin, soman). Après la guerre, cette famille de molécules est réutilisée par l'industrie agro-alimentaire à des fins phytosanitaires dans les cultures. Un grand nombre de ces molécules a été synthétisé par G. Schrader dans les années 1940-1960 (parathion-méthyle, azinphos-méthyle, coumaphos, trichloron, etc.). Les organophosphorés sont classés en 4 catégories [38] : les phosphates, les phosphorothiolates, les phosphorothionates et les phosphorodithioates (Figure A-8), répartis en fonction du nombre et de la place des atomes de soufre autour du phosphore. La forme P=O d'un phosphorothioate ou d'un phosphorodithioate est définie comme sa forme oxon, terme souvent incorporé dans son nom usuel (exemple : l'azinphos-méthyle et sa forme P=O l'azinphos-méthyle oxon).

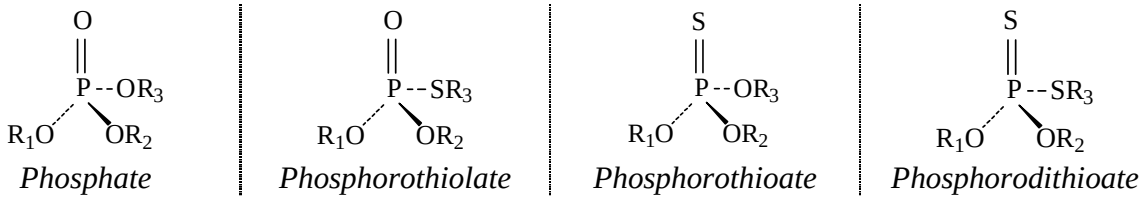


Figure A-8 : classification des composés organophosphorés, [38].

Depuis lors, plus de cent composés ont été synthétisés et commercialisés comme pesticides systémiques et non systémiques pour les plantes et les sols utilisés par fumigation ou contact direct [3]. En quelques années, ils ont pris la place des pesticides organochlorés interdits du fait de leur grande rémanence dans l'environnement et de leur bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire [39, 40]. Cependant, leur activité sur un large spectre de métabolismes pose des problèmes d'intoxication des organismes non-ciblés par leur application.

I.3.2. Mécanisme d'action

Les organophosphorés exercent leur activité pesticide par l'inhibition des enzymes estérases, en particulier de l'acétylcholinestérase ou AChE, enzyme essentielle à la transmission de l'influx nerveux chez les insectes et les mammifères [3]. L'AChE est présente au niveau des synapses cholinergiques. Elle catalyse l'hydrolyse de l'acétylcholine, neurotransmetteur chargé du transfert du potentiel d'action au delà des synapses. Il en existe de nombreuses formes réparties en deux groupes [9] :

- *Les AChE spécifiques* présentes dans le système nerveux central de nombreux organismes (notamment des vertébrés), spécifiques de l'acétylcholine.
- *Les Ali-estérases ou cholinestérases non spécifiques*, hydrolases ubiquistes se rencontrant dans les différents tissus et dans les globules rouges (cholinestérases globulaires).

Les propriétés chimiques des OP permettent la formation de complexes enzymes-OP stables, appelés complexes de Michaelis (Réaction 1 sur la Figure A-9). Ces complexes peuvent réagir avec l'enzyme par phosphorylation du site actif (Réaction 2). Cette structure peut évoluer [41] en perdant un groupement alkyle terminal pour conduire à la formation d'un anion (Réaction 4). L'enzyme peut également se réactiver (Réaction 3) à une vitesse dépendant de la nature l'OP, du pH et des agents nucléophiles présents. C'est notamment le cas lors de la réaction de la structure phosphorylée avec des oximes.

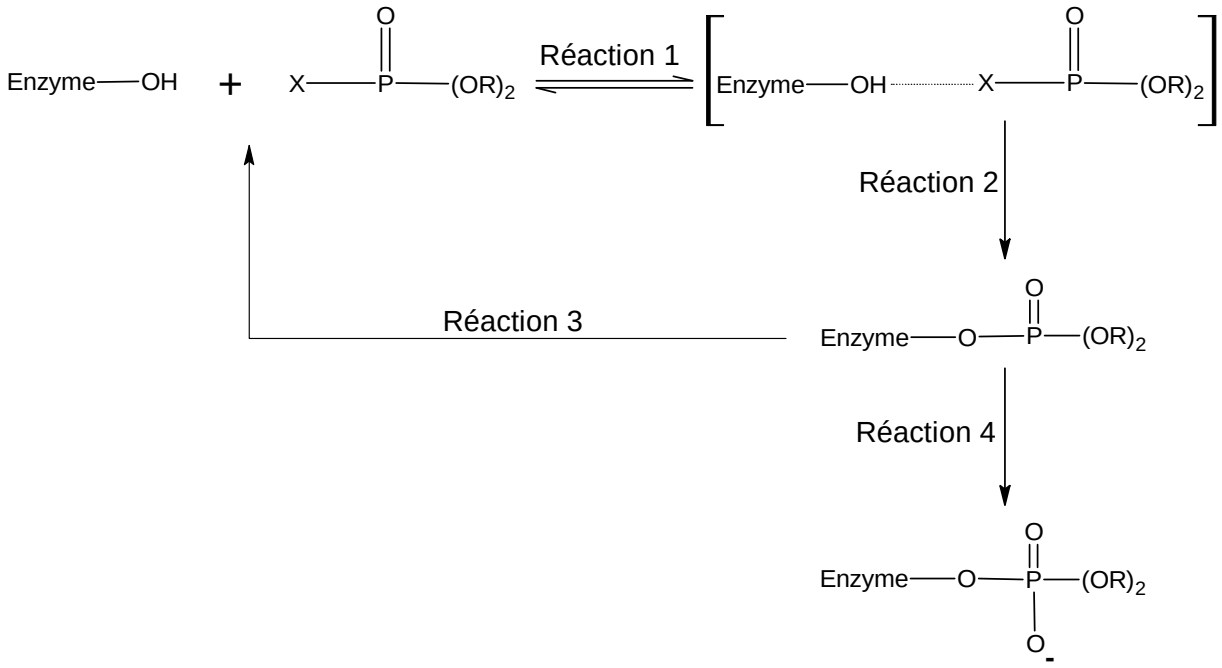


Figure A-9 : Inhibition d'une estérase par un composé organophosphoré, [41].

L'AChE constitue un biomarqueur sensible. Différentes méthodes de détection des OP ont ainsi été mises au point, leur sensibilité dépend du type d'AChE, de la méthode de détection et de la nature de l'OP. Pour le methamidophos, des concentrations de l'ordre de 1 ppb peuvent être détectées [42] à l'aide d'AChE extraite de drosophiles génétiquement modifiées.

Il y a une relation forte entre la structure d'un OP et son caractère inhibiteur d'un type de cholinestérase [43, 44]. Un effet synergique (jusqu'à 10 fois) a également été observé lors de la mise en contact de mélange d'organophosphorés avec les tissus de plusieurs organismes marins [45]. L'inhibition de l'AChE peut s'avérer être un moyen efficace pour évaluer la toxicité de pesticides organophosphorés. Une forme oxon (P=O) possède un potentiel phosphorylant bien plus important qu'une forme P=S [3]. Ainsi, pour être actifs, les organophosphorés contenant un groupement thiophosphoryle (P=S) doivent être oxydés en leur forme oxon (P=O) puisqu'il a été démontré [46] que le groupement phosphoryle confère la majeure partie de sa toxicité à un pesticide OP.

I.3.3. Toxicité et effets sur le biota

Cet effet anticholinestérasique peut engendrer des effets létaux sur des organismes non ciblés par l'utilisation des pesticides. Ainsi des DL_{50}, doses engendrant la mort de 50% des organismes testés, déterminées pour les rats, vont de 10 mg/kg à 3000 mg/kg selon la nature de l'OP [41]. La toxicité va donc dépendre de la nature de l'organophosphoré et de l'organisme intoxiqué. En effet, dans le milieu aquatique, sur une gamme plus restreinte d'OP, des doses de 0,13 à 8,2 mg/L suffisent à tuer 50% de la population de carpes testée (TLM, voir Tableau A-1) ; ces organismes semblent donc beaucoup plus sensibles aux OP que les rats.

L'inhibition des AChE après l'exposition d'un humain ou d'un animal à un composé OP [41, 47] peut engendrer un certain nombre d'effets toxiques :

- *effets cholinergiques* (accumulation d'acétylcholine au niveau des synapses) : ceux-ci interviennent dans les minutes ou les heures suivant l'intoxication. Les symptômes sont divers, allant de la diminution des AChE sanguines, nausées et faiblesses musculaires à la paralysie de l'appareil respiratoire. Des effets neurologiques à longs termes peuvent apparaître dans le cas d'intoxications aigues.

- *problèmes neurologiques à effets retards* : ceux-ci interviennent après la phosphorylation par un OP d'une protéine cérébrale spécifique : l'enzyme NTE ("*Neuropathy Target Esteras*e") [48]. L'enzyme peut ensuite subir une réaction irréversible de perte d'un groupement terminal (type Réaction 4 sur la Figure A-9). Les effets suivant une phosphorylation des NTE ne sont jamais observés après une exposition unique à un OP ; il faut, au minimum, 70% (probablement 80-90%) de NTE inhibées dans le cerveau et la moelle épinière pour qu'il y ait un effet observable [48]. Ces effets sont le plus fréquemment des lésions neurologiques au sein du système nerveux périphérique et central et des dégénérations des axones [47].

- *autres effets* : des effets tératogènes [49] et des effets de dépression du système immunitaire. Très peu d'effets mutagènes et cancérigènes ont été observés après des intoxications dues aux OP.

Ces problèmes de toxicité envers les organismes non-ciblés vont être accentués par la capacité de ces polluants à se repartir, persister et contaminer différents compartiments de la biosphère.

I.3.4. Devenir dans l'environnement

I.3.4.a. Stabilité et transport dans l'environnement

Le Tableau A-1 rassemble les différents paramètres régissant le devenir de certains OP dans l'environnement. D'après ces exemples, on peut voir que les propriétés de dispersion dans l'environnement (caractérisées ici par K_{oc}, log K_{ow}, H) diffèrent selon le motif moléculaire. Les valeurs de log K_{ow} sont assez basses et comprises entre 2,75 et 4,84, avec des coefficients de bioconcentration BCF compris entre 29 et 2480, dans les pesticides pris pour exemple (des tests de bioconcentration précédents la mise sur le marché sont obligatoires si $K_{ow} > 3$). A titre de comparaison le log K_{ow} du DDT est de 6 avec BCF = 18700. Ces composés ont donc nettement moins de probabilité d'être bioconcentrés.

L'hydrolyse de la plupart de OP cités est lente (19 à 86 jours). Le solvant utilisé et la température sont deux facteurs pouvant facilement accélérer ces réactions. On note ici l'importance de travailler dans l'eau à des températures raisonnables. Les temps de demi-vie lors de l'hydrolyse des OP sont nettement supérieurs aux temps enregistrés lors des dégradations photochimiques.

Différentes biodégradations ont été observées par les bactéries du milieu naturel [50]. Cette voie de dégradation est essentielle dans les profondeurs des sols et dans les zones plus ou moins aphotiques. Un certain nombre d'études s'emploi à décrire les mécanismes de biodégradation des OP par les bactéries et/ou les champignons [51-53].

Ainsi, les organophosphorés sont souvent considérés comme se dégradant vite dans l'environnement avec un caractère lipophile peu marqué. Cependant, la dégradation de 19 pesticides OP [54] dans l'eau de rivière conduit à des temps de demi-vie variant entre 7h et 85 jours à pH=7,3, à l'obscurité. Sous irradiation solaire, ces valeurs représentent de quelques heures à 43 jours (Tableau A-1). Ces temps de demi-vie sont considérablement raccourcis (d'un facteur 2 à 10) sous irradiation solaire. Ainsi, *dans la majorité des cas, la photodégradation s'impose comme la voie de dégradation la plus importante dans les eaux de surface*. Les vitesses sont en règle générale nettement plus élevées que l'hydrolyse (Tableau A-1). Le rendement quantique de disparition varie de $4x10^{-4}$ à $9x10^{-2}$ selon la molécule étudiée.

Une étude spécifique à chaque motif est donc nécessaire pour appréhender les produits provenant de la dégradation d'un pesticide dans l'eau.

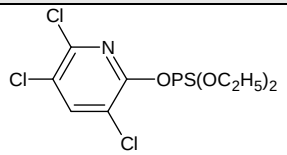
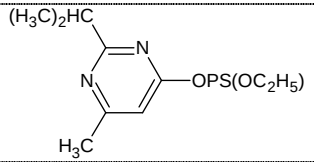
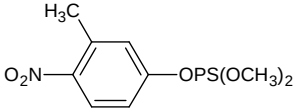
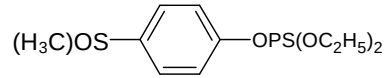
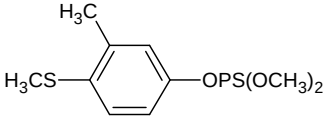
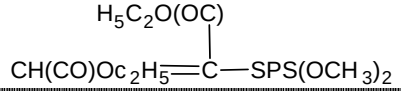
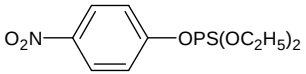
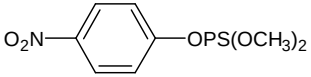
Nom	Structure	K_{oc} (1)	$LogK_{ow}$ (1) *(BCF)*	H (1)	$t_{1/2}$ éthanol (2)	$t_{1/2}$ obscurité (3)	$t_{1/2}$ hν (3)	ε_{254nm} (4)	Φ_{254nm} (4)	TLM carpe (5)
Chlorpyrifos		9360	4,7 *(2480)*	$7x10^{-1}$	-	-	-	650	0,016	0,13
Diazinion		2810	3,3 *(463)*	$6x10^{-2}$	1,5	80	43	3890	0,082	3,2
Fenitrothion		1380	3,43 *(171)*	$9x10^{-2}$	0,5	31	4	4660	0,009	8,2
Fensulfothion		390	2,23 *(29)*	$1x10^{-3}$	-	-	-	1736	0,049	-
Fenthion		1330	4,84 (163)	$5x10^{-2}$	-	42	2	10260	0,092	3,3
Malathion		930	2,75 *(98)*	$5x10^{-4}$	0,3	19	8	-	-	23
Parathion		2930	3,83 *(490)*	$3x10^{-2}$	1,8	86	8	-	-	4,5
Parathion-méthyle		775	3 *(76)*	$8x10^{-3}$	0,3	23	11	4580	0,0004	7,5

Tableau A-1 : Récapitulatif de différentes données régissant la distribution et la rémanence de pesticides organophosphorés

(1) H, constante de Henry en $Pa^{-1}.m^3.mol^{-1}$. logKow donné à 20°C, K_{oc} donné à pH=7, données CAS Scifinder Scholar.

(2) $t_{1/2}$ en jours, solution dans de l'éthanol à l'obscurité, θ = 70°, tamponnée pH=6, [59].

(3) $t_{1/2}$ en jours, eau de rivière filtrée (0,7µm), θ = 22°C, pH=7,3, $t_{1/2}$ hν / $t_{1/2}$ obscurité respectivement avec/sans lumière solaire, [54]

(4) Valeurs à 254nm, ε exprimés en $M^{-1}.cm^{-1}$, solution dans de l'eau Ultra-Pure, [60].

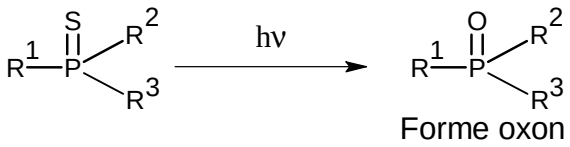
(5) TLM en mg/L, concentrations causant la mort de 50% de la population de carpe en 48h, [41].

I.3.4.b. Principales réactions photochimiques des organophosphorés

Comme montré ci-dessus, la photodégradation peut représenter un processus important dans le devenir des pesticides organophosphorés présents dans les eaux naturelles. Un certain nombre de réactions sont rencontrées fréquemment dans la photodégradation des OP. Ces dernières sont tirées de travaux répertoriés par différentes revues [3, 32, 38] et appuyées par plusieurs publications concernant la photochimie de pesticides organophosphorés [55-58].

Oxydations de la liaison P=S en P=O

Les photodégradations sous excitation directe les plus souvent rencontrées en phase aqueuse sont des photooxydations de la liaison P=S.

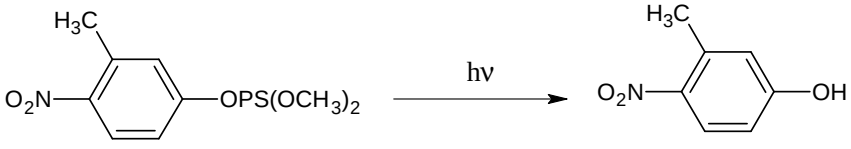


Ce type de réaction est rencontré, notamment, pour des irradiations en solution aqueuse dans l'eau ou dans certains solvants pour des pesticides organophosphorés de structures aussi différentes que le malathion, le diazinion, le chlorpyriphos, le fenitrothion et le parathion ([3, 32, 38], Tableau A-1).

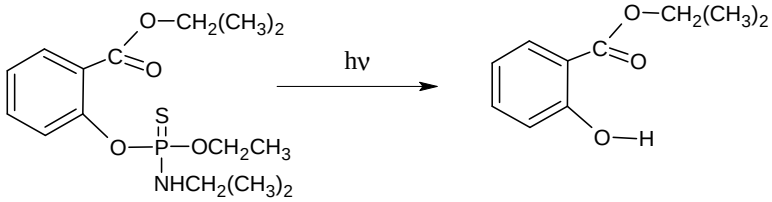
En règle générale, une grande majorité des organophosphorés se photooxyde en partie en leur forme oxon. Ces molécules sont le plus souvent très toxiques car elles possèdent une structure propice à inhiber fortement l'AChE des différents organismes contaminés.

Perte du groupement thiophosphate

La rupture de la liaison entre le motif moléculaire particulier à chaque OP et le groupement phosphate ou thiophosphate est souvent observée. En effet, la formation de groupements thiophosphates a été observée lors de l'irradiation de films fins de différents pesticides organophosphorés. L'apparition de ces petites molécules démontre bien la présence de ce type de réaction. Elle a été mise en évidence, par exemple, lors de la phototransformation du fenitrothion dans de l'eau de rivière [3], et de l'isophenfos dans l'eau distillée [58] :



Fenitrothion

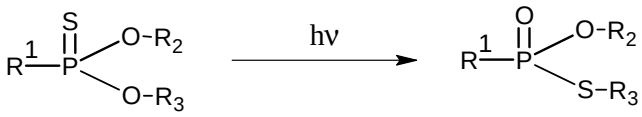


Isophenfos

Ce type de réaction se déroule au cours de l'irradiation dans différentes conditions (flux actinique, solvant utilisé…) pour un grand nombre de molécules (ex : parathion, chlorpyriphos, diazinion…).

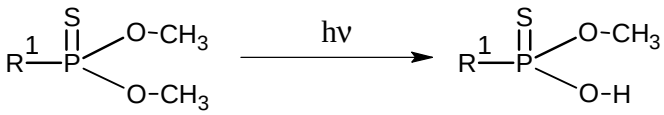
Isomérisations thiono-thiolo

L'isomérisation photochimique des molécules d'organophosphorés par réarrangement thiono-thiolo est largement reportée dans la littérature. Dans ce cas, le phosphore doit être lié à un atome de soufre et à un atome d'oxygène, la réaction se résume ainsi à :



Deméthylation du groupement phosphate ou thiophosphate

Au cours de la photolyse, on observe également la rupture de la liaison ester du groupement phosphate, telle que :



Cette réaction semble être favorisée par des chaînes alkyles terminales méthyles ou éthyles (dans les cas du fenitrothion, du diazinion, du profenofos….[3, 32, 58]).

Nous allons détailler plus particulièrement les études déjà menées sur la dégradation des deux pesticides étudiés dans le cadre de cette thèse : l'azinphos-méthyle et le cyanophos.

I.4. Dégradation de l'azinphos-méthyle et du cyanophos

I.4.1. Propriétés physico-chimiques

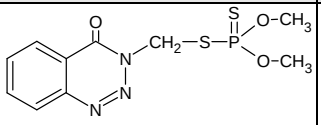
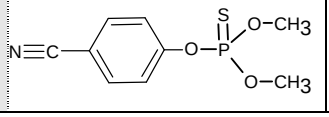
Nom	Structure	M g/mol	S *mg/L*	texture	K_{oc}	log K_{ow} *(BCF)*	H	DL_{50}
Azinphos-méthyle		317,3	33	Poudre blanche	576	2,96 *(50)*	$5,7x10^{-6}$	9
Cyanophos		243,2	46	Liquide incolore	714	2,71 *(76)*	$5,5x10^{-6}$	600

Tableau A-2 :Propriétés physico-chimiques des pesticides et molécules étudiés, H, constante de Henry en $Pa^{-1}.m^3.mol^{-1}$. logKow donné à 20°C, K_{oc} donné à pH = 7, données CAS Scifinder Scholar. DL 50 calculée pour des rats en mg/kg, [61].

Par comparaison (Tableau A-2) aux autres organophosphorés (Tableau A-1), le cyanophos et l'azinphos-méthyle ont une capacité d'adsorption modérée (K_{oc}), de faibles capacités de bioconcentration (K_{ow} et BCF faible) et une constante de Henry faible. Ils sont donc peu volatils. Ces deux composés auront une probabilité importante de se retrouver dans les eaux de surface par ruissellement. Il est ainsi essentiel d'appréhender leur devenir et la nature de leurs produits de dégradation.

I.4.2. L'azinphos-méthyle

L'azinphos-méthyle ou AZM (O,O-dimethyl S-[(4-oxo-12,3-benzotriazin-3(4H)-yl)methyl] phosphorodothioate) est un organophosphoré de type phosphorodithioate aromatique. Il est utilisé comme insecticide et acaricide non-systémique dans de nombreuses mixtures commerciales (Guhion, Gusathion et Vitaphos).

L'AZM pose un réel problème de persistance dans l'environnement. Il a été détecté dans les eaux de surface continentales [29], les eaux souterraines [25] et dans l'atmosphère [21, 62]. Ce composé est également retrouvé dans certains jus de pomme [63]. Une fois déversé dans des eaux stagnantes, il va se répartir et persister dans les différentes phases telles que l'eau, les sédiments, la faune et les macrophytes [64]. Cependant, l'eau semble être un compartiment privilégié pour sa persistance [64, 65]. De nombreux cas de toxicité de l'AZM par inhibition de l'enzyme AChE

sont reportés dans la littérature [65-67]. Une étude menée sur l'évolution du caractère inhibiteur de l'AZM en fonction du temps d'irradiation, sous lampe Xénon 125 W, montre une augmentation de l'inhibition de l'activité de l'AChE de 30% entre 0 et 30 minutes d'irradiation [55]. Cette effet est principalement attribué à la formation d'ester phosphate.

Différents travaux ont déjà été effectués sur les conditions de stabilité et sur les mécanismes d'hydrolyse de l'AZM. En l'absence de lumière, à des températures inférieures à 37°C, ce composé est stable. Sa dégradation augmente néanmoins sensiblement avec l'élévation de la température [68, 69]. En absence de lumière, les temps de demi-vie de l'AZM varient de 124 à 267 jours (valeurs variant selon l'humidité relative) à 0°C et de 25 à 71 jours à 40°C [70]. De plus, pour des pH inférieurs à 9, l'hydrolyse est un processus largement minoritaire dans la dégradation de l'AZM en solution aqueuse [68].

Peu d'études reliées à la métabolisation de l'azinphos-méthyle par des organismes vivants (bactéries, règne animal et végétal). Certains cas de biodégradation de l'AZM par des bactéries isolées du sol ont été reportés [51, 71]. De nombreux métabolites ont été identifiés par LC-MS tels la benzotriazone, les acides salicylique et anthranilique, et différentes formes 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one. Des expériences réalisées [72] sur des foies de rats montrent la présence d'enzymes hépatiques (la glutathionne et différentes oxydases) catalysant la dégradation de l'AZM. Les photoproduits identifiés par LC/MS sont l'analogue oxygéné de l'AZM, le azinphos-oxon, la S-Méthyle S-[(4-oxo-3H-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-methyl] Dithiophophate, et l'hydroxymethyl-benzotriazone. Dans un système hydroponique, le temps de demi-vie de l'AZM passe de 10,8 jours à 3,4 jours en présence du macrophyte *medicago sativa* sp. [73]. La croissance des plantes est cependant ralentie par la présence du pesticide.

La photodégradation de l'azinphos-méthyle est un processus important dans la dégradation dans l'environnement. Plusieurs études ont été menées pour analyser le mécanisme de sa photodégradation. Crosby [35], puis Abdou *et al.* [74] suggèrent un effet important du solvant sur le mécanisme de phototransformation de l'AZM en s'appuyant sur des irradiations réalisées dans l'hexane, le méthanol et le chloroforme. En effet, le pesticide semble capter un $H^{\bullet}$ [75] ou un groupement $R^{\bullet}$ du solvant lors de son irradiation sous UV (Figure A-10).

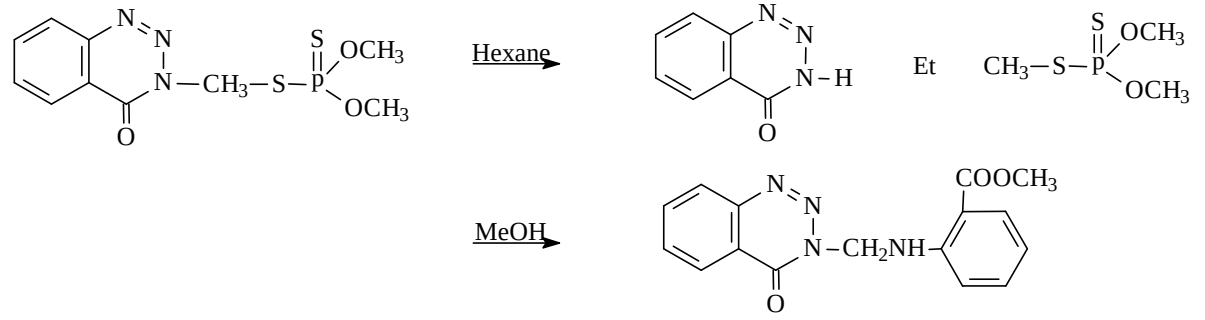


Figure A-10 : Photodégradation de l'AZM dans l'hexane et le méthanol [75].

Liang et Lichtenstein [68] ont réalisé des irradiations à 254 nm de solution d'AZM. Les photoproduits identifiés (par comparaison aux standards commerciaux en GC-MS) sont la benzotriazone, le N-méthyle benzotriazone, l'acide anthranilique et la N-méthyle benzotriazone sulfide et disulfide.

D'autres études, ont permis de montrer la disparition totale du produit après 3h d'irradiation à 254 nm. Des trialkyles phosphorothioates esters ont également été mis en évidence lors de l'irradiation sous UV de solutions d'azinphos-méthyle [76]. Les données de la Communauté des Etats Européens (CEE) concernant les pesticides sont les seules à mentionner le rendement quantique de disparition de l'AZM à 313nm, évalué à 2×10^{-4}.

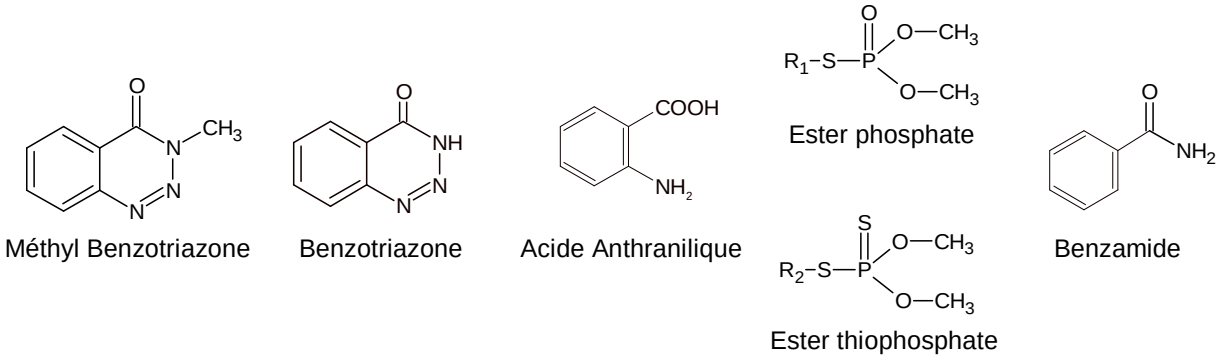


Figure A-11 : Structures de certains produits formés.

Une étude récente [55] a démontré que l'irradiation de l'AZM dans des solution à 0,5% d'éthanol, sous lampe Xénon 125 W conduit à sa dégradation totale en 15 minutes. La formation de benzotriazone, méthyle benzotriazone, de benzamide et de deux esters phosphate et thiophosphate est montrée par GC/MS.

L'effet de différents types de sols et surfaces foliaires (feuilles de maïs et de haricot) sur la photodégradation de l'AZM est reporté [68]. En l'absence de lumière, aucune dégradation n'est observée dans les différents types de sols. Cependant, on observe une différence significative de taux de photodégradation selon le type et l'humidité du sol. Les mêmes photoproduits sont observés sur tous les substrats étudiés.

La photodégradation d'une solution d'azinphos-éthyle à 1% de chloroforme conduit à la formation de photoproduits tels que : la benzotriazone, le N-methyl-benzotriazone, l'analogue oxygéné de l'azinphos-éthyle et l'acide méthyl-anthranilique [74]. Le mécanisme proposé met également en jeu l'abstraction d'un H· du solvant. L'irradiation de l'azinphos-éthyle dans le méthanol conduit également à la formation du N-méthyl-anthranilate. Les mécanismes de formation proposés dans ce travail ne sont toutefois pas validés expérimentalement.

Très peu d'études portent sur le comportement de l'AZM dans l'eau pure. Les réactions photochimiques d'un tel composé semblent dépendre de façon importante du solvant [75]. De plus, le mécanisme réactionnel amenant à la formation des photoproduits reste non élucidé à ce jour.

La Benzotriazone (BZT) est la partie chromophore de l'azinphos-méthyle. Son comportement photochimique est une aide précieuse pour l'établissement du mécanisme de photodégradation sur celui de l'AZM. L'utilisation de ce composé est également très importante dans le domaine industriel. Il est intermédiaire pour la synthèse de produits chimiques tels que les pesticides et les produits pharmaceutiques.

Par un processus de tautomérie, ce produit existe sous les formes suivantes :

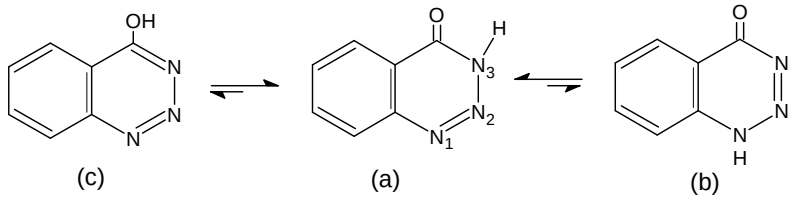


Figure A-12 : Equilibre tautomérique de BZT, [77]

Certains auteurs se sont intéressés à l'étude de l'équilibre tautomérique de BZT [78-80]. D'après ces études, le composé carbonylé (forme (a)) est largement majoritaire en solution dans la plupart des solvants usuels (par exemple l'eau, l'acétonitrile, [78]).

La dégradation de la benzotriazone est très peu étudiée. Ainsi, seule une souche de Pseudomonas *sp.* a été décrite comme permettant la dégradation de la benzotriazone en son dérivé 5-hydroxy [81]. Dans le domaine de la photochimie, la perte de diazote de BZT par photolyse a été mise en évidence par Orville L. Chapman [82]. La réaction en présence de nucléophiles (YH) donne des produits d'addition. Le mécanisme de ces conversions implique la formation initiale de (d) par ouverture du cycle triazine suivi de la formation d'une cétène-imine en équilibre avec la forme cyclique (e). Les intermédiaires (d) et (e) ont été détectés par des mesures en spectrométrie infrarouge à basse température.

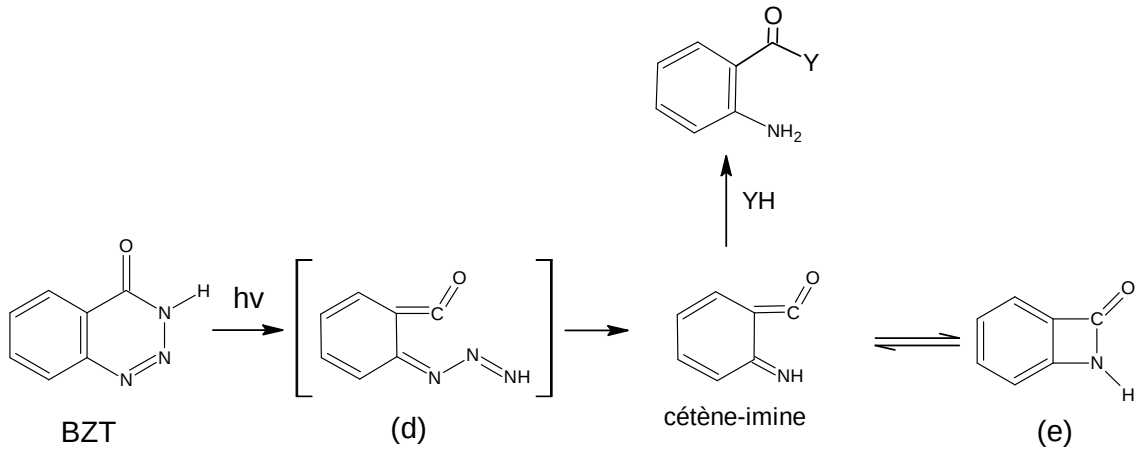


Figure A-13 : Mécanisme de photolyse de BZT, [82].

I.4.3. Le cyanophos

Le cyanophos (O-(4-cyanophenyl) O,O-dimehtyl phosphorothioate) est un pesticide organophosphoré de type phosphorothioate aromatique. Il est utilisé comme insecticide et avicide [83] et vendu sous forme d'une mélange liquide (Cyanox).

La persistance du cyanophos dans différents compartiments de la biosphère est reportée dans différentes publications. Certaines études indiquent qu'il peut persister dans les eaux naturelles et s'accumuler dans la faune aquatique de certaines rivières [84]. Après contamination, des concentrations non négligeables sont détectées dans certain des certains poissons. L'intoxication au cyanophos peut causer des troubles variés (teratogénicité, inhibition de la cholinestérase, accumulation dans le sang et les tissus), pouvant aller jusqu'à la mort pour un

grand nombre de vertébrés (oiseaux, reptiles, poissons, humains) et invertébrés (fourmis, coléoptères, larves d'insectes) terrestres et aquatiques [85-89]. Au Sénégal, l'application du cyanophos a causé la mort de très nombreux organismes terrestres ou aquatiques [83]. Des teneurs de l'ordre de 2,5 à 1378,8 mg/kg ont été détectées dans les plantes bordant les champs traités.

Très peu d'études ont été réalisées sur le comportement du cyanophos aux différentes contraintes de l'environnement. Il possède une grande stabilité aux réactions d'hydrolyse [3]. Ce pesticide est métabolisé par les rats et dégradé en 4-cyanophényl sulfate et en déméthyl cyanoxon, dérivé de la forme oxon du cyanophos [90]. Il est complètement éliminé par ces voies métaboliques en 7 jours.

A l'interface eau-sédiment, le cyanophos est dégradé par le *biota* avec une DT50 de 5 à 8,8 jours [91]. Les principales réactions mises en jeu sont des oxydations de la liaison P=S en P=O avec formation du cyanoxon, une hydrolyse de la liaison -C≡N en -CONH2 et une perte du groupement thiophosphate terminal avec production de 4-cyanophénol.

La photodégradation du cyanophos sur support solide conduit majoritairement à l'oxydation de la liaison P=S et au clivage de l'ester P-O avec formation du déméthyl cyanophos et du cyanoxon sur silice, et majoritairement à la formation de 4-cyanophénol sur sols. Les temps de demi-vie photochimique dans le sol et la silice sont, respectivement, de 2 et 4 jours [56]. L'irradiation (UV et solaire) du cyanophos sur lame de quartz produit également du cyanoxon [3].

En solution dans l'acétone, le temps de demi-vie photochimique du cyanophos est estimé à 120 minutes [56]. Les photoproduits formés sont reportés sur la Figure A-14. Les principales réactions mises en jeu sont des photooxydations de la liaison P=S en P=O expliquant la formation de l'oxon, des ruptures de la liaison P-O avec formation de 4-cyanophénol. Des réactions secondaires comme la carboxylation du cyanophénol ou la rupture de la liaison P-O sont également notées. Le photoproduit majoritaire est le 4-cyanophénol. Les auteurs notent la libération de HCN et de CO_2 liée à la minéralisation de la molécule.

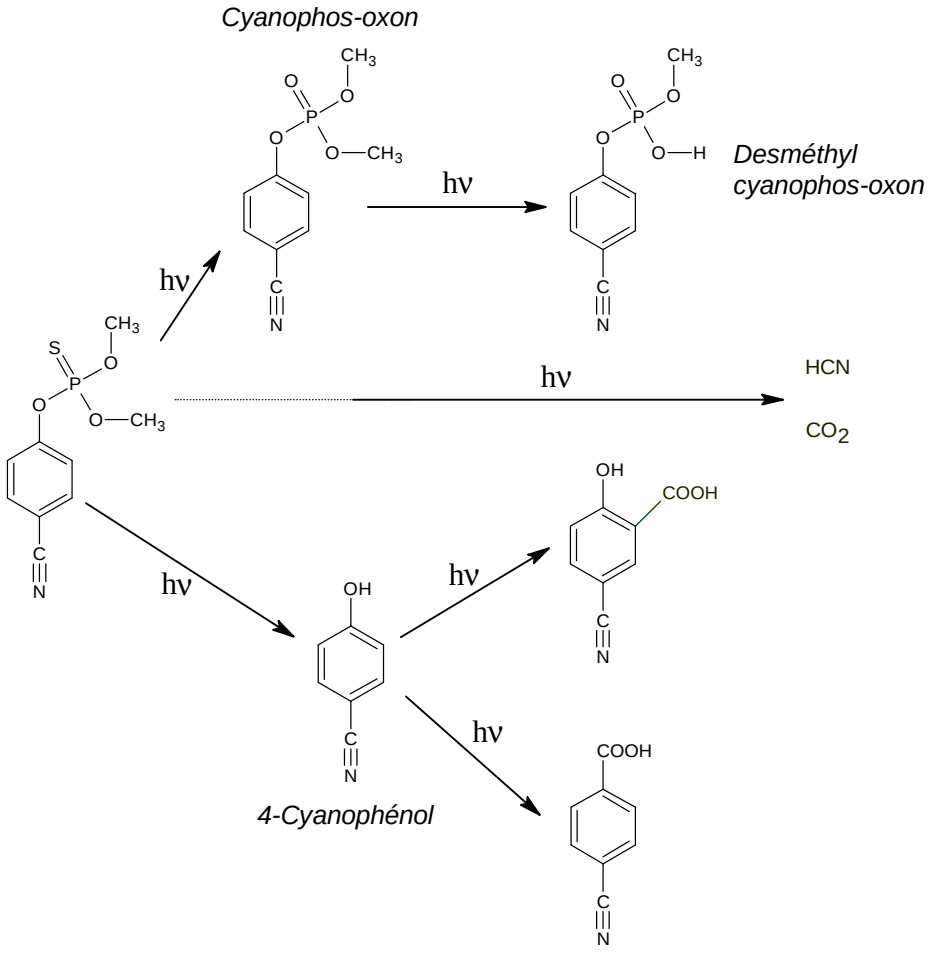


Figure A-14 : Photoproduits issus de la photodégradation du cyanophos dans l'acétone, [56].

A notre connaissance, les réactions photochimiques dans l'eau n'ont jamais été étudiées

Une étude concernant la partie chromophore du cyanophos, le 4-cyanophénol, a montré que le pH a une grande influence sur la vitesse des réactions photochimiques [92]. La photodégradation du cyanophénol est inhibée en présence d'oxygène quelque soit les solvants et pH utilisés. Cette réaction semble plus rapide dans les solvants organiques que dans l'eau.

La réaction mise en jeu implique l'état triplet du cyanophénol qui se dégrade en un composé transitoire de longue durée de vie. Le schéma réactionnel proposé (Figure A-15) met en jeu un biradical à charge séparée se réarrangeant par protonation / déprotonation pour former une azirine. Les auteurs expliquent cet intermédiaire par le caractère donneur / attracteur des deux groupements portés par le noyau aromatique.

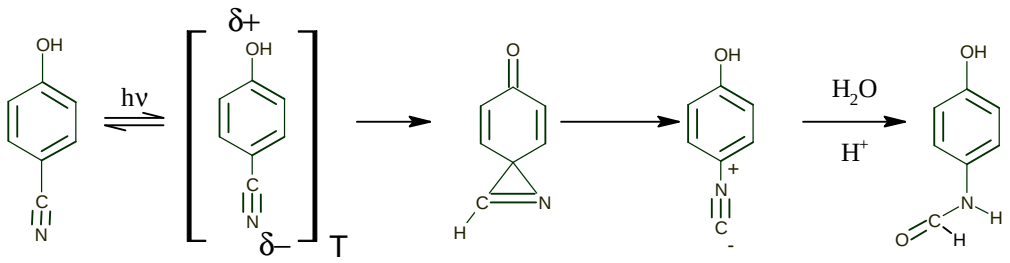


Figure A-15 : Photoisomérisation du cyanophénol, [92].

I.5. Schéma de l'étude

Cette étude s'emploie à caractériser précisément le comportement photochimique de deux pesticides : l'azinphos-méthyle et le cyanophos. L'étude s'articule autour de deux approches complémentaires :

- *Une approche fondamentale*, comprenant l'étude des états excités des pesticides et groupements chromophores étudiés, ainsi que l'étude mécanistique de formation des différents photoproduits détectés.
- *Une approche environnementale* portant sur l'efficacité de la photodégradation dans le devenir de l'azinphos-méthyle et du cyanophos dans le milieu naturel, ainsi que les produits de photodégradation formés et leurs toxicités.

Chaque pesticide sera étudié dans des conditions spécifiques allant des conditions de laboratoire (irradiation à 254 nm, solvants….), afin de mieux comprendre sa photochimie, aux conditions naturelles (irradiations solaires), pour appréhender son devenir dans les eaux de surface.

II. Photodégradation de l'azinphos-méthyle dans l'eau

II.1. Dégradation de l'azinphos-méthyle sous excitation directe dans l'eau

Le suivi de la phototransformation de l'azinphos-méthyle en solution aqueuse est réalisé :

- par suivi du spectre d'absorption de la solution. Ceci permet d'obtenir des renseignements globaux sur l'évolution de la solution sous irradiation.
- par suivi chromatographique, permettant de connaître les cinétiques de disparition du produit de départ ainsi que les cinétiques d'apparition des photoproduits.

Toutes les solutions utilisées pour les irradiations sont réalisées avec de l'eau ultra-pure. Le pH de la solution est compris entre 5,5 et 6.

II.1.1. Propriétés spectroscopiques

L'insecticide azinphos-méthyle possède une partie chromophore constituée d'un cycle phényle et d'un cycle triazine. Son spectre d'absorption est donné sur la Figure A-16.

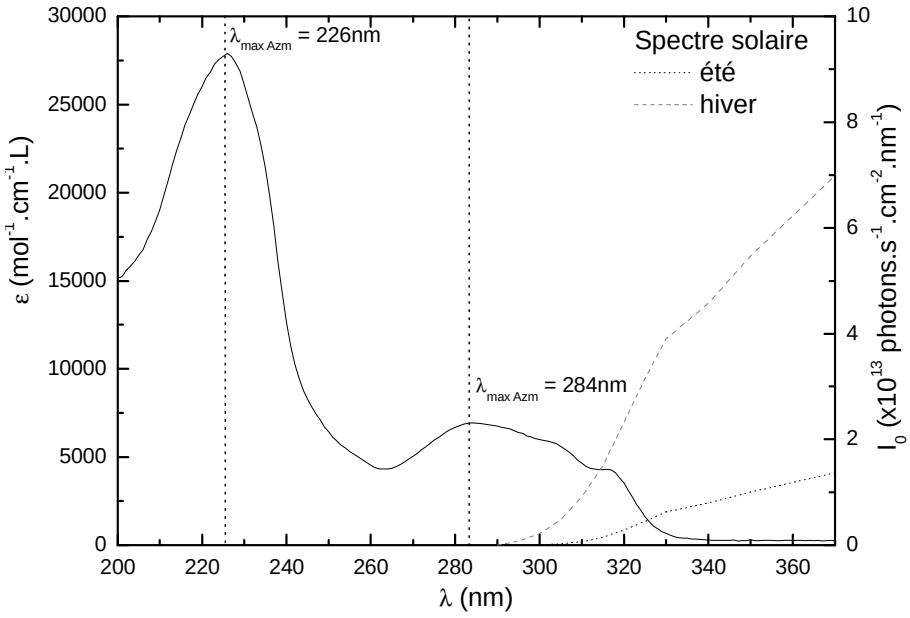


Figure A-16 : Evolution du coefficient d'absorption molaire ε de l'AZM en fonction de la longueur d'onde, ε en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$, solutions dans l'eau, pH = 5,7.

Son spectre d'absorption UV-visible présente deux bandes bien distinctes. Elles correspondent à des transitions différentes selon l'énergie lumineuse absorbée. La première bande dont le coefficient d'absorption molaire est évalué à 27900 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$, correspond à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Elle met vraisemblablement en jeu les électrons π des noyaux aromatique et triazinique. La seconde bande d'absorption, de plus basse énergie, a un coefficient d'absorption molaire évalué à 6940 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$; elle est très certainement due à une transition de type $n \rightarrow \pi^*$. Cependant, le fort coefficient d'absorption molaire et l'aspect structuré de cette bande d'absorption nous amènent à considérer une juxtaposition de plusieurs bandes d'absorption correspondant à différentes transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et/ou $n \rightarrow \pi^*$. Cette seconde bande d'absorption semble être caractéristique de la partie triazine de l'azinphos-méthyle. Elle va jouer un rôle précieux dans l'identification des produits issus de la photodégradation de l'azinphos-méthyle. Aucun déplacement de ces bandes d'absorption n'est observé lorsque l'acétonitrile ou le méthanol sont utilisés comme solvants (cf Tableau A-3).

Transitions	**λ_{max} (ε_{max}), eau**	**λ_{max}, Acétonitrile**	**λ_{max}, Méthanol**
$\pi \rightarrow \pi^*$	226 *(27900)*	218	219
n ou $\pi \rightarrow \pi^*$	284 *(6940)*	287	283

Tableau A-3 : Bandes d'absorption de l'AZM observées en fonction du solvant utilisé, λ_{max} en nm et ε_{max} en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$.

Il est très important de noter qu'il existe le fort recouvrement entre le spectre d'absorption de l'azinphos et le spectre d'émission solaire, indiquant ainsi la capacité du pesticide à subir une photodégradation sous excitation directe.

Aucun effet du pH sur le spectre d'absorption de l'AZM n'a été obtenu lorsque le pH varie dans le domaine 2 à 9. Dans ces conditions de pH, lorsque la solution est stockée dans le noir, cette molécule s'est révélée être stable ce qui est en parfait accord avec les données de la littérature [68].

II.1.2. Irradiations continues de l'azinphos-méthyle en solution aqueuse

L'irradiation à 254 nm d'une solution d'azinphos-méthyle (8,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,7) a été suivie par spectrophotométrie UV-visible et par HPLC (Figure A-17 (a) et (b)). La disparition totale du composé est réalisée en 40 minutes avec une cinétique de disparition de premier ordre apparent. Le temps de demi-vie est évalué à 14 minutes.

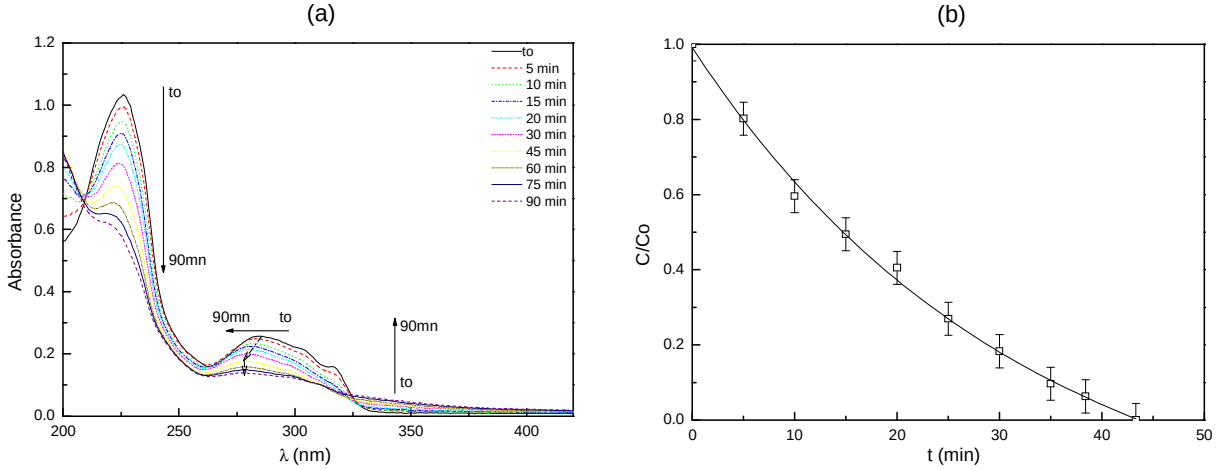


Figure A-17 : Photodégradation de l'AZM dans l'eau, à 254 nm, [AZM] = 8,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,8.
(a) Suivi du spectre d'absorption de la solution, (b) Suivi par HPLC du taux de conversion.

Tout au long de l'irradiation, d'importants changements sur le spectre d'absorption de la solution peuvent être notés :

- Une diminution de l'absorbance dans le domaine 220-325 nm, traduisant une diminution continue de l'AZM.
- Une augmentation de l'absorbance, liée à la formation d'un ou plusieurs photoproduits, apparaît entre 330 nm et 400 nm.
- La présence de deux points isobestiques à 210 nm et 325 nm.
- Un déplacement important du maximum d'absorption de la bande correspondant à la transition de plus faible énergie, de 284 nm à 279 nm. Ce déplacement se produit essentiellement pendant les 45 premières minutes d'irradiation (durée nécessaire pour la disparition totale de l'AZM, Figure A-17) et traduit selon toute vraisemblance la formation d'un produit majoritaire. Pour des irradiations prolongées, une diminution de la bande d'absorption à 279 nm est observée sans aucun signe de déplacement.

Afin de vérifier la possibilité d'une photodégradation par la lumière solaire, une étude de la photodégradation de l'azinphos-méthyle (8,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,7) a été réalisée par excitation à 310 nm. Les résultats obtenus par HPLC sont donnés sur la Figure A-18. Nous observons une dégradation totale de l'AZM, suivant une cinétique de premier ordre apparent, sur une durée de 100 minutes. Dans ces conditions expérimentales, la durée de demi-vie est évaluée à 20 minutes.

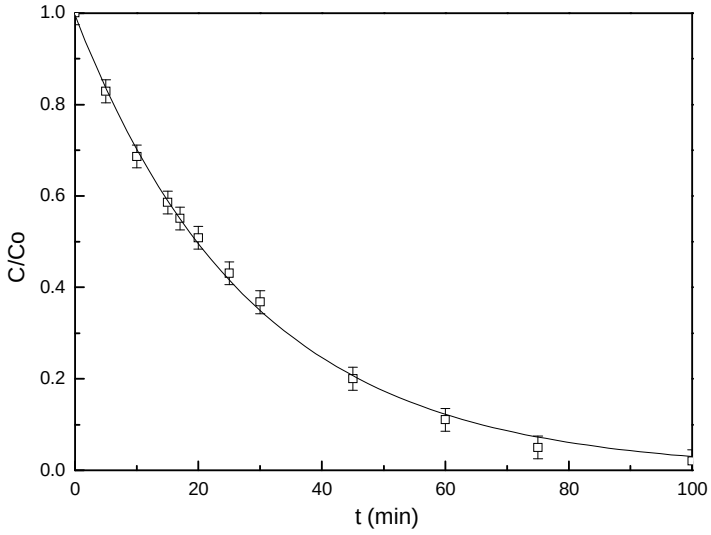


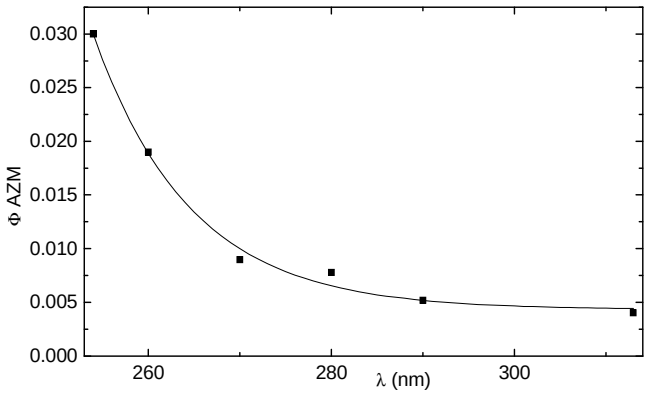
Figure A-18 : Suivi HPLC du taux de conversion de l'AZM au cours de sa photodégradation dans l'eau, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm), [AZM] = 8,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,8.

Il est très important de noter que les évolutions des spectres d'absorption avec les deux systèmes d'irradiation sont identiques. On peut donc s'attendre à détecter des photoproduits similaires. Cependant, à ce stade du travail aucune comparaison des cinétiques de disparition ne peut être effectuée du fait des différences qui existent entre les spectres d'émission et les flux photoniques des différents systèmes d'irradiation.

Ainsi, pour mieux appréhender le mécanisme réactionnel de la photoréactivité de l'azinphos-méthyle, nous avons déterminé différents rendements quantiques de disparition en faisant varier plusieurs paramètres : longueur d'onde d'excitation, concentration de l'oxygène, pH, et concentration en azinphos-méthyle. Chaque rendement quantique est donné avec une précision de 8 à 10%.

II.1.3. Effet de la longueur d'onde d'excitation

Le rendement quantique de disparition de l'AZM a été déterminé pour des irradiations monochromatiques réalisées à différentes longueurs d'onde. Comme indiqué sur la Figure A-19, il apparaît clairement que le rendement quantique de disparition augmente lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue. Il augmente environ d'un facteur 7 de 313 à 254 nm. Cette augmentation est plus marquée lorsque la longueur d'onde d'excitation est inférieure à 270 nm.



λ (nm)	Φ
254	31,0 x 10^{-3}
260	19,0 x 10^{-3}
270	9,0 x 10^{-3}
280	7,8 x 10^{-3}
290	5,2 x 10^{-3}
313	4,2 x 10^{-3}

Figure A-19 : Evolution du rendement quantique de disparition d'AZM en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

En général, la majorité des molécules organiques réagissent à partir de l'état excité S_1. La réaction dépend ainsi exclusivement de la réactivité de l'état excité S_1. Le rendement quantique de disparition augmente ici avec l'énergie de la longueur d'onde testée. Cet effet semble être une particularité liée aux propriétés photochimiques de la molécule. Un effet similaire a déjà été observé pour un certain nombre de composés organophosphorés [60]. Les auteurs n'avancent cependant aucune explication.

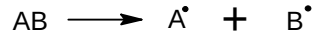
Dans le cas de l'azinphos-méthyle, les effets de longueur d'onde peuvent être le résultat de plusieurs situations :

- *La présence de plusieurs composés (impuretés ou isomères) dont les réactivités sont différentes*. A titre d'exemple, la présence d'un équilibre céto-énolique induit un effet de longueur d'onde significatif correspondant à l'excitation des deux formes qui possèdent des spectres d'absorption et des réactivités différents. Cet aspect a pu être mis en évidence dans le cas du 4-nitrosophenol étudié par Pilichowski *et al.* [93]. Dans le cas de l'AZM, la présence des deux formes, cétone et énol, n'a pas pu être mise en évidence.

- *Une photoionisation se déroulant à un état excité S_n,* avec production d'un radical cation et l'éjection d'un électron, rapidement solvaté.



- *Une coupure homolytique* impliquant des liaisons de nature différente et nécessitant des énergies différentes [94].



- *Une réactivité au niveau des états excités S_2, S_3,* … Cette hypothèse est peu probable étant donnée la durée de vie de ces états. Elle a néanmoins été observée dans le cas de certaines molécules [95, 96].

- *La différence de réactivité entre les états excités.* Les différentes transitions n ou $\pi \rightarrow \pi^*$ liées à l'excitation de la molécule peuvent éventuellement induire des états excités et par conséquent, des efficacités de photodissociation différentes [97].

II.1.3.a. Effet de l'oxygène

<u>*Etude sous irradiation continue*</u> : Comme indiqué sur la Figure A-20, la vitesse de disparition de l'azinphos-méthyle augmente sensiblement lorsque la teneur en oxygène croit.

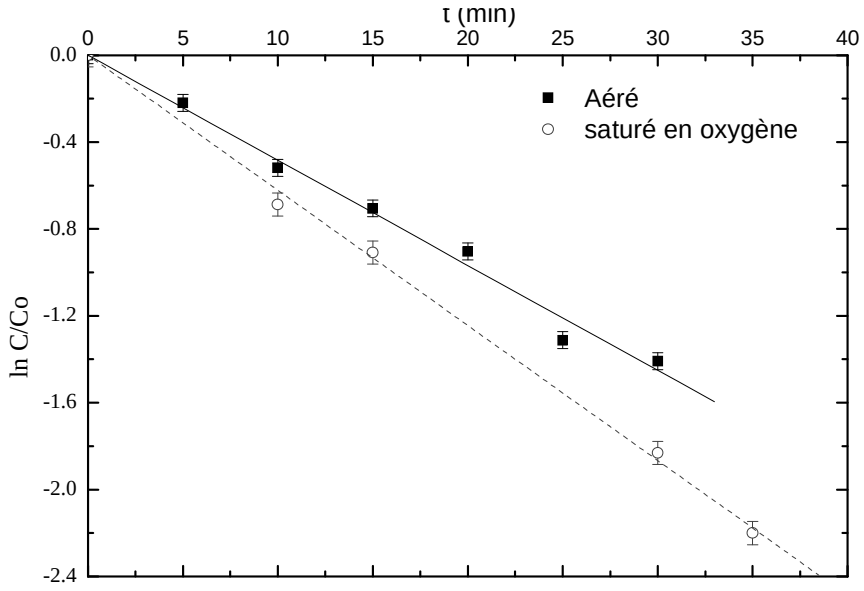


Figure A-20 : Effet de l'oxygène sur les cinétiques de disparition de l'AZM, [AZM] = 8,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,8, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

L'évolution des spectres UV-Visible a été suivie en milieu désoxygéné et saturé en O_2. Elle est analogue à celle précédemment décrite en milieu aéré sur la Figure A-17. Ceci indique qu'il n'y a pas de changements importants dans la nature des photoproduits formés.

Rendements quantiques de disparition : une augmentation des rendements quantiques est observée quand la concentration en oxygène augmente en solution en plein accord avec la conclusion précédente.

$[O_2]$, M [98]	**254 nm**	**313 nm**
$< 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-3}$
$2,7 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$
$1,27 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$

Tableau A-4 : Effet de l'oxygène sur le rendement quantique de disparition de l'AZM $[AZM] = 8,8 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}, pH = 5,8.

Cependant, la faible augmentation des rendements quantiques associée à la similitude observée lors de l'évolution du spectre d'absorption sous irradiation, nous amène à considérer que la voie de dégradation impliquant l'oxygène est minoritaire. L'oxygène intervient donc peu dans la formation de photoproduits en réagissant avec les intermédiaires de courtes durées de vie : états excités, radicaux…..

II.1.3.b. Effet du pH de la solution

Le rendement quantique de disparition de l'azinphos-méthyle a été calculé en faisant varier le pH de la solution dans le domaine 2 à 11.

pH	**Φ**
2,5	$4,3 \times 10^{-3}$
6,8	$4,2 \times 10^{-3}$
11	Hydrolyse rapide

Tableau A-5 : Effet du pH sur le rendement quantique de disparition de l'AZM, $[AZM] = 8,8 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}, Solution aérée, $\lambda_{irradiation} = 313$ nm.

Le rendement quantique ne varie pas avec le pH de la solution. Il n'a donc pas d'effet sur la forme excitée de l'AZM. A partir de pH = 11, l'hydrolyse devient prépondérante par rapport aux processus de dégradation photochimiques.

II.1.3.c. Effet de la concentration initiale en azinphos-méthyle

On a également testé l'effet de la concentration initiale de l'azinphos-méthyle sur le rendement quantique de disparition :

C, µM	**13**	**130**	**260**
254 nm	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$3{,}1 \times 10^{-2}$
313 nm	$4{,}0 \times 10^{-3}$	$3{,}9 \times 10^{-3}$	$4{,}2 \times 10^{-3}$

Tableau A-6 : Effet de la concentration initiale de l'AZM sur son rendement quantique de disparition, solution aérée, pH = 5,7.

Aucun effet de la concentration sur le rendement quantique n'est observé. Le processus de dégradation est donc fortement monomoléculaire.

II.1.4. Etude en photolyse laser nanoseconde

Une étude en cinétique rapide par excitation laser à 266 nm a été menée afin de mieux appréhender le mécanisme de réaction de l'AZM. Une espèce transitoire absorbant vers 330 nm a été observée, cependant, la faible intensité du signal n'a pas permis d'exploiter ces résultats avec une précision convenable.

L'étude a néanmoins révélé la formation d'électrons solvatés (caractérisés par une bande d'absorption avec un maximum à 700 nm) sous forme de traces. Ce processus de photoionisation semble toutefois être minoritaire.

II.1.5. Etude analytique de la photodégradation de l'azinphos-méthyle

Les différents photoproduits ont été détectés et dosés par HPLC. Les identifications ont été obtenues en utilisant les techniques HPLC et HPLC/MS.

Le chromatogramme HPLC obtenu après 45 minutes d'irradiation de l'azinphos-méthyle ($3{,}3 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}) à 310 nm est donné en Figure A-21. Tous les photoproduits sont élués avant l'AZM ($t_{rétention}$ = 11,9 min) indiquant des molécules probablement plus petites et/ou polaires que le substrat initial.

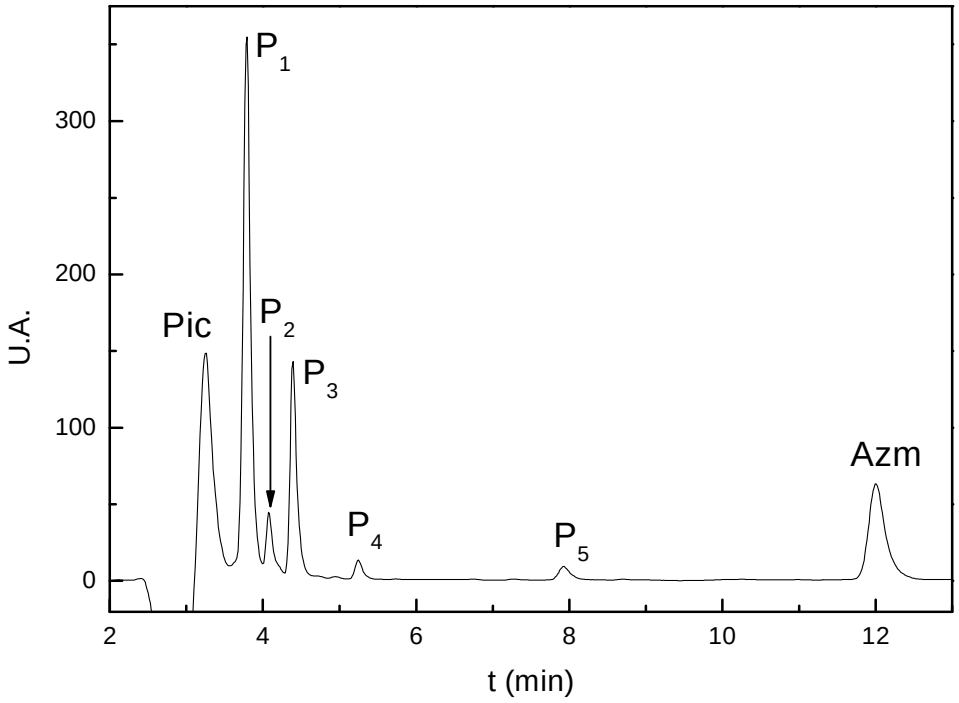


Figure A-21 : Chromatogramme HPLC ($\lambda_{détection}$ = 228 nm) d'une solution d'AZM (C_0=3,3 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,5) irradiée 30 min, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm.

II.1.5.a. Résultats LC/MS

L'analyse des photoproduits a été réalisée par LC/MS en mode d'ionisation type Electrospray positif et/ou négatif. Le système d'analyse employé est équipé d'un détecteur à barrette de diode permettant l'obtention du spectre d'absorption. Les fragments LC/MS des photoproduits observés sont reportés sur le Tableau A-7. Toutes les structures sont obtenues en analysant les informations apportées par les fragments de la molécule et les données apportées par les expériences en masse exacte et les abondances isotopiques.

Nom	**t_{hplc} min)**	**λ_{max} (nm)**			**Fragments ES+**					**Fragments ES-**		
Pic	*2,6*	-								**157**	141	97
P_1	*3,7*	226	279		**148**	120	92	199		**157**	141	125
P_2	*4,0*	226	280		**162**	134	120	104	92-			
P_3	*4,3*	218	246	334	**120**	92	138					
P_4	*5,2*	224	281							**302**	228	175
P_5	*7,4*	223	265	340	**271**	120	92					
AZM	*11,9*	226	284		**340**	261	160	132	104	**157**	141	125

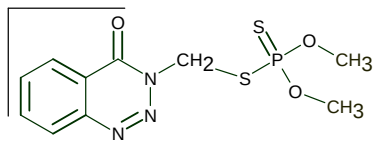
Tableau A-7 : Fragments des photoproduits de l'AZM observés par LC-MS, λ_{max} (nm) déterminés à l'aide du détecteur à barrette de diode. $\lambda_{excitation}$ = 310 nm.

<u>L'azinphos-méthyle</u> ($t_{rétention}$ = 11,9 min)

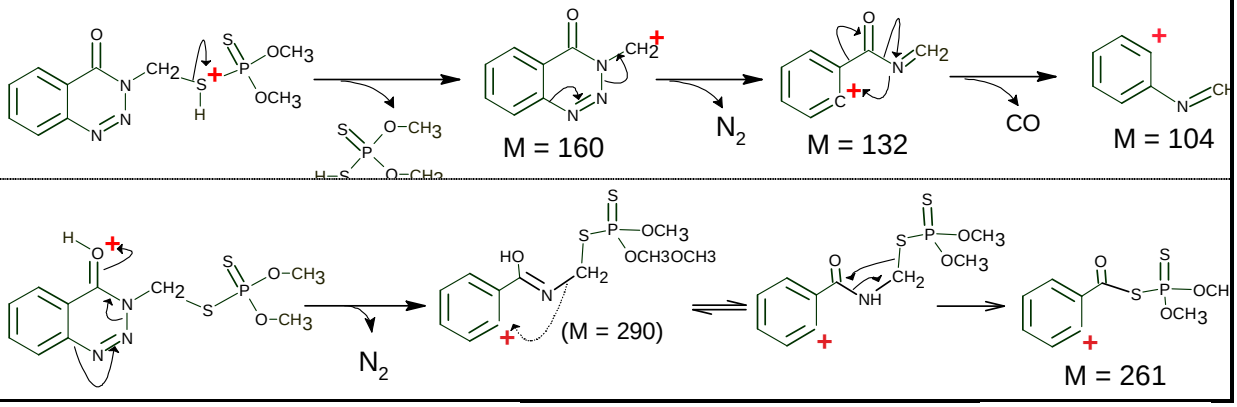
L'interprétation précise de la fragmentation de l'azinphos-méthyle va être, pour cette étude analytique, d'une importance capitale car la plupart des photoproduits primaires possèdent des motifs similaires et par là même des fragmentations assez proches.

En mode ES positif, L'AZM peut être protoné sur le groupement thiophosphate. Suite au départ du groupement phosphate, l'ion fragment 160 peut être formé. Le départ successif de CO et de N_2 permet la formation des ions fragment 132 et 104. La protonation au niveau du carbonyle permet l'explication du fragment majoritaire 261 (Figure A-22).

En mode ES négatif, les résultats obtenus sont présentés en Figure A-23. Contrairement au cas de l'ES+ qui est riche en information, l'ES- permet uniquement la détection des fragments du groupement thiophosphate.

H^+ 	**Pics correspondant à la molécule :**
	$[M+H^+]$ = 318 g.mol^{-1}, $[M+Na^+]$ = 340 g.mol^{-1}.

Fragmentations proposées



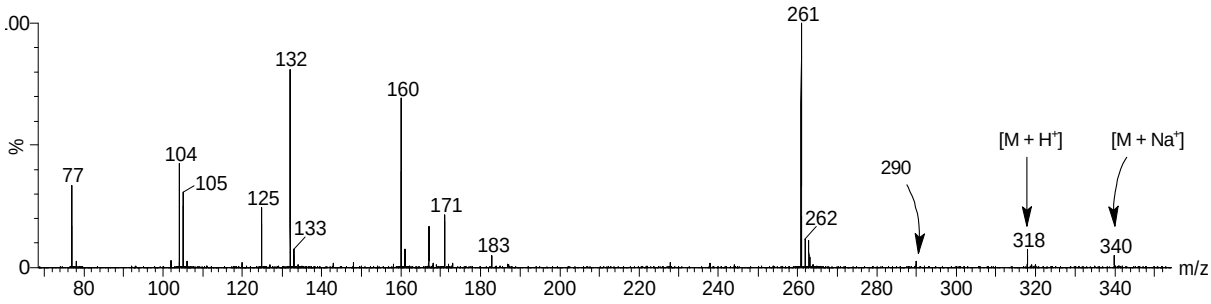
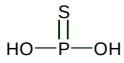
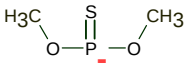
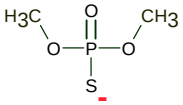
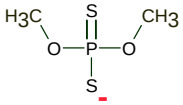


Figure A-22 : Fragmentation de l'AZM en LC/MS mode ES+.

M-1	**97**	**125**	**141**	**157**
Fragments proposés				

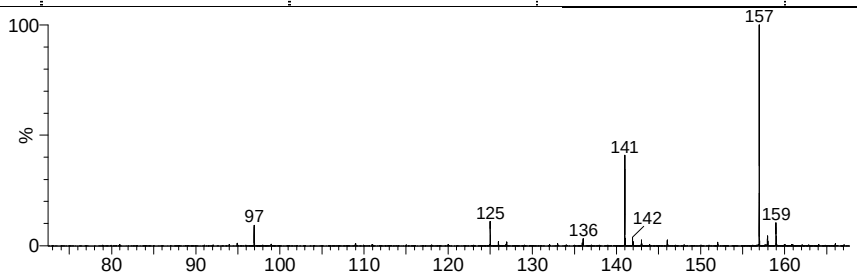


Figure A-23 : Fragmentation de l'AZM en LC/MS mode ES-.

<u>Le produit P_1</u> ($t_{rétention}$ = 3,7 min)

P_1 s'accumule très bien en solution. Son spectre d'absorption UV-visible est similaire à celui de l'AZM avec un maximum d'absorption situé à 279 nm. La forme structurée et la position de cette bande d'absorption indiquent que le motif triazine est présent dans la structure chimique. De plus, Il est très important de noter que cette bande d'absorption est parfaitement similaire à celle obtenue après 45 minutes d'irradiation lors du suivi de la disparition de l'AZM (Figure A-17). Le produit P_1 est fort probablement responsable du déplacement de la bande d'absorption à 284 nm de l'AZM sous irradiation.

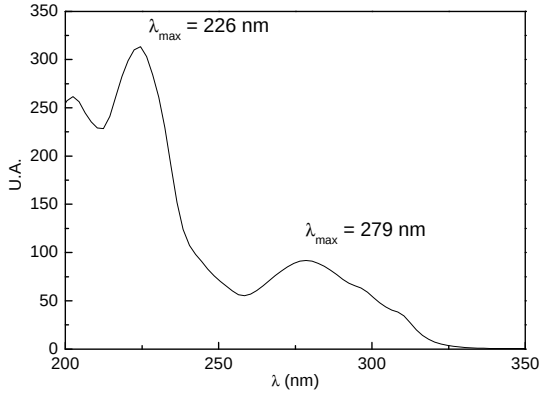


Figure A-24 : Spectre d'absorption du photoproduit P_1.

Grâce aux expériences LC/MS, on a pu obtenir son spectre de masse en mode ES+, présenté ci-dessous. Aucune détection n'a pu être obtenue en mode ES-.

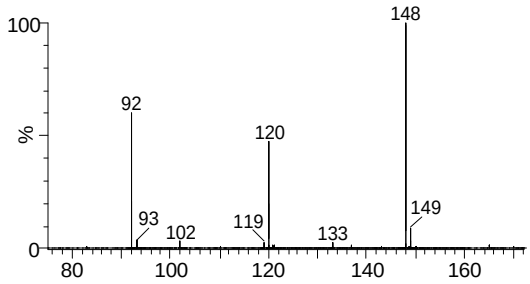
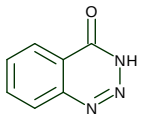


Figure A-25 : Spectre de masse du produit P_1 obtenu en mode ES+.

Il présente une masse $M+H^+$ = 148, qui correspond au pic moléculaire, et deux fragments : 120 et 90. Cette masse de 148 $g.mol^{-1}$ peut correspondre à la 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one. La structure proposée est donnée ci-contre.



1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one

Le mécanisme de fragmentation de P_1 semble être similaire en tout point à celui de l'AZM. On observe, des fragmentations mettant en jeu le départ de N_2 (pour le fragment 120) puis du groupement carbonyle (pour le fragment 92). Les structures des fragments identifiés sont données sur la Figure A-26.

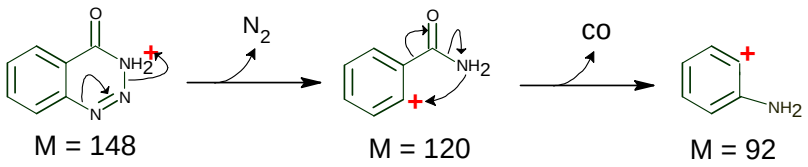


Figure A-26 : Fragmentation de P_1 en LC/MS mode ES+.

Cette molécule étant commerciale, nous avons pu réaliser une comparaison des différents spectres déterminés pour P_1 avec le standard. Le temps de rétention HPLC, le spectre d'absorption ainsi que le spectre de masse sont identiques à ceux du P_1.

P_1 a donc été formellement identifié comme la 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one que l'on nommera benzotriazone ou BZT, tout au long du manuscrit.

<u>Le produit P_2</u> ($t_{rétention}$ = 4,0 min)

P_2 est très probablement la 1,2,3-Benzotriazin-4(3-méthyle)-one. Cette conclusion est basée sur les corrélations avec la masse exacte obtenue en mode ES+ et l'identification des fragments observés (Tableau A-8). Cette molécule présente un spectre d'absorption similaire à celui de l'AZM ou de BZT impliquant la conservation de la partie triazine. Le mécanisme réactionnel amenant à la formation d'un des principaux fragments met en jeu une perte de diazote. Les explications proposées pour les autres fragments sont données en annexe 1. Aucun résultat n'a été obtenu en mode ES-.

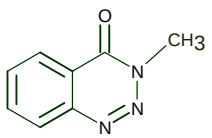
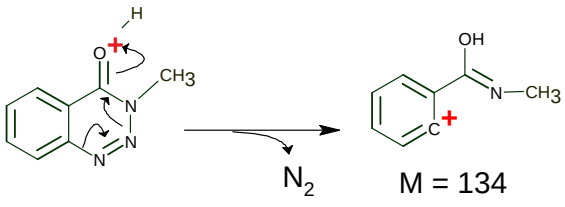
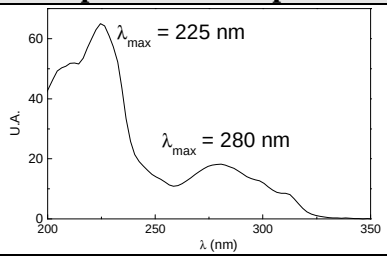
Structure	Fragments	Spectre d'absorption
		

Tableau A-8 : Structure, fragmentation en LC/MS mode ES+ et spectre d'absorption de la méthyle benzotriazone.

<u>Le produit P_3</u> ($t_{rétention}$ = 4,3 min)

Le spectre d'absorption de P_3 est présenté sur la Figure A-27.

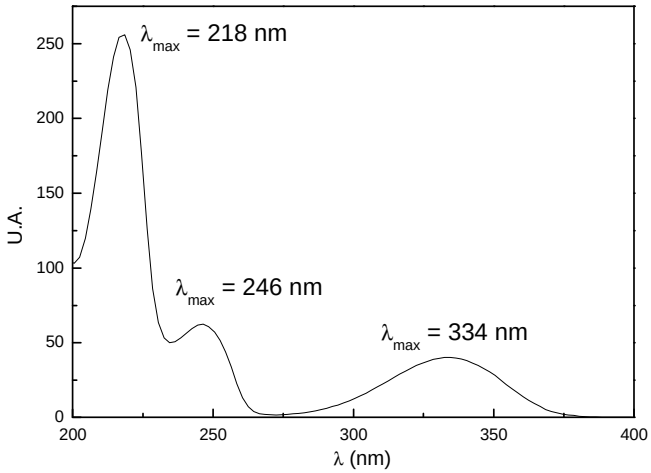


Figure A-27 : Spectre d'absorption du photoproduit P_3.

Il présente trois bandes centrées à 218, 246 et 334 nm. Contrairement aux deux cas précédents, le spectre d'absorption de P_3 est différent de celui de l'AZM, notamment par l'absence de la bande structurée aux environs de 280 nm. Ceci indique l'absence de la structure triazine. La bande centrée sur 334 nm est, en partie, à l'origine de l'augmentation de l'absorbance entre 330 et 380 nm lors du suivi de l'absorption d'une solution d'AZM au cours des différentes irradiations (Figure A-17).

Le spectre de masse de P_3 en mode ES+ est donné sur la Figure A-28.

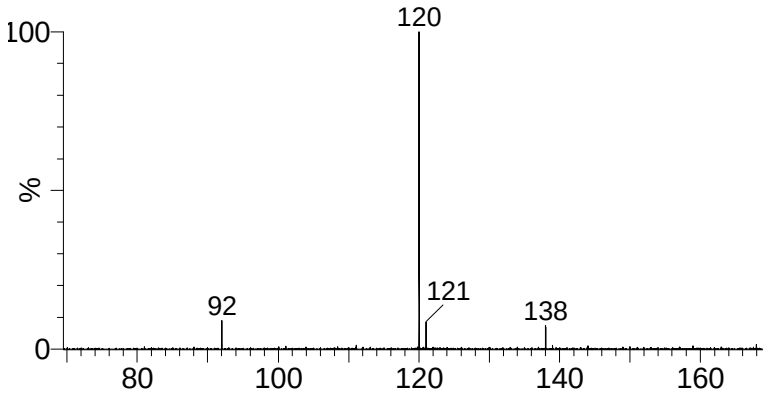


Figure A-28 : Spectre de masse du produit P_3 obtenu en mode ES+.

Le spectre de masse présente un ion moléculaire de masse $[M+H^+]$ = 138 correspondant à la forme protonée de l'acide anthranilique (Tableau A-9). Ce dernier, étant un acide aromatique avec un groupement NH_2 en position ortho, peut facilement conduire à la perte d'une molécule d'eau [99]. Ceci justifie la présence de l'ion fragment à 120. Le fragment 92 est identique à celui observé dans le cas de la BZT (Tableau A-9).

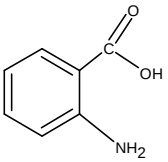
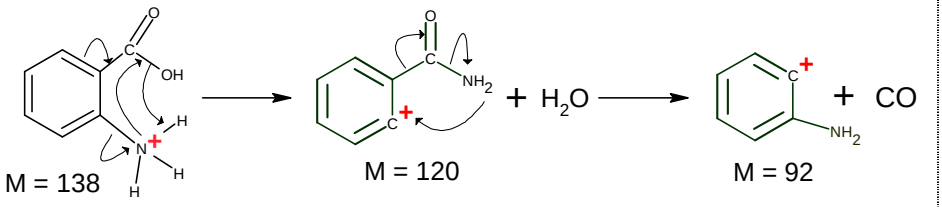
Structure	Fragments
	

Tableau A-9 : Structure, fragmentation en LC/MS mode ES+ et spectre d'absorption de P_4.

L'acide anthranilique étant une molécule commerciale, l'ensemble de ces résultats a été confirmé par comparaison des spectres d'absorption et de masse entre le photoproduit et le standard. L'acide anthranilique sera nommé ACA tout au long du manuscrit.

Pic à t=2,6 min

Dans les conditions expérimentales utilisées pour les analyses chromatographiques LC/MS, le pic au temps de rétention de 2,6 minutes contient un certain nombre de composés très polaires, et de petits poids moléculaires. Ils n'ont pas pu être élués de façon convenable. Les analyses de masses sélectives en mode ES- ont cependant permis d'identifier la plupart des produits contenus dans ce pic.

La Figure A-29 représente le chromatogramme LC/MS/ES- enregistré entre les temps de rétention 1 et 3 minutes. La présence d'au moins 2 produits majoritaires est mise en évidence. Les spectres de masse sont indiqués pour chaque pic observé.

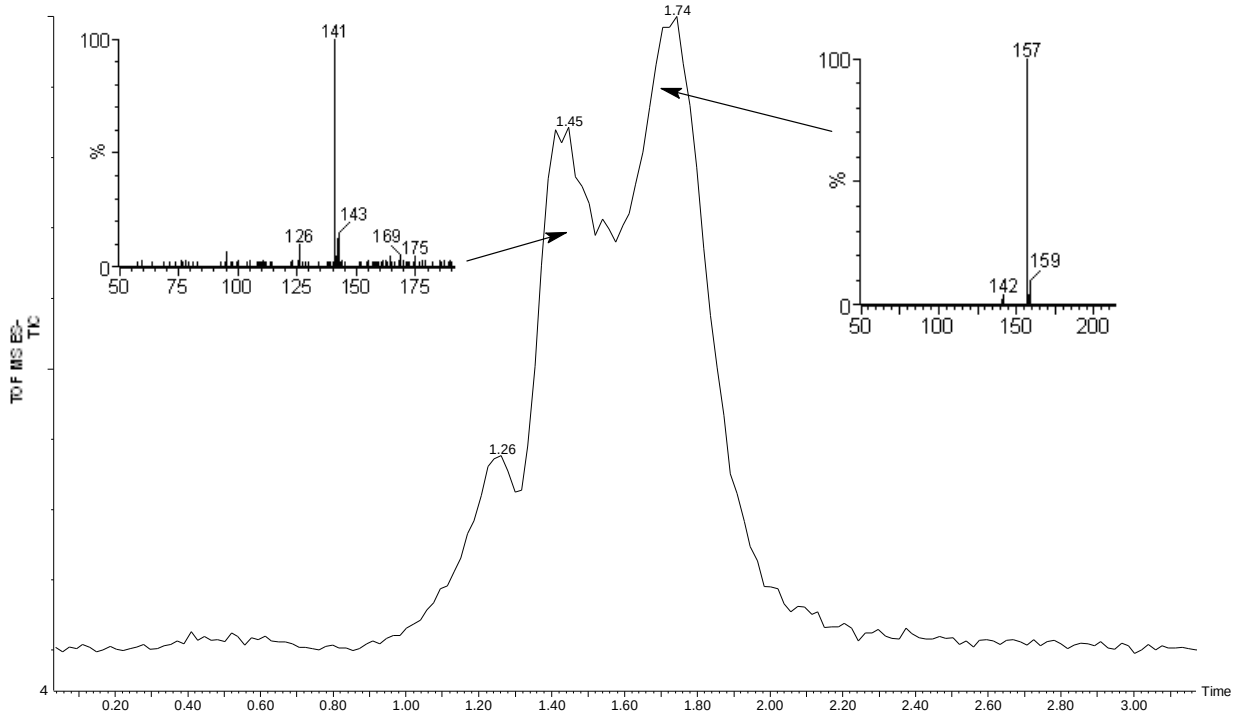


Figure A-29 : Chromatogramme LC/MS/ES- du Pic à t = 2,6 min réalisé sur une solution d'AZM irradiée pendant 15 min (C_0 = 3,3 x 10^{-5} mol L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,7), $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

Etant donnée la structure de la molécule de départ, AZM, nous pouvons envisager la formation de petites molécules de types phosphate et thiophosphate provenant du motif organophosphoré. En accord avec les masses détectées en ES-, [M-H^+] = 157 et 141, les deux produits majoritaires peuvent ainsi correspondre aux structures proposées dans le Tableau A-10 : Structures proposées pour les photoproduits présents dans le Pic à t = 2,6 min.. Ces photoproduits ont déjà été reportés dans la littérature comme issus de la photodégradation de l'azinphos-méthyle [55, 76].

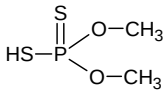
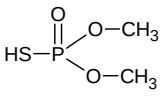
[M+1]	158	141
Structures proposées		

Tableau A-10 : Structures proposées pour les photoproduits présents dans le Pic à t = 2,6 min.

Autres Photoproduits détectés par LC/MS

Certains photoproduits sont formés en faibles quantités et/ou s'accumulent peu en solution. Les spectres de masse sont fournis en annexe 1. Un des produits identifiés, détecté avec une masse [M-H^+]=302, correspondrait au déméthyle azinphos-méthyle (DMeth AZM).

Déméthyle AZM

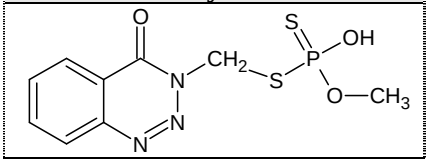
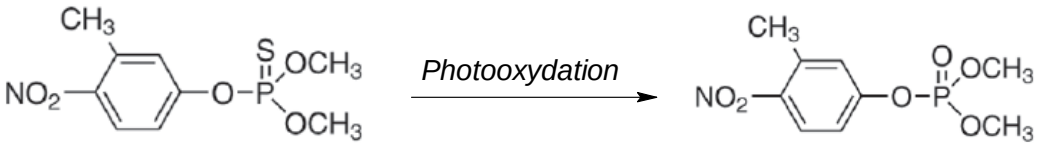


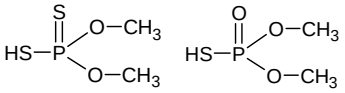
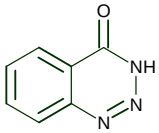
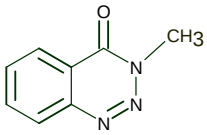
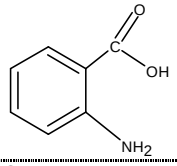
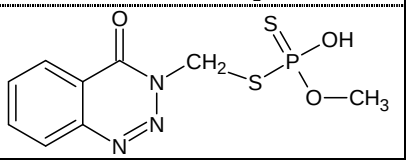
Tableau A-11 : Structure proposée pour le photoproduit DMeth AZM.

Après analyse de tous les produits formés, nous avons été assez surpris de la non détection du dérivé oxon issu de l'oxydation photo assistée de l'azinphos-méthyle. Ce type de réaction est souvent reporté dans la littérature pour les composés organophosphorés [3, 32, 38]. Nous pouvons citer l'exemple du fenitrothion :



Dans le cas de l'azinphos-méthyle, l'absence du produit d'oxydation, peut être due à sa dégradation rapide, photochimique ou thermique, dans nos conditions expérimentales. Cette conclusion peut être appuyée par la présence du composé P_{142} (Tableau A-10) qui pourrait provenir de la dégradation de l'azinphos-méthyle oxon. Ce point reste à confirmer dans la suite de cette étude.

II.1.5.b. Récapitulatif des photoproduits de l'azinphos-méthyle

Nom	t_{hplc} (min)	Noms	Structures proposées
Pic	*2,6*	Phosphate et thiophosphate	
P_1	*3,7*	Benzotriazone *BZT*	
P_2	*4,0*	Benzotriazone-méthyl *Méthyl BZT*	
P_3	*4,3*	Acide anthranilique *ACA*	
P_4	*5,2*	Déméthyle azinphos-méthyle *DMeth AZM*	

Ces photoproduits apparaissent avec des vitesses et des proportions différentes en fonction des conditions expérimentales : concentration d'oxygène, pourcentage de conversion, longueur d'onde d'excitation, solvants. Il sera donc essentiel d'étudier leurs vitesses de formation dans ces différentes conditions afin de mettre en évidence les différentes voies de formation.

II.1.5.c. Cinétiques de formation des photoproduits

Le Figure A-30 représente l'évolution du chromatogramme HPLC à $\lambda_{détection}$ = 228 nm d'une solution d'AZM (solution aérée, 3,3 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,5) en fonction du temps d'irradiation. Les irradiations ont été effectuées avec un système polychromatique émettant dans le domaine 280 – 350 nm avec un maximum à 310 nm. Les mêmes photoproduits sont détectés au cours de l'irradiation à 254 nm.

La benzotriazone (BZT, $t_{rétention}$ = 3,7 min) et l'acide anthranilique (ACA, $t_{rétention}$ = 4,3 min) sont les produits majoritaires et s'accumulent très bien en solution. Ils sont tous les deux commerciaux ce qui permet leurs analyses quantitatives. Le dosage de la méthyle benzotriazone a pu être effectué en utilisant la courbe d'étalonnage de la BZT. Les deux composés possèdent des structures chimiques et des temps de rétention similaires impliquant des caractéristiques spectroscopiques proches.

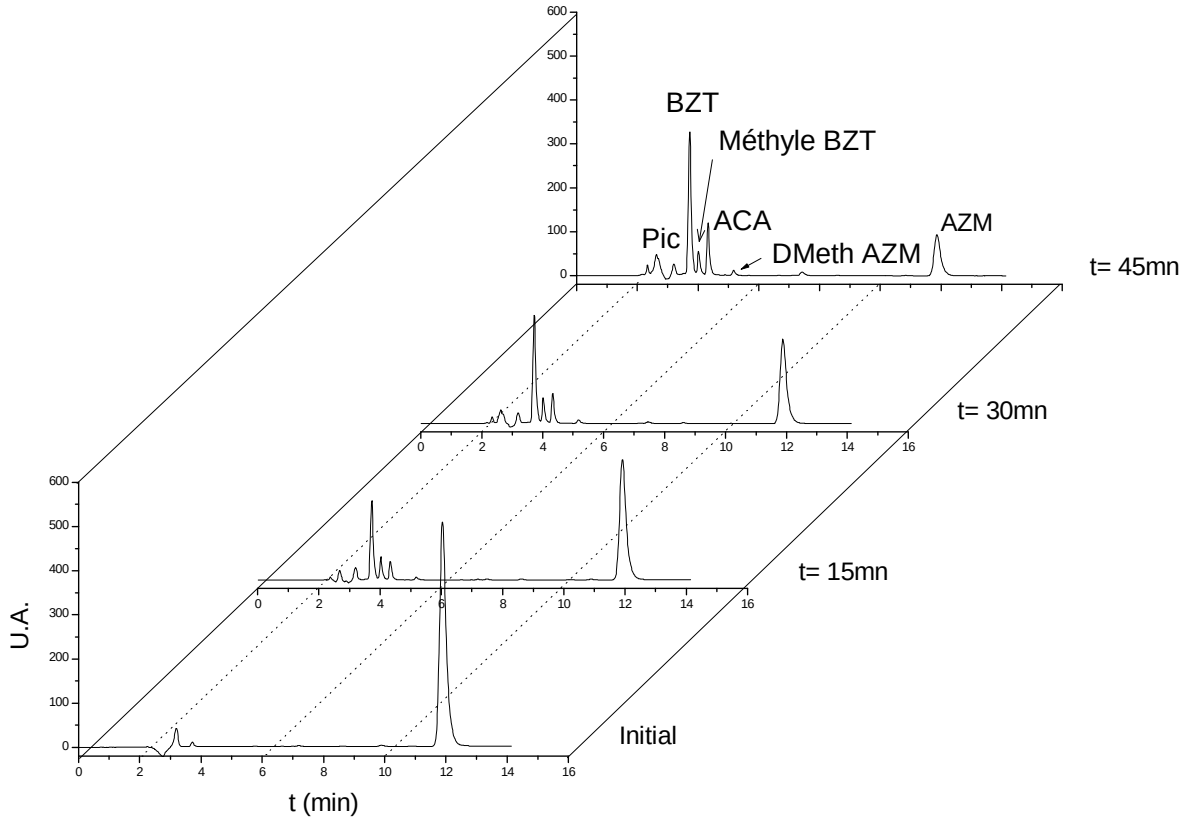


Figure A-30 : Chromatogrammes HPLC à $\lambda_{détection}$ = 228 nm d'une solution d'AZM en fonction du temps d'irradiation. [AZM] = 3,3 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,5, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

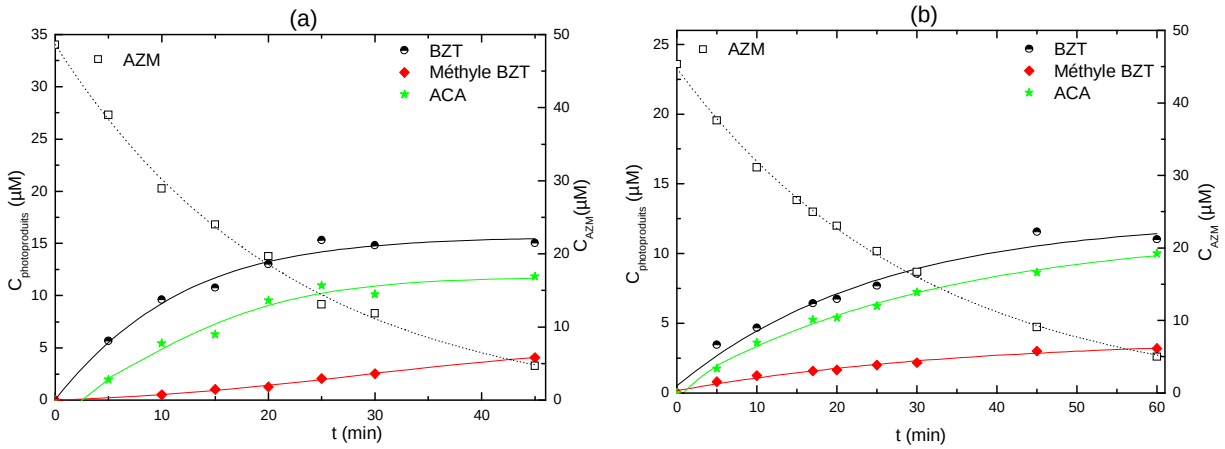
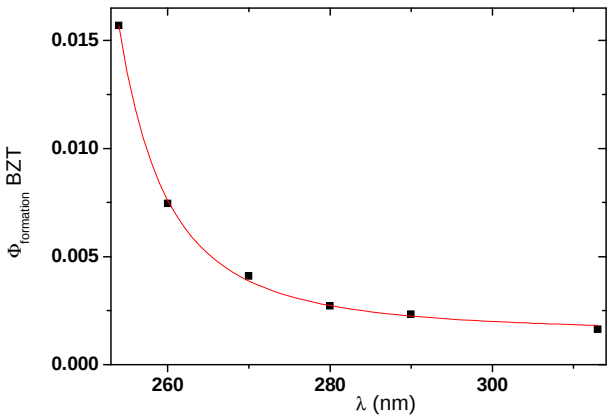


Figure A-31 : Cinétiques d'apparition des photoproduits majoritaires, Irradiation d'une solution d'AZM ($C=8,8 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,5),
(a) à 254nm (monochromatique), (b) à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

Dans un premier temps, la Figure A-31 montre que l'acide anthranilique (ACA) n'est détecté qu'après quelques minutes d'irradiation. Ce produit semble ainsi être le résultat d'une réaction photochimique secondaire. De plus, les cinétiques d'apparition des photoproduits semblent varier avec la longueur d'onde d'excitation, en accord avec les résultats de l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur la vitesse de disparition de l'azinphos-méthyle.

Cinétique de formation de la de BZT

Le rendement quantique de formation a été déterminé pour différentes longueurs d'onde d'excitation (Figure A-32). Il augmente lorsque la longueur d'onde diminue, en parfaite corrélation avec les résultats obtenus avec l'azinphos-méthyle.



λ (nm)	Φ_f	%
254	15 x 10^{-3}	*51%*
260	7,4 x 10^{-3}	*39%*
270	4,1 x 10^{-3}	*46%*
280	2,7 x 10^{-3}	*35%*
290	2,3 x 10^{-3}	*45%*
313	1,6 x 10^{-3}	*39%*

Figure A-32 : Effet de la longueur d'onde sur le rendement quantique de formation de BZT et évolution du pourcentage de formation.

Cependant, la formation de la BZT ne semble pas être favorisée en faveur d'autres photoproduits. Elle représente entre 35 et 50 % de la conversion de l'AZM. L'incertitude pour le calcul de cette valeur est d'environ 10 à 15 % en raison des erreurs cumulées à la fois sur le rendement quantique de formation de BZT et celui de la disparition d''azinphos-méthyle.

Nous avons également examiné l'effet de la concentration d'oxygène sur la formation de la benzotriazone (Tableau A-12). Aucun effet notable n'est observé. L'oxygène moléculaire n'est donc pas nécessaire pour la formation d'un tel composé. Cependant, la proportion de BZT formée semble diminuer, de façon assez significative, lorsque la concentration d'oxygène augmente. Cet aspect est probablement lié à des réactions en compétition mettant en jeu l'oxygène et favorisant la formation d'autres sous-produits.

λ	**Sans O_2**		**Aéré**		**Saturé O_2**	
	Φ_f	***%***	**Φ_f**	***%***	**Φ_f**	***%***
254 nm	15×10^{-3}	*72%*	15×10^{-3}	*51%*	19×10^{-3}	*40%*
313 nm	$1{,}5 \times 10^{-3}$	*47%*	$1{,}6 \times 10^{-3}$	*39%*	$2{,}0 \times 10^{-3}$	*30%*

Tableau A-12 : Effet l'oxygène sur le rendement quantique de formation de BZT

Dans le but d'identifier le chemin réactionnel conduisant à la formation de la BZT, différentes irradiations ont été effectuées à 310 nm dans différents solvants ou mélanges de solvants. La Figure A-33 montre que la formation de la BZT n'est pas favorisée par la présence de 20 % de méthanol ou d'isopropanol utilisée comme agent réducteurs. Cependant, l'utilisation de l'acétonitrile pur comme solvant, inhibe totalement sa formation. Ce résultat permet ainsi d'émettre l'hypothèse que la voie majoritaire de formation de la benzotriazone correspond à une réaction de photohydrolyse.

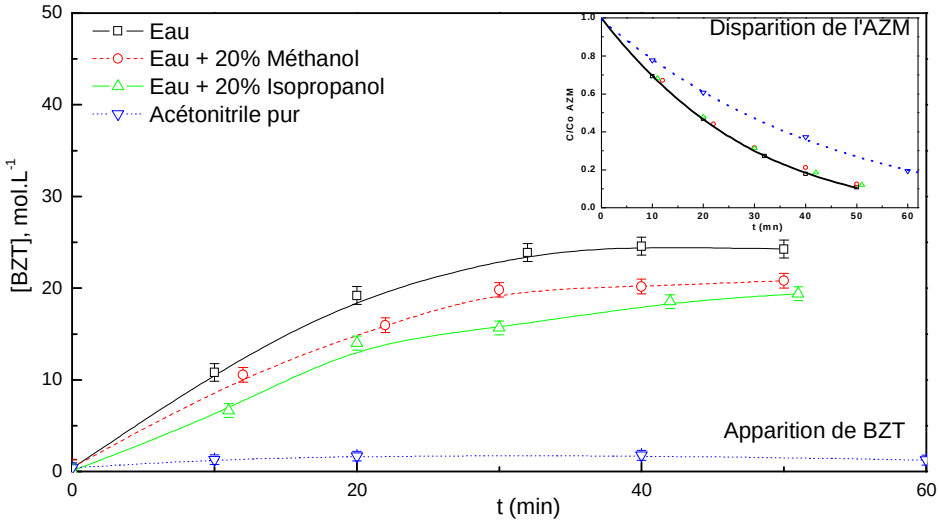


Figure A-33 : Effet de la nature du solvant sur la disparition de l'AZM et la formation de BZT. $[AZM]_0 = 8{,}8 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

La méthyle benzotriazone

En appliquant l'approximation mentionnée plus haut ($\varepsilon_{\text{méthyle BZT}} \approx \varepsilon_{BZT}$), le rendement quantique de formation de ce produit peut être évalué à environ 2,7 x 10^{-3} à 254 nm. Ceci correspond à environ 9% de la photodégradation de l'AZM.

Afin de mieux comprendre la photochimie de l'AZM, ces résultats vont être complétés par l'étude du comportement photochimique du composé majoritaire, la BZT. En effet, cette molécule semble être l'élément essentiel dans la photochimie de l'azinphos-méthyle : elle représente son motif chromophore et constitue, de loin, son produit majoritaire. Elle est donc susceptible d'expliquer la formation de certains sous-produits secondaires.

II.2. Photodégradation de la 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-one dans l'eau

II.2.1. Propriétés spectroscopiques

Le spectre d'absorption de la benzotriazone en solution aqueuse est donné sur la Figure A-34.

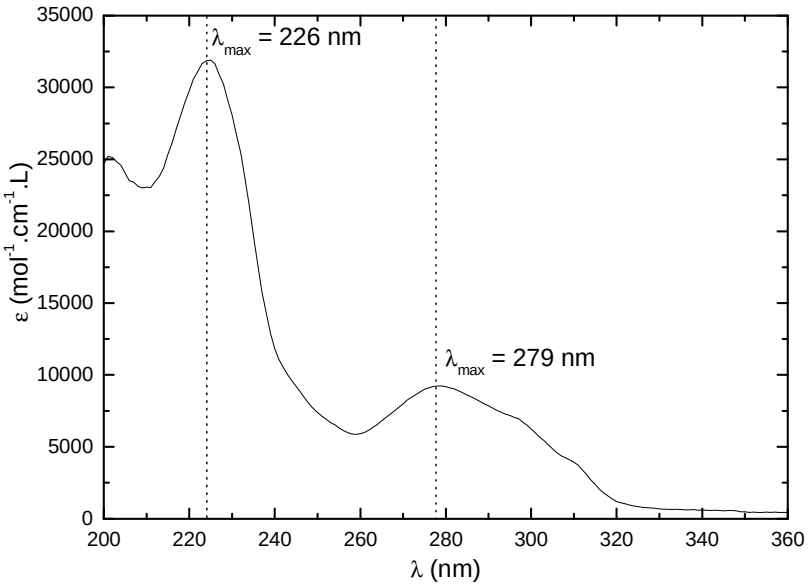


Figure A-34 : Evolution du coefficient d'absorption molaire ε de BZT en fonction de la longueur d'onde, ε en $mol^{-1}.L.cm^{-1}$, solutions dans l'eau, pH = 5,7.

Comme dans le cas de l'azinphos-méthyle, le spectre d'absorption comprend deux bandes d'absorption bien distinctes : à 226 nm (ε = 32000 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$) correspondant à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et 279 nm (ε = 9240 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$) correspondant à une transition de type $n \rightarrow \pi^*$. Cette dernière bande possède une intensité importante et un profil structuré. Elle est caractéristique du groupement triazine et correspond, comme dans le cas de l'azinphos-méthyle, à plusieurs types de transitions.

La dissolution de BZT dans l'eau s'accompagne d'une faible diminution du pH liée à la présence d'un équilibre de protonation – déprotonation de BZT (Figure A-35).

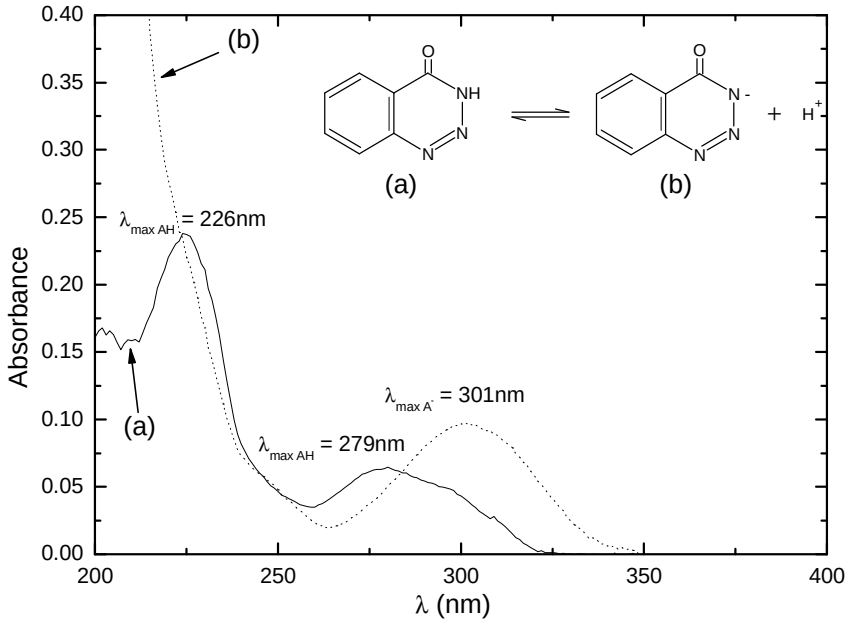


Figure A-35 : Spectre d'absorption UV-visible de BZT dans l'eau Ultra-Pure. [BZT]=1,2x10^{-5} M (a)- forme moléculaire, (b)- forme anionique.

Cet équilibre a été clairement mis en évidence par l'étude de l'évolution du spectre d'absorption de la BZT en fonction du pH. Cette évolution dans le domaine de pH 1,7–12,1 montre un déplacement du maximum d'absorption de 280 nm à 301 nm lorsque le pH augmente. On peut ainsi obtenir les spectres d'absorption associés aux formes moléculaire et anionique. Pour la forme anionique, un maximum d'absorption apparaît à 301 nm, avec un coefficient d'absorption molaire estimé à 15600 mol^{-1}.L.cm^{-1}. Il est à noter que la forme anionique présente un recouvrement beaucoup plus important avec le spectre d'émission solaire.

La détermination du pKa lié à cet équilibre a pu être réalisée en traçant la variation de l'absorbance à 280 nm et/ou à 301 nm en fonction du pH. Les courbes de variation de l'absorbance représentées sur la Figure A-36 permettent d'évaluer le pKa à 7,5 ± 0,1 par ajustement mathématique en utilisant la formule suivante :

$$Absorbance\ totale_{\lambda} = C_o \varepsilon_{A^-} + C_o \left(\varepsilon_{AH} - \varepsilon_{A^-} \right) \frac{10^{-pH}}{10^{-pka} + 10^{-pH}}$$

Avec C_0 la concentration totale de BZT en M, ε_{A^-} et ε_{AH} représentent respectivement les coefficients d'absorption molaire des formes anionique et neutre en M^{-1}.cm^{-1}.

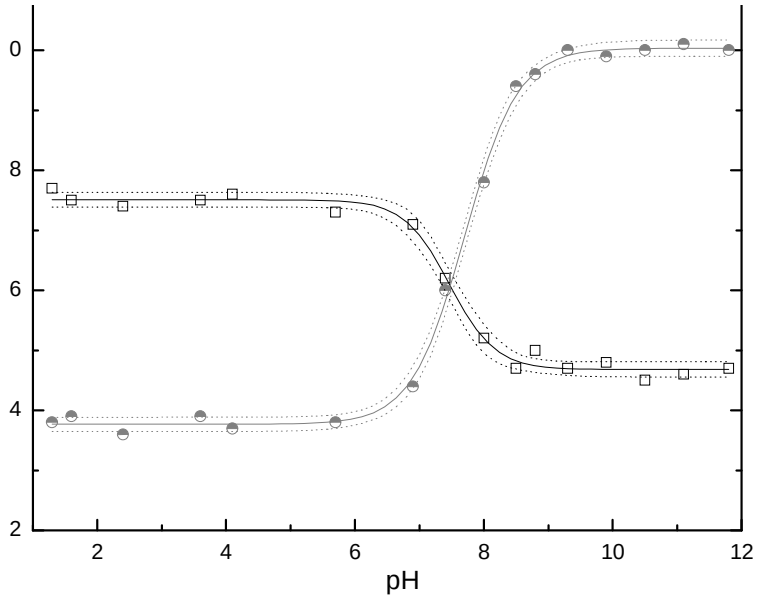


Figure A-36 : Variation de l'absorbance à 279 nm et à 301 nm en fonction du pH.

II.2.2. Dégradation de la BZT sous irradiation continue

L'étude de la phototransformation de la BZT sous excitation directe a été effectuée avec les formes moléculaire et anionique : formes susceptibles d'être présentes dans les eaux naturelles.

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la cinétique de disparition de la BZT. Dans ce but, une solution aqueuse aérée de BZT (C_0 = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}) à pH 5,7 a été irradiée à 254 nm (Figure A-37). La disparition totale du composé est obtenue au bout de 80 minutes. La cinétique de disparition correspond à une loi du premier ordre avec un temps de demi-vie de 16 minutes.

L'évolution du spectre d'absorption UV-visible montre une diminution importante de l'absorption à 226 nm et 279 nm. Ceci caractérise bien évidemment la disparition de BZT. Une augmentation de l'absorbance dans le domaine 320-360 nm analogue à celle constatée pour l'AZM est également observé. Contrairement à ce qui a été obtenu lors du suivi spectroscopique de l'irradiation de l'azinphos-méthyle, aucun déplacement de la bande n'a été observé dans le cas de la BZT.

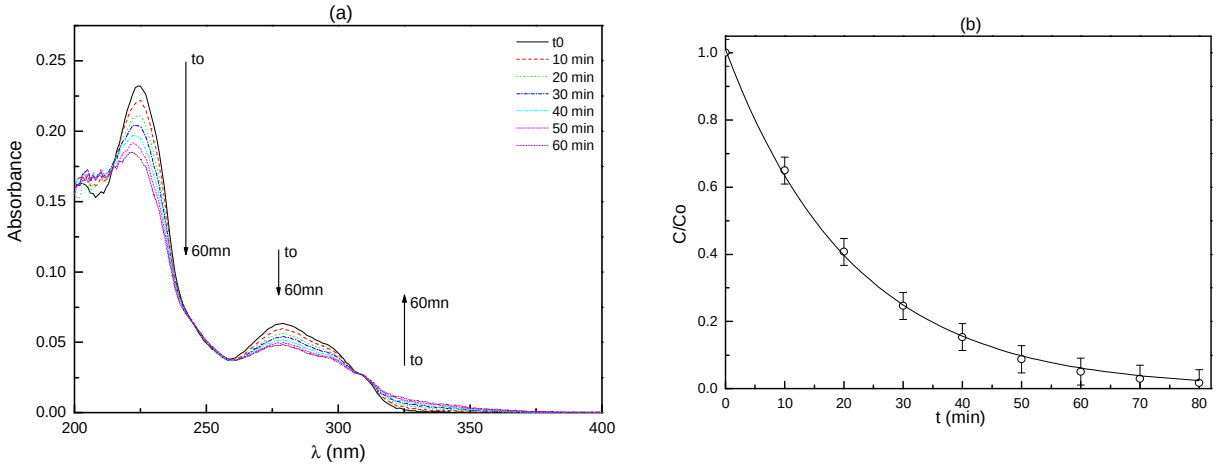
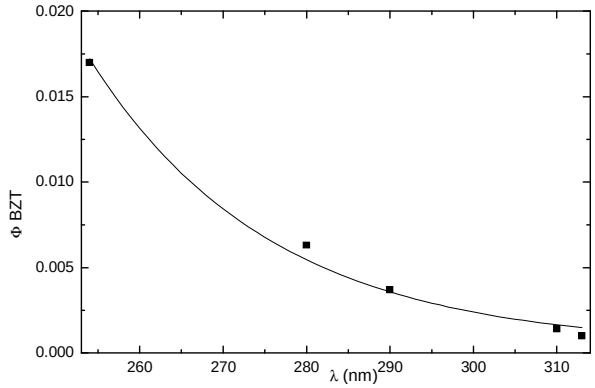


Figure A-37 : Photodégradation de l'AZM dans l'eau à 254 nm, [BZT]=1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH=5,7.
(a) Suivi du spectre d'absorption de la solution irradiée,
(b) Suivi HPLC du taux de conversion de l'AZM au cours de l'irradiation

Pour mieux appréhender le comportement photochimique de la BZT, nous avons déterminé le rendement quantique de disparition de BZT en faisant varier plusieurs paramètres : pH, concentration d'oxygène, longueur d'onde d'excitation, et concentration en BZT.

II.2.2.a. Effet de la longueur d'onde d'excitation

D'une manière similaire à celle obtenue avec l'azinphos-méthyle, le rendement quantique de disparition de BZT augmente avec la diminution de la longueur d'onde d'excitation. Ce résultat semble être lié au groupement triazine porté par les deux molécules. Comme indiqué sur la Figure A-38, on observe une augmentation du rendement quantique de la BZT d'un facteur 17 lorsque la longueur d'onde varie entre 313 et 254 nm.



λ (nm)	**Φ**
254	17,0 x 10^{-3}
280	6,3 x 10^{-3}
300	3,7 x 10^{-3}
310	1,4 x 10^{-3}
313	1,0 x 10^{-3}

Figure A-38 : Evolution du rendement quantique de BZT en fonction de longueur d'onde d'excitation, milieu aéré, pH = 11.

II.2.2.b. Effet du pH de la solution et de la concentration en oxygène

$[O_2]$, M [98]	**pH = 4**	**pH = 5,7**	**pH = 11**
$< 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$11,0 \times 10^{-3}$	25×10^{-3}
$2,7 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$17,0 \times 10^{-3}$
$1,27 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$13,0 \times 10^{-3}$

Tableau A-13 : Rendement quantique de disparition de BZT en fonction de la concentration d'oxygène et à différents pH. [BZT] = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

Effet du pH

Les différentes valeurs du Tableau A-13 montrent que le rendement quantique de disparition de BZT dépend fortement du pH. Il est faible en milieu acide et élevé en milieu basique. A pH = 11, la BZT est uniquement sous sa forme monoanionique : cette forme apparaît donc être la forme la plus photoréactive dans nos conditions expérimentales. Il faut noter qu'aucune disparition à l'abri de la lumière n'a été observée dans nos conditions expérimentales.

Effet de l'oxygène

Le rendement quantique de disparition de BZT a été également déterminé à 254 nm en faisant varier la concentration d'oxygène. Les différentes valeurs du Tableau A-13 montrent que l'oxygène dissous provoque une inhibition importante de la réaction photochimique. En effet, à pH = 11, une inhibition de 50% est observée lors de la saturation de la solution en oxygène. Cet effet est indépendant du pH de la solution.

II.2.2.c. Effet de la concentration initiale

C, µM	**6,0**	**12,0**	**31,0**
Φ BZT	$8,9 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$

Tableau A-14 : Rendement quantique de disparition en fonction de la concentration initiale de BZT, en milieu aéré, pH = 11, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

Comme indiqué sur le tableau ci dessus, aucun effet de la concentration initiale de BZT n'a été observé. Le processus de phototransformation est donc principalement monomoléculaire.

II.2.3. Spectroscopie laser nanoseconde

Dans le but de comprendre le mécanisme primaire mis en jeu lors de la phototransformation de la BZT de façon plus complète, nous avons entrepris une étude en spectroscopie résolue en temps nanoseconde. L'excitation a été réalisée en utilisant la quatrième harmonique d'un laser Nd : YAG ($\lambda_{excitation}$ = 266 nm).

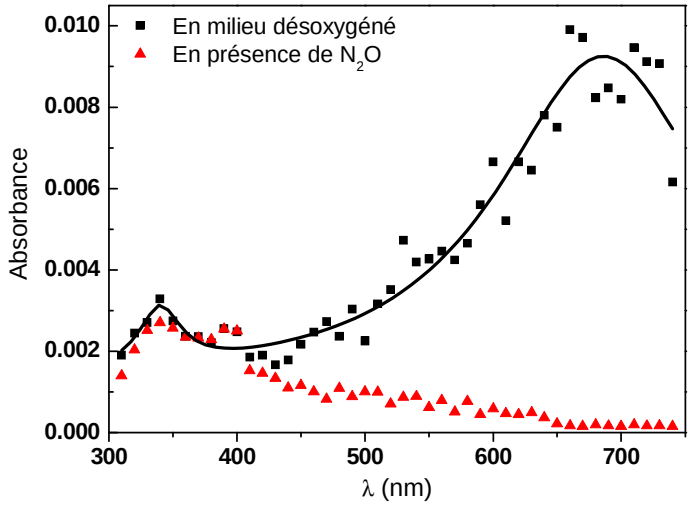


Figure A-39 : Spectres d'absorption des espèces transitoires, en milieu désoxygéné et en présence d'oxyde nitreux, obtenus à t = 2 µs après l'impulsion laser. [BZT] = 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,7, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm.

La Figure A-39 présente le spectre d'absorption obtenu à la fin de l'impulsion laser d'une solution désoxygénée de BZT 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1} à pH = 5,7. Elle montre deux bandes d'absorption bien distinctes à 330 nm et 700 nm. L'étude de l'évolution de l'absorbance enregistrée à ces longueurs d'onde en fonction de la puissance du laser nous indique que nous sommes en présence de processus monophotoniques.

Bande d'absorption λ_{max}= 700nm

La bande à grande longueur d'onde peut être attribuée avec certitude à l'électron solvaté [100]. Elle disparaît totalement lorsque la solution est saturée en oxyde nitreux (N_2O) (un piégeur efficace d'électrons solvatés).

L'effet de l'oxygène sur la cinétique de disparition de l'absorbance à $\lambda_{analyse}$ = 700nm, caractérisant l'absorption de l'électron solvaté, est donné sur la figure ci-dessous.

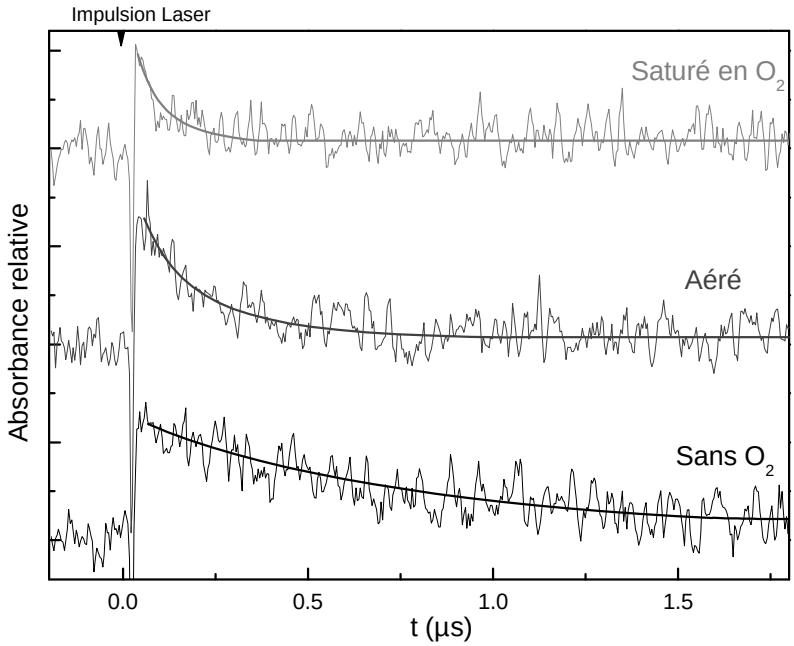


Figure A-40 : Evolution de l'absorbance à 700 nm en fonction de la concentration d'oxygène. [BZT] = 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm, pH = 5,7.

La vitesse de disparition de l'électron solvaté augmente rapidement lorsque la concentration d'oxygène augmente. En effet, sa réaction avec l'oxygène conduit à la formation de l'anion superoxyde selon la réaction :

$$e^-_{aq} + O_2 \xrightarrow{k} O_2^{-\bullet} \qquad k = 2{,}1 \times 10^{10}\ mol^{-1}.L.s^{-1}\ [101]$$

La constante de premier ordre, k_{obs}, est donnée par la relation suivante :

$$k_{obs} = k_1 [O_2] + k_0$$

k_{obs} représente la constante de vitesse observée (s^{-1}), k_1 représente la constante de vitesse de la réaction de l'oxygène avec l'électron solvaté ($mol^{-1}.L.s^{-1}$) et k_0 est la constante de vitesse de disparition de l'électron solvaté en absence de l'oxygène (s^{-1}). Toutes ces grandeurs sont déterminées graphiquement à partir du tracé de la droite $k_{obs}=f([O_2])$.

Les valeurs des constantes de vitesse sont reportées dans le Tableau A-15. La disparition de cette absorbance est ainsi 20 fois plus rapide en milieu suroxygéné (τ =0,04 µs) qu'en milieu désoxygéné (τ =0,77µs).

$[O_2]$, M [98]	**$< 10^{-5}$**	**$2,7 \times 10^{-4}$**	**$1,27 \times 10^{-3}$**
k_{obs} , s^{-1}	$1,3 \times 10^{6}$	$6,3 \times 10^{6}$	26×10^{6}
$\tau = 1/k_{obs}$, µs	0,77	0,16	0,04

Tableau A-15 : Constantes de vitesse de disparition observées, k_{obs}, et durée de vie d'électrons solvatés en fonction de $[O_2]$ à 25 °C. [BZT] = 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm, pH = 5,7.

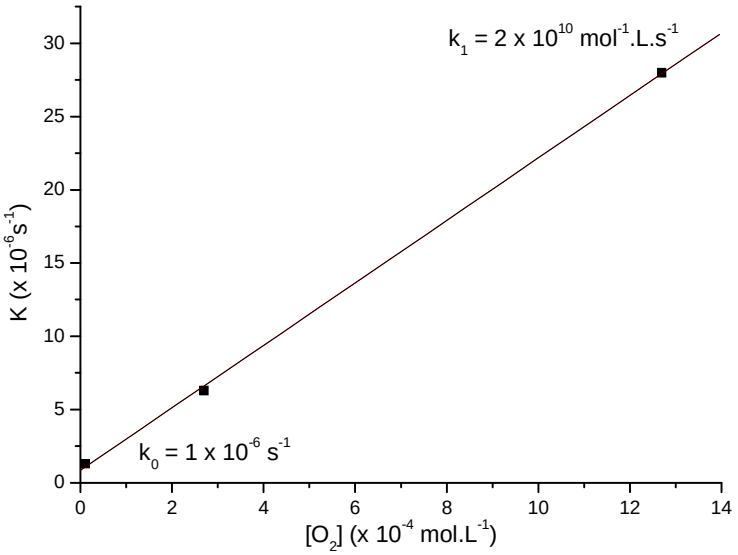


Figure A-41 : Constante de vitesse de premier ordre apparent de disparition d'électrons solvatés en fonction de la concentration d'oxygène.

A partir des valeurs figurant dans le Tableau A-15, nous avons pu tracer k_{obs} =f ($[O_2]$) (Figure A-41). La constante de vitesse de second ordre de ce processus a été évaluée à k_1 = 2,0 x 10^{10} $mol^{-1}.L.s^{-1}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [101].

Bande d'absorption λ_{max} = 330 nm

L'analyse du signal obtenu à cette longueur d'onde montre que nous sommes en présence d'une espèce de plus grande durée de vie (Figure A-42). Cette échelle de temps étant de l'ordre d'une dizaine de secondes, l'absorbance à 330 nm ne peut pas être attribuée à l'électron solvaté (τ < 1 µs). Il s'agit donc bien d'une deuxième espèce transitoire de durée de vie plus longue (nommée T).

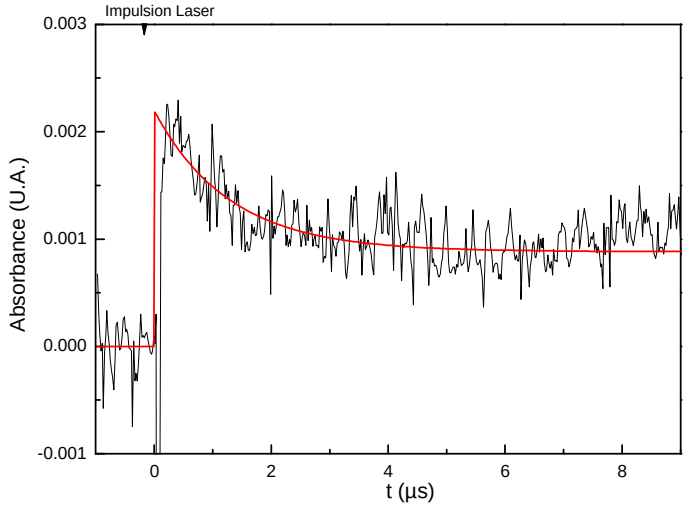


Figure A-42 : Evolution de l'absorbance à $\lambda_{analyse}$ = 330 nm, [BZT] = 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm, pH = 5,7.

Nous avons suivi la cinétique de disparition de T en fonction de la concentration en oxygène. Elle suit une cinétique de pseudo premier ordre. La constante de vitesse observée, k_{obs}, augmente avec la concentration en oxygène permettant de conclure à une désactivation efficace de T.

$[O_2]$, M [98]	**< 10^{-5}**	**2,7 x 10^{-4}**	**1,27 x 10^{-3}**
k_{obs} , s^{-1}	0,5 x 10^6	1,3 x 10^6	5,3 x 10^6
$\tau = 1/k_{obs}$, µs	2,0	0,8	0,2

Tableau A-16 : Constantes de vitesse de disparition observées, k_{obs}, de l'espèce transitoire T en fonction de la concentration en oxygène, [BZT]= 5,0 x 10^{-5} mol.L^{-1}, $\lambda_{excitation}$= 266 nm, pH = 5,7.

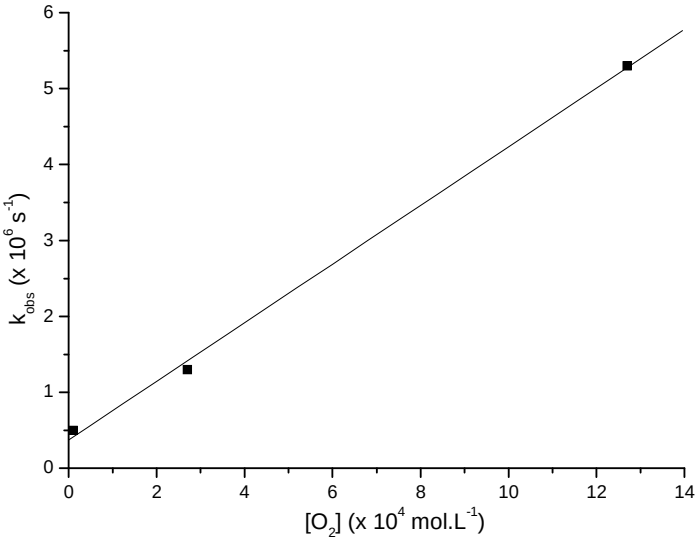


Figure A-43 : Constante de vitesse de premier ordre apparent de disparition de l'espèce transitoire T en fonction de la concentration en oxygène.

La constante de vitesse de second ordre, représentant le processus de désactivation de l'espèce T par l'oxygène, peut être évaluée grâce à la pente de la droite k_{obs} =f ([O_2]) (Figure A-42). Elle est égale à 3,9 x 10^9 $mol^{-1}.L.s^{-1}$. L'effet de l'oxygène, sur la vitesse de disparition de T et sur le rendement quantique de disparition de BZT obtenu par irradiation continue (Figure A-20, p.48), indique, selon toute vraisemblance, que T correspond à la formation d'un état excité triplet.

L'étude de la BZT en spectroscopie laser nanoseconde a permis de mettre en évidence deux processus distincts : la photoéjection d'électrons et l'implication d'un état excité triplet.

II.2.4. Etude analytique de la photodégradation de la benzotriazone

Sur le chromatogramme d'une solution de BZT (C = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}) irradiée à 310 nm à pH = 11, trois principaux photoproduits sont observés.

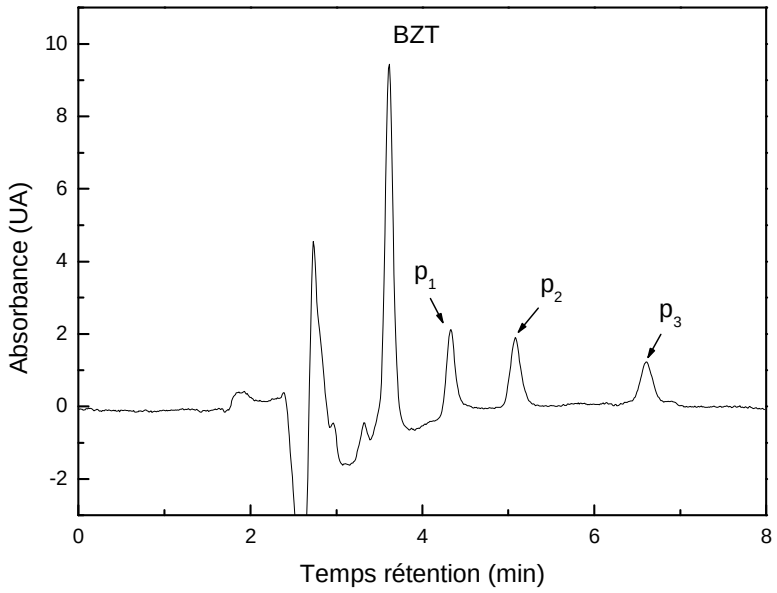


Figure A-44 : Chromatogramme HPLC d'une solution de BZT (C_0 = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 11, milieu désoxygéné) irradiée pendant 30 min à 310 nm. $\lambda_{détection}$ = 225 nm.

II.2.4.a. Résultats LC-MS

L'analyse des photoproduits de BZT a été réalisée par LC/MS en mode d'ionisation type Electrospray positif. Les produits P_2 et P_3 n'ont pas pu être identifiés.

<u>Le Produit P_1</u> ($t_{rétention}$ = 4,3 min)

Le produit P_1 présente le même temps de rétention, spectre d'absorption et spectre de masse que l'acide anthranilique observé au cours de l'irradiation de l'azinphos-méthyle. Sa cinétique de formation laissait envisager qu'il était issu de processus de dégradation secondaire, il est donc très certainement issu de la phototransformation de la BZT.

Autre produit identifié par LC/MS

Dans nos conditions expérimentales, un produit de masse [M+H$^+$] = 239 a été détecté en mode ES+. Son spectre d'absorption présente trois bandes à 220, 244 et 340 nm (Tableau A-17). L'analyse du spectre de masse permet de proposer une structure chimique issue d'une réaction de condensation.

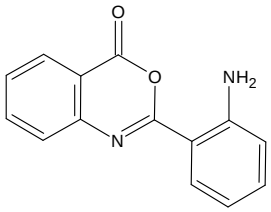
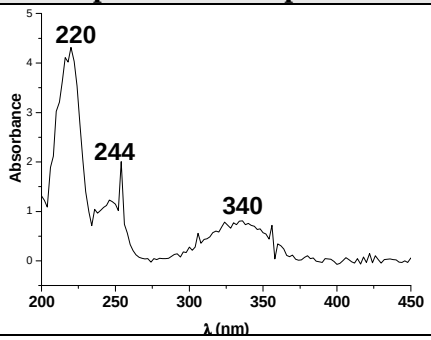
Structure proposée	Spectre d'absorption
	

Tableau A-17 : Structure et spectre d'absorption du produit de condensation.

L'irradiation à 310 nm, en milieu aéré, de la BZT (1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH= 5,7) en solution dans l'acétonitrile montre une évolution du spectre d'absorption complètement différente de celle observée en milieu aqueux. Comme le montre la Figure A-45, le développement d'une bande d'absorption à 338 nm est clairement observé. Le spectre obtenu après irradiation est similaire à celui obtenu pour le produit de condensation précédemment cité.

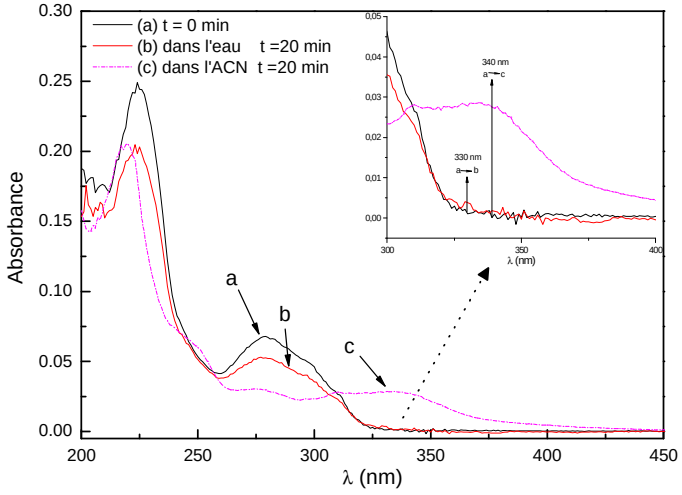


Figure A-45 : Evolution du spectre d'absorption de BZT (C_o = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,7), milieu aéré, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm. (a) en solution aqueuse (eau ou ACN) non irradiée, (b) irradié 20 minutes dans l'eau, (c) irradié 20 min en solution dans l'Acétonitrile (ACN).

Une analyse par chromatographie liquide a confirmé ces résultats en montrant la formation majoritaire du produit de condensation au détriment de l'acide anthranilique (Figure A-46). Ces résultats indiquent clairement que la formation d'acide anthranilique n'est favorisée qu'en présence d'eau.

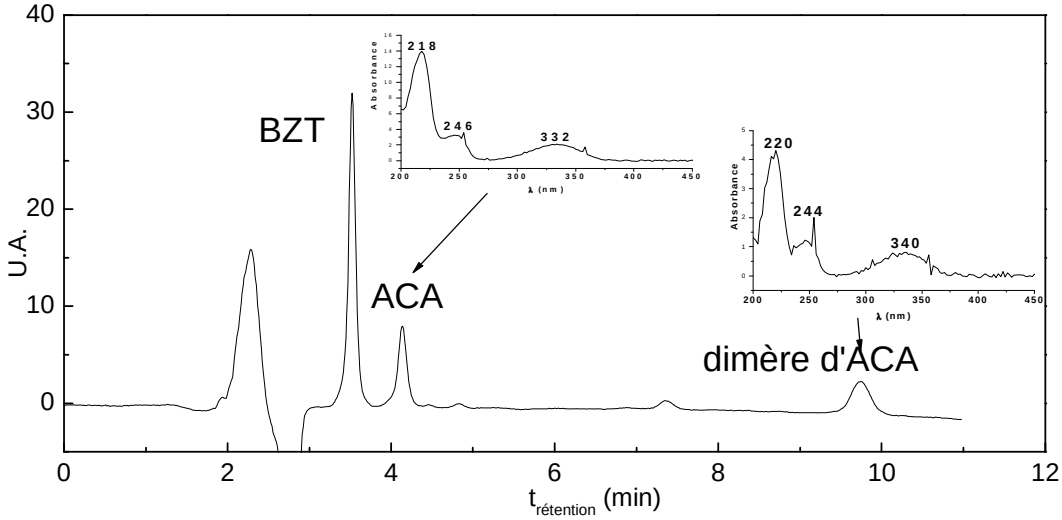


Figure A-46 : Chromatogramme HPLC ($\lambda_{détection}$ = 225 nm) d'une solution de BZT irradiée dans l'acétonitrile à λ = 310 nm (C_0 = 3,4 x 10^{-5} M), avec le spectre d'absorption des produits formés.

Pour approfondir la compréhension des mécanismes, nous avons étudié les cinétiques d'apparition des photoproduits dans différentes conditions expérimentales.

II.2.4.b. Cinétique d'apparition de l'acide anthranilique

Des solutions de BZT (C = 1,2 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 11) ont été irradiées en enceinte polychromatique ($\lambda_{excitation}$ = 310 nm) en faisant varier la concentration d'oxygène. Bien que certains photoproduits soient observés dans les deux conditions de travail, leurs cinétiques de formation présentent quelques différences (Figure A-47). Cependant, il s'est avéré parfois difficile d'établir ces cinétiques car ces composés se dégradent photochimiquement et ne s'accumulent donc pas dans le milieu réactionnel.

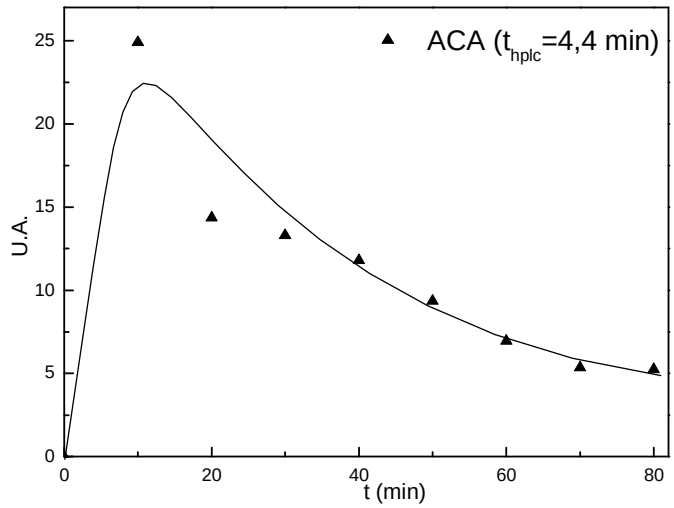


Figure A-47 : Cinétique de formation de l'Acide anthranilique lors de la dégradation de BZT ($C = 1,2 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}, pH = 11, milieu désoxygéné, $\lambda_{excitation}$ = 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

La formation de l'ACA intervient dès le début de l'irradiation quelles que soient les conditions expérimentales, et sa concentration passe par un maximum puis diminue progressivement du fait de sa photodégradation. Sa formation est défavorisée en présence d'oxygène. il s'accumule deux fois plus en milieu désoxygéné qu'en milieu suroxygéné avec une concentration maximale égale à $1,83 \times 10^{-6}$ mol.L^{-1} : l'oxygène semble être un facteur inhibiteur de la formation de ce photoproduit.

II.3. Mécanisme de photodégradation de l'azinphos-méthyl

La dégradation de l'azinphos-méthyle semble être un processus efficace sous irradiation lumineuse à $\lambda < 320$ nm. Cependant, cette transformation ne se produit pas avec le même rendement en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Elle augmente lorsque la longueur d'onde diminue. La même évolution a pu être observée dans le cas de l'étude de la Benzotriazone qui représente le groupement chromophore de l'AZM. La Figure A-48 nous donne l'évolution des rendements quantiques de l'azinphos-méthyle et de la benzotriazone BZT en fonction de la longueur d'onde comparée aux spectres d'absorption des deux composés. Elle montre clairement que l'augmentation devient très importante pour une excitation spécifique dans la bande π-π*.

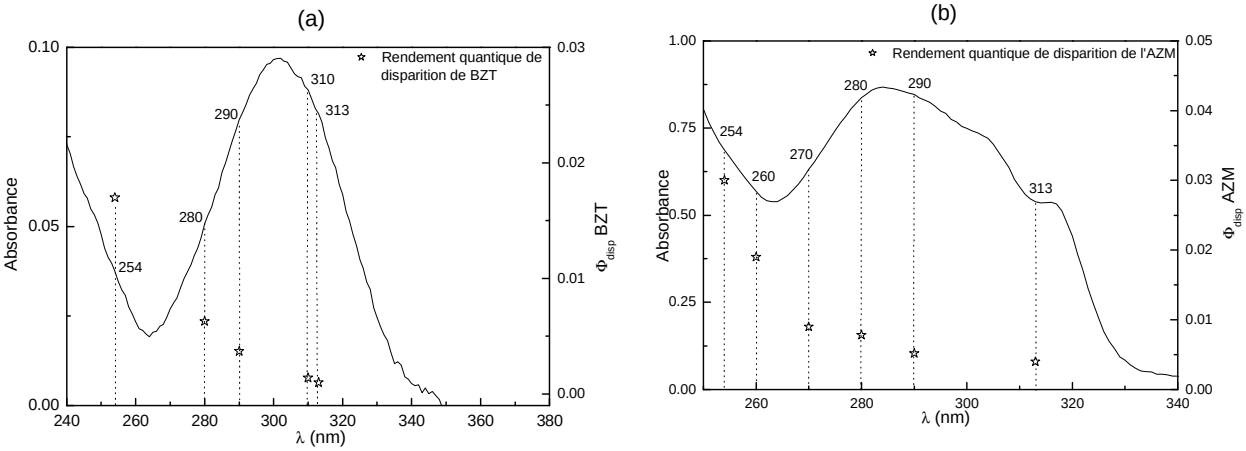


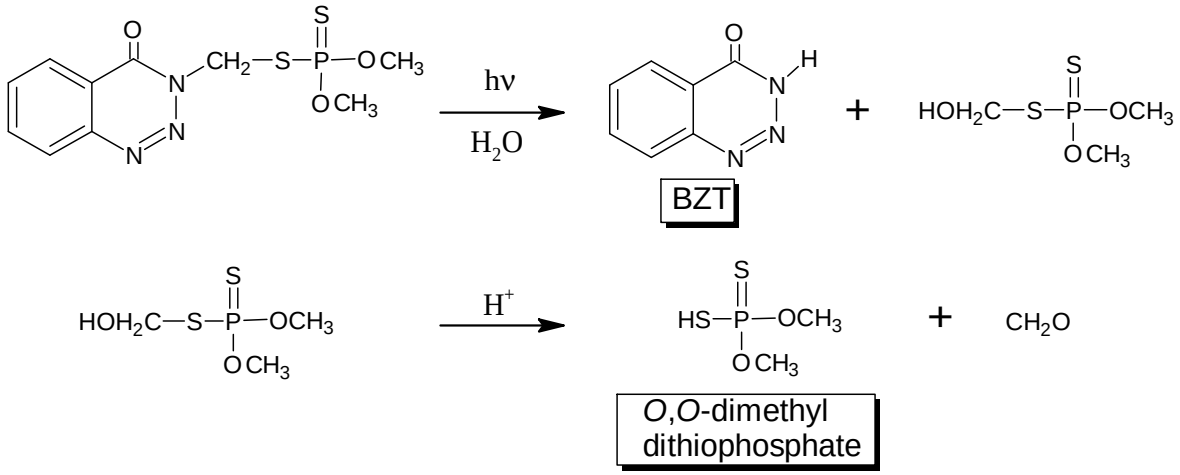
Figure A-48 : Comparaison entre les évolutions du rendement quantique de disparition et de l'absorption de la BZT (a) et de l'AZM (b) en fonction de la longueur d'onde.

Cet effet de longueur d'onde, assez rare dans la photochimie des molécules organiques, a été reporté dans le cas de certains organophosphorés aromatiques [60]. Il pourrait être dû à l'implication de plusieurs processus de types : photoionisation, réactivité de différents états excités et scission homolytique impliquant des liaisons d'énergies différentes. Les résultats expérimentaux obtenus ne nous ont pas permis d'avancer une suggestion à cet effet et les trois voies demeurent possibles. La détection des électrons solvatés en très faible quantité, dans le cas de l'azinphos-méthyle, peut éventuellement être attribuée à une recombinaison en cage efficace des espèces formées.

Mécanisme de photodégradation de l'azinphos-méthyle

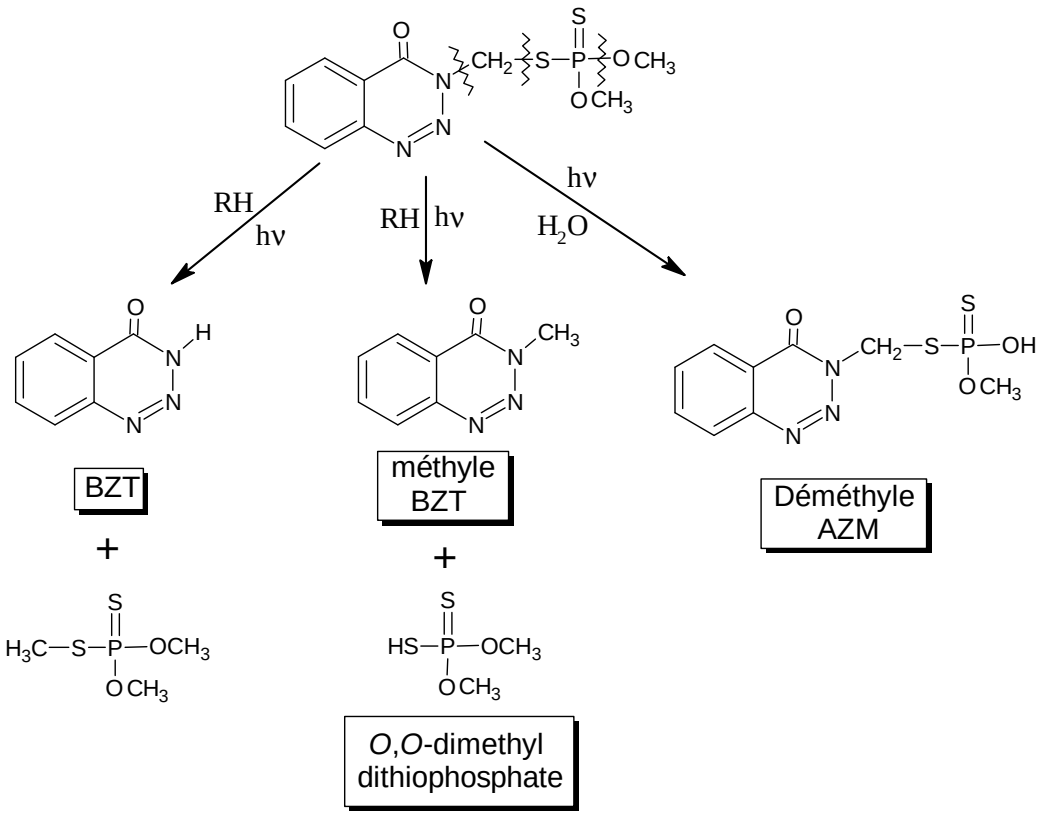
Nous avons clairement démontré que le rendement quantique de disparition de l'azinphos-méthyle est très peu sensible à la concentration d'oxygène dans le milieu. Il semble augmenter assez légèrement lorsque la concentration d'oxygène augmente. Ces observations permettent d'avancer que l'état excité triplet de l'AZM n'intervient pas dans le processus photochimique. De plus, dans nos conditions expérimentales et à l'exception des traces d'électrons solvatés, aucune espèce transitoire d'absorption significative n'a pu être observée lors des études par photolyse laser nanoseconde. L'état excité singulet semble ainsi être le principal précurseur de la photodégradation du pesticide.

Le photoproduit majoritaire dans la photochimie de l'azinphos-méthyle est la benzotriazone. Elle représente 50% de la conversion. Sa formation est inhibée à plus de 90% lorsque l'irradiation est entreprise dans l'acétonitrile. Par conséquent, sa formation met essentiellement en jeu l'eau comme réactif dans des réactions d'hydrolyse de l'état excité singulet. Cette voie de réaction est consolidée par la présence dans le mélange réactionnel du composé (O,O-dimethyl dithiophosphate). En accord avec les données de la littérature [59], ce dernier est issu de la décomposition à température ambiante du thiophosphate S-(hydroxymethyl) O,O-dimethyl dithiophosphate.



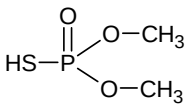
Etant donnée la nature des autres photoproduits primaires formés, des coupures homolytiques ou héterolytiques des liaisons de la chaîne latérale de l'azinphos-méthyle peuvent être envisagées à partir de l'état excité singulet. Ces différentes scissions, décrites dans la

littérature [74], mettent en jeu les liaisons N-C, C-S et P-O et conduisent à la formation de la benzotriazone, la benzotriazone méthyle, un produit de démethylation. La présence d'un donneur d'hydrogène RH (photoproduits, solvant…..) est nécessaire pour les deux premières réactions.

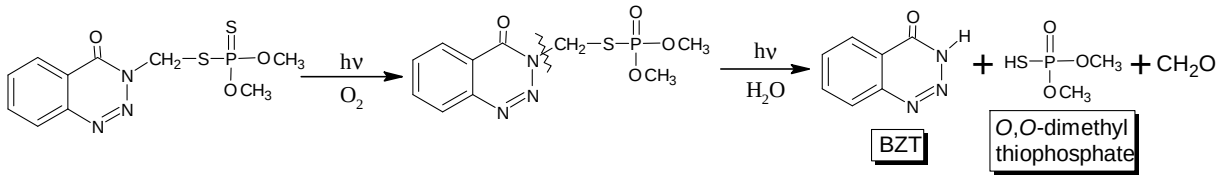


Au cours de l'étude analytique de l'azinphos-méthyle, nous n'avons pas pu détecter la présence de sa forme oxon. Ce surprenant résultat est en plein accord avec les récents travaux publiés par Kralj *et al.* [55] sur la toxicité de l'azinphos-méthyle. Cependant, la nature de certains produits détectés permet d'émettre l'hypothèse de la formation primaire du dérivé oxon et de sa très rapide disparition, dans nos conditions expérimentales, sous excitation lumineuse.

Parmi les produits détectés de type oxon, nous pouvons citer le produit d'oxydation du dérivé O,O-dimethyl dithiophosphate déjà observé dans la littérature [55].



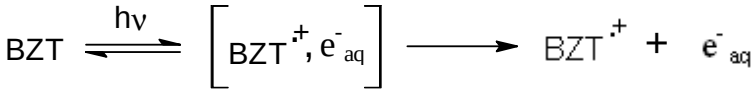
Il est à noter que la quantité de ce dernier produit semble fortement varier avec la teneur en oxygène, en accord avec une réaction d'oxydation. Le processus de formation photochimique, similaire à celui proposé pour l'azinphos-méthyle, peut être schématisé ci-dessous :

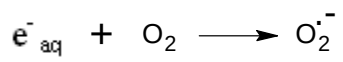


L'acide anthranilique étant clairement un produit secondaire provenant de la photochimie de la benzotriazone, son mécanisme de formation sera présenté dans la partie suivante.

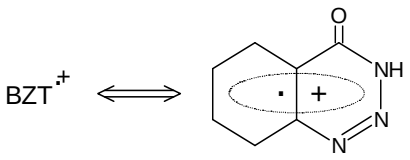
II.4. Mécanisme de photodégradation de la benzotriazone

Les études par photolyse laser entreprises sur la benzotriazone ont permis de mettre en évidence la formation significative de l'électron solvaté. Ce dernier, formé à partir de l'état excité singulet, provient essentiellement d'un processus monophotonique.



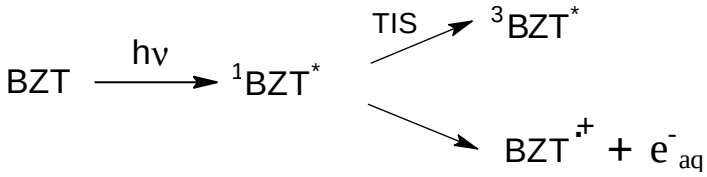


Avec

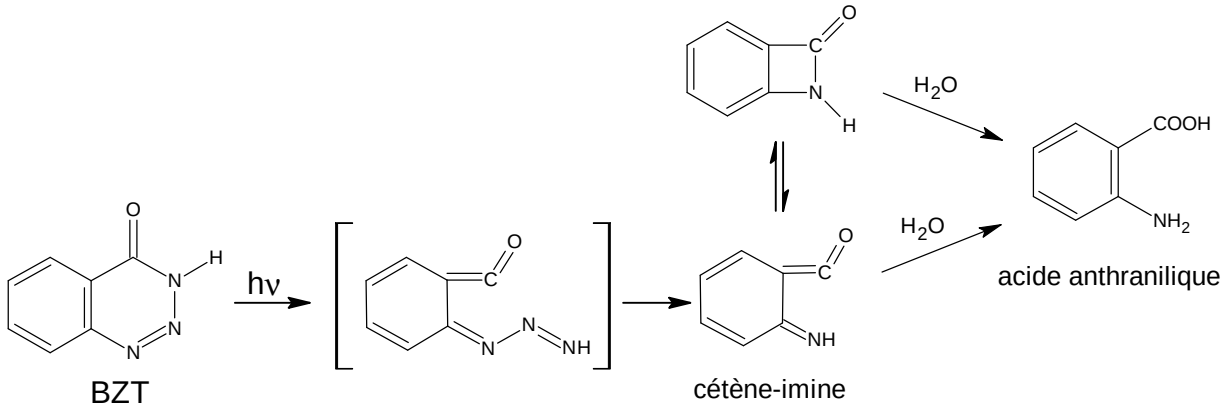


En plus de l'électron solvaté, nous avons clairement montré l'implication de l'état excité triplet dans la réactivité de la benzotriazone. Ce dernier réagit avec l'oxygène avec une constante de vitesse voisine de celle d'un processus contrôlé par la diffusion ($k = 3{,}9 \times 10^9$ $mol^{-1}.L.s^{-1}$). Cette réactivité explique en grande partie la diminution du rendement quantique de disparition de

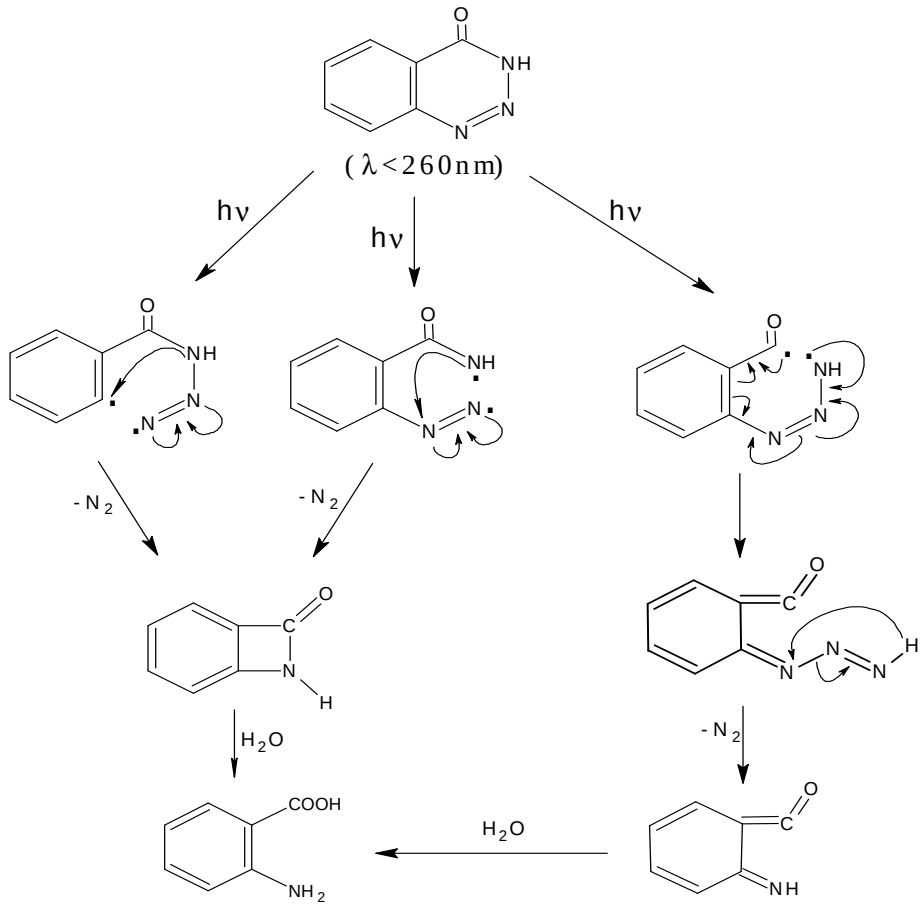
la benzotriazone en milieu saturé en oxygène. L'inhibition partielle de la réactivité est en faveur de l'intervention des deux états excités dans la dégradation de BZT : singulet et triplet.



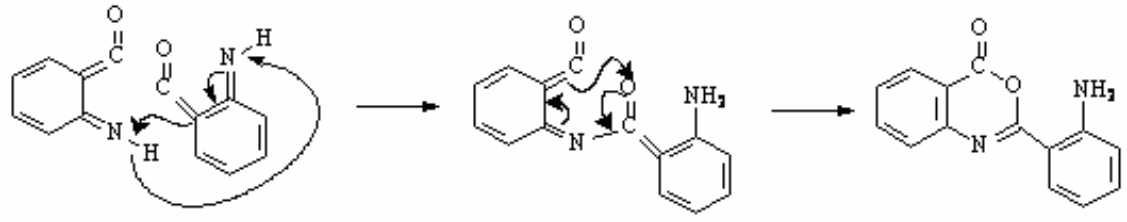
Le produit majoritaire formé sous irradiation lumineuse de BZT est l'acide anthranilique. Sa formation est partiellement inhibée en présence d'oxygène. Il provient donc en partie de l'état excité triplet. Différentes études en pyrolyse, thermolyse [82, 102-105], et photolyse [106] ont montré la conversion de BZT en acide anthranilique par ouverture du cycle triazine. Cette réactivité met en jeu la formation intermédiaire d'une cétène imine [82, 102, 104]. Ce dernier composé, instable à température ambiante a été clairement mis en évidence. Son hydrolyse conduit à la formation de l'acide anthranilique selon le mécanisme suivant :



L'acide anthranilique peut également être formé par coupure homolytique des liaisons N-N du cycle triazine pouvant expliquer, en partie, l'effet de longueur d'onde observé. La formation de l'intermédiaire cétène imine peut être également proposée :

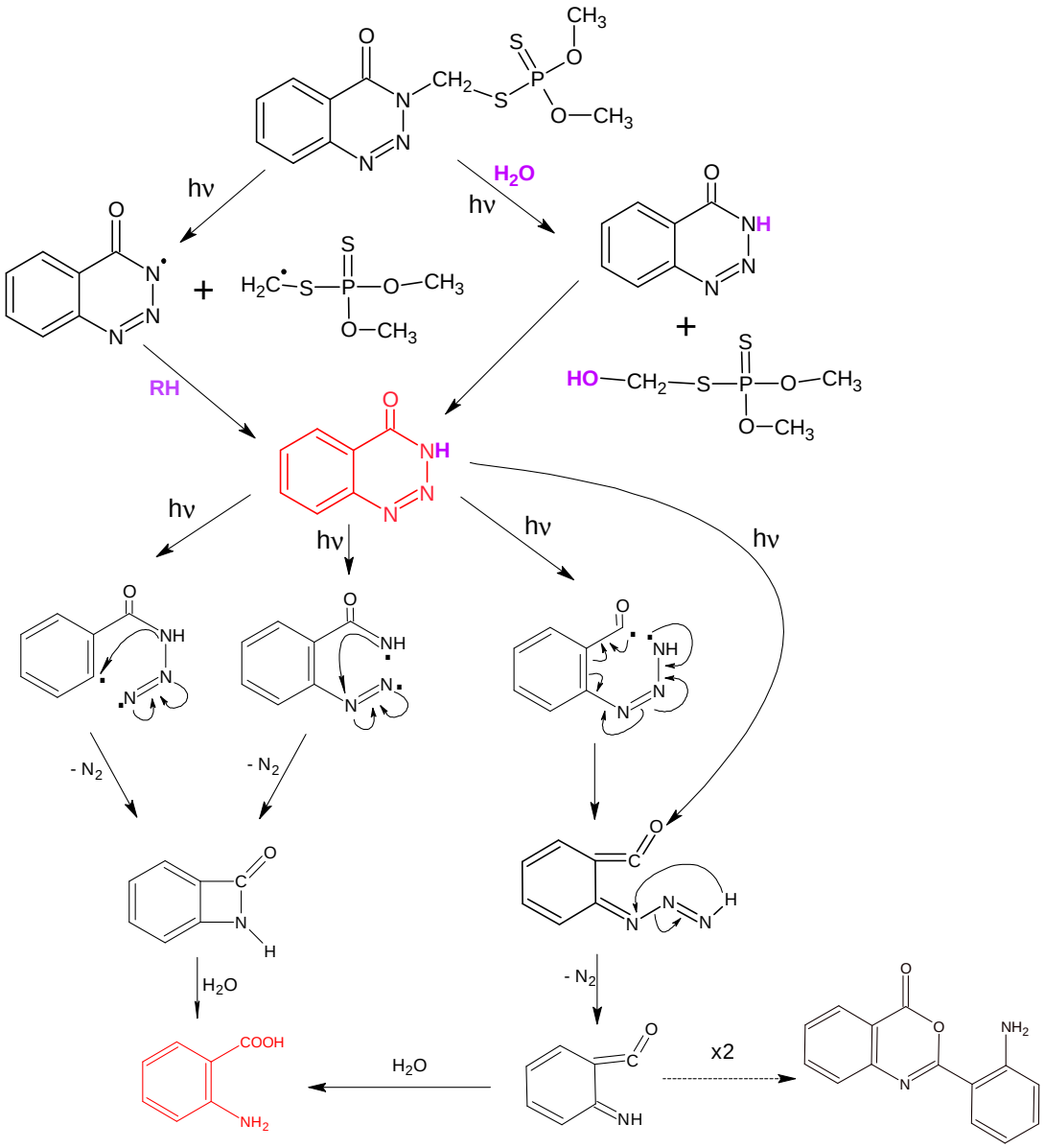


Dans tous les cas de figure, la formation de l'acide anthranilique n'est observée qu'en présence d'eau. Lorsque l'irradiation est effectuée dans l'acétonitrile, la formation d'un produit de condensation à partir du cétène imine est fortement favorisée. Ce type de réaction a également été observé dans des expériences de pyrolyse et thermolyse de motifs benzotriazones [103-105].



Récapitulatif du schéma réactionnel principal

En combinant les deux études, on peut établir un schéma complet de photodégradation de l'azinphos-méthyle du produit de départ aux produits secondaires.



III. Photodégradation du cyanophos dans l'eau

III.1. Propriétés spectroscopiques du cyanophos

Le pesticide organophosphoré cyanophos (CYA) possède un cycle phényle portant un groupement cyano comme groupement chromophore. En l'absence de lumière et à température ambiante, aucune dégradation du cyanophos n'est observée lorsque le pH de la solution est compris entre 2 et 10. Son spectre d'absorption UV-visible est représenté sur la Figure A-49.

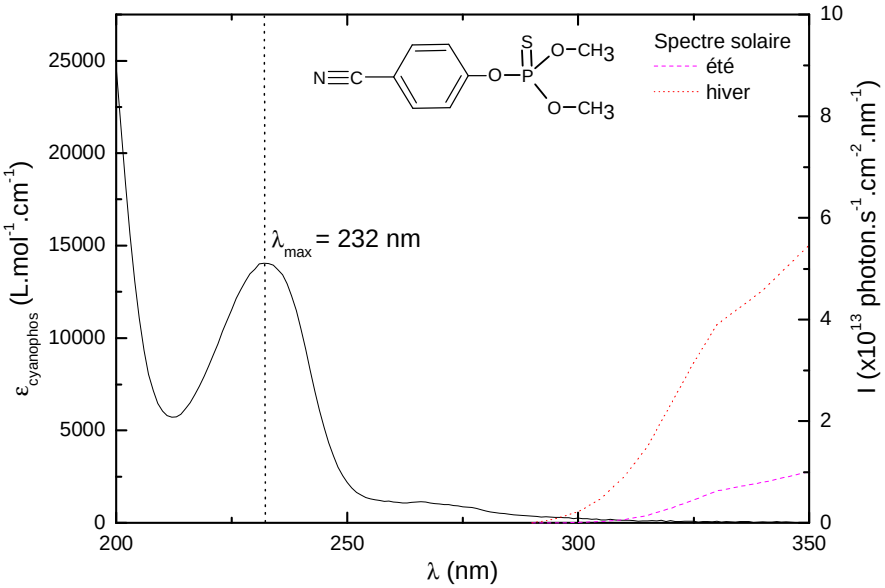


Figure A-49 : Spectre d'absorption UV-visible du cyanophos en solution aqueuse, pH = 5,4.

Il présente une bande d'absorption intense avec un maximum à 232 nm (ε = 14000 L.mol^{-1}.cm^{-1}) correspondant à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Une seconde bande est également observée à plus grande longueur d'onde (266 nm ; ε = 1200 L.mol^{-1}.cm^{-1}), très certainement due à une transition électronique de type $n \rightarrow \pi^*$. La Figure A-49 montre clairement que le recouvrement avec le spectre d'émission solaire est faible mais non négligeable. Il met essentiellement en jeu la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$. Le cyanophos est donc susceptible d'être dégradé par exposition à la lumière solaire.

III.2. Photodégradation du cyanophos sous irradiation continue

III.2.1. Dégradation du cyanophos à 254 nm.

Une solution de cyanophos (7,8 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5) a été irradiée à 254 nm. Le suivi de la disparition a été entrepris par spectrophotométrie UV-visible et par chromatographie HPLC (Figure A-50 (a) et (b)).

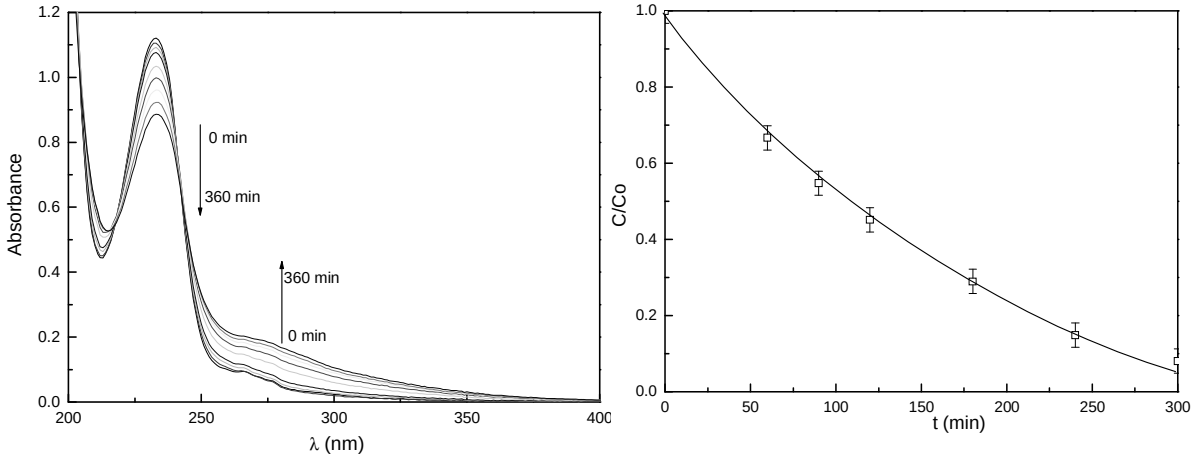


Figure A-50 : Photodégradation du CYA dans l'eau, à 254 nm, [CYA] = 7,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,5.
(a) Suivi du spectre d'absorption de la solution irradiée,
(b) Suivi HPLC du taux de conversion de l'AZM au cours de l'irradiation.

La dégradation totale du cyanophos a pu être obtenue après 6 heures d'irradiation dans nos conditions expérimentales. Elle suit une cinétique du premier ordre avec un temps de demi réaction de $t_{1/2}$ = 105 minutes. La constante de photodégradation de k_{254} = 6.8 ± 0.1 x 10^{-3} min^{-1}.

D'un point de vue spectroscopique, l'irradiation à 254 nm d'une solution de CYA entraîne d'importantes modifications :

- une diminution de l'absorbance à 232 nm, indiquant la photodégradation du pesticide.
- l'apparition de deux points isobestiques : 218 et 243 nm.
- une augmentation de l'absorbance dans le domaine 250 – 370 nm due à la formation de photoproduits.

Il est très important de noter que l'irradiation à 310 nm conduit aux mêmes changements du spectre UV-visible mais avec une vitesse beaucoup moins importante due au flux photonique et à la faible absorption à cette longueur d'onde. Malgré ce dernier paramètre, la disparition totale du CYA a pu être obtenue au bout d'une dizaine d'heures d'irradiation. Sur un plan qualitatif, l'excitation dans les bandes correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ semble conduire au même comportement photochimique.

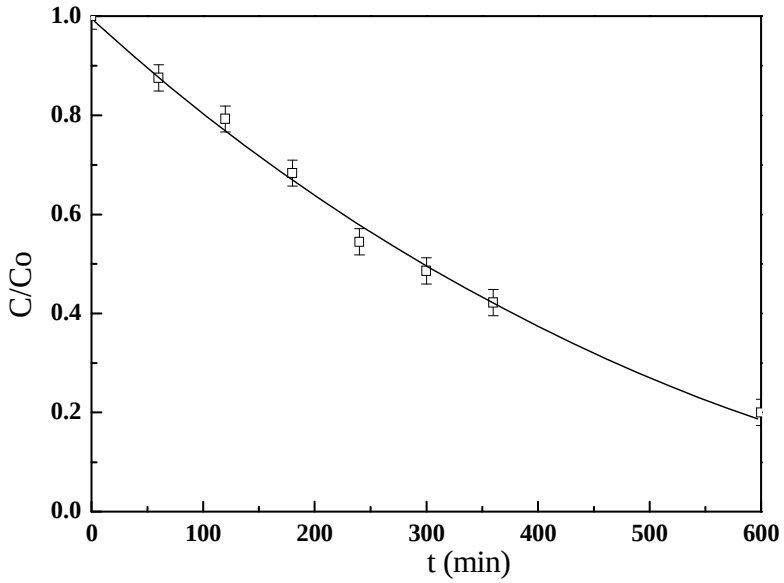


Figure A-51 : Photodégradation du CYA (C_0 = 7,8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, pH = 5,5) à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

L'étude quantitative a pu être réalisée en déterminant les rendements quantiques de phototransformation du cyanophos en faisant varier différentes conditions expérimentales : longueur d'onde d'excitation, concentration d'oxygène, pH, et concentration en cyanophos. Les valeurs des rendements quantiques sont données avec une incertitude de 8 à 10%.

III.2.2. Effet la longueur d'onde d'irradiation

Le Tableau A-18 donne le rendement quantique de disparition du cyanophos à 254 nm (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) et 270 nm (transition $n \rightarrow \pi^*$). Aucun effet de longueur d'onde sur le rendement quantique de disparition n'a été relevé. Contrairement au cas de l'azinphos-méthyle, la dégradation du cyanophos est indépendante de l'énergie d'excitation.

λ (nm)	**Φ**
254	1,8 x 10^{-2}
270	1,8 x 10^{-2}

Tableau A-18 : Effet de la longueur d'onde d'excitation sur le rendement quantique de disparition du cyanophos.

III.2.3. Effet de la concentration initiale

Le rendement quantique de disparition a été calculé pour différentes concentrations de CYA. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous. Aucun effet de la concentration n'est observé indiquant un processus de photodégradation monomoléculaire.

$[CYA]_o$, µM	**45**	**90**	**140**
Φ	1,8 x 10^{-2}	1,7 x 10^{-2}	1,8 x 10^{-2}

Tableau A-19 : Effet de la concentration initiale sur le rendement quantique de disparition du cyanophos.

III.2.4. Effet du pH

Le Tableau A-20 montre l'effet du pH sur le rendement quantique de disparition du CYA. Aucun effet du pH sur le rendement quantique de disparition n'a été reporté. La réaction d'hydrolyse devient prépondérante lorsque le pH de la solution est supérieur à 10. Toutes les expériences entreprises avec le cyanophos ont été réalisées dans le domaine de pH 2 à 9.

pH	**Φ**
2	1,8 x 10^{-2}
5,26	1,8 x 10^{-2}
9,5	1,9 x 10^{-2}
>10	Hydrolyse rapide

Tableau A-20 : Effet du pH sur le rendement quantique de disparition du cyanophos.

III.2.5. Effet de l'oxygène

Les résultats des irradiations à 254 nm en milieu aéré, oxygéné et désoxygéné sont représentés sur la Figure A-52. Ils montrent clairement que l'oxygène joue un rôle inhibiteur dans le processus de dégradation du cyanophos. Son effet est par ailleurs très important aux premiers instants d'irradiation. Les constantes de vitesse ainsi que les rendements quantiques de disparition sont reportés sur le Tableau A-21 montrant que la dégradation n'est que partiellement inhibée par l'oxygène.

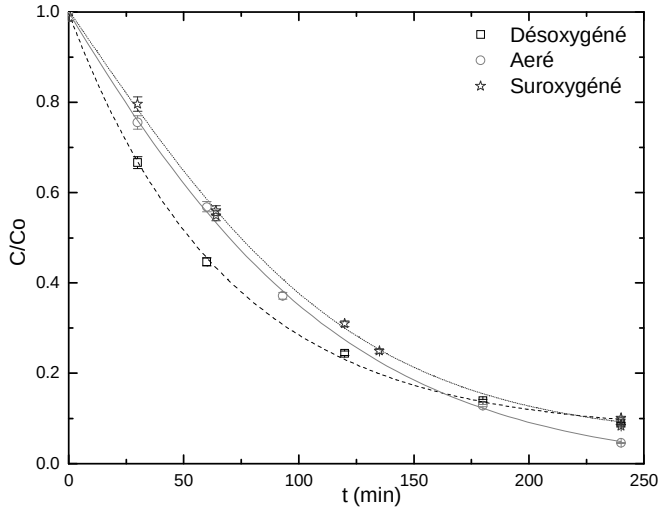


Figure A-52 : Effet de l'oxygène sur la disparition du CYA (C = 1,44 x 10^{-4} M, pH = 5,5). Irradiation à 254 nm.

[O2], M[98]	**k_{254} (± E) (min^{-1})**	**$t_{1/2}$ (min)**	**Φ_{disp}**
$1,27x10^{-3}$	1,4 (±0,1) x 10^{-4}	73	0,014
$2,7x10^{-4}$	1,5 (±0,1) x 10^{-4}	67	0,018
$<10^{-5}$	2,4 (±0,2) x 10^{-4}	52	0,027

Tableau A-21 : Effet de l'oxygène sur la cinétique de photodégradation du cyanophos sous excitation à 254 nm (k, Φ, $t_{1/2}$). E = Erreur relative.

Une étude par spectroscopie laser nanoseconde va nous permettre d'expliquer le rôle jouer par l'oxygène dans le comportement photochimique du cyanophos. Il est à noter que ces études n'ont pu être effectuées que par excitation à 266 nm (quatrième harmonique d'un laser Nd :YAG) correspondant à l'excitation sélective dans la bande correspondant à la transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ du cyanophos.

III.3. Spectroscopie laser nanoseconde du cyanophos

III.3.1. Absorbance des espèces transitoires formées

L'excitation laser à 266 nm d'une solution de cyanophos (1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5) conduit, en fin de pulse laser, à l'apparition d'espèces transitoires absorbant dans le domaine 270 – 800 nm. Le spectre d'absorption global obtenu sous excitation en milieu désoxygéné est donné sur la Figure A-53 (a).

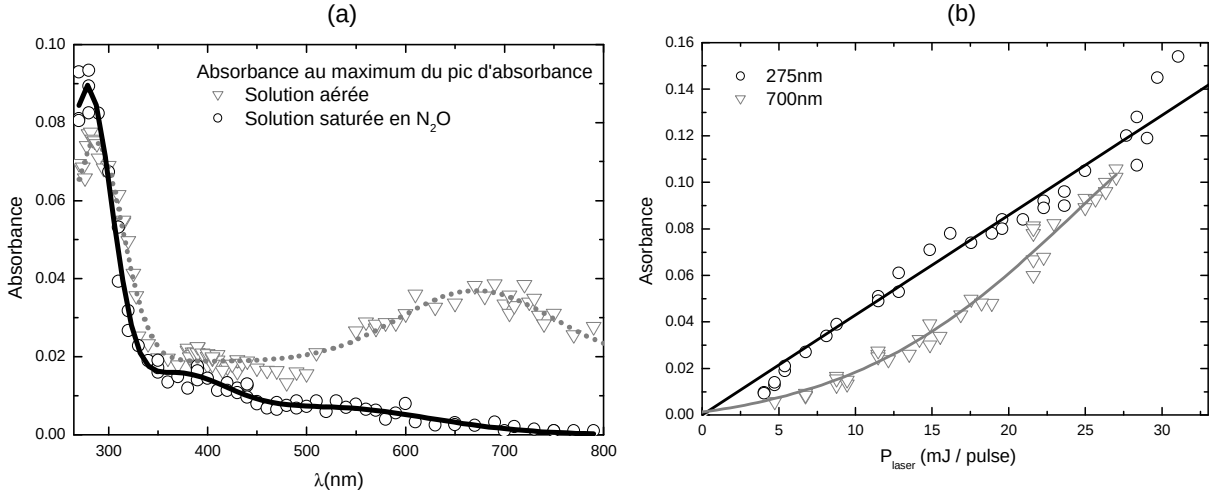


Figure A-53 : Etude en photolyse laser du CYA (C = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5).
(a) Spectre d'absorption des transients présents en solution, $\lambda_{excitation}$ = 266nm,
(b) Evolution de l'absorbance en fonction de la puissance du laser, $\lambda_{excitation}$ = 266nm.

Il montre trois maximums d'absorption bien distincts : 700, 400 et 275 nm. L'évolution de l'absorbance en fonction de la puissance du laser est reportée Figure A-53 (b). Elle indique que le transient absorbant à 275 nm est issu d'un processus monophotonique tandis que celui absorbant à 700 nm provient plutôt d'un processus biphotonique. Cette dernière espèce a pu facilement être identifiée à l'électron solvaté.

De plus, l'analyse cinétique des signaux aux longueurs d'onde comprises entre 275 et 550 nm a montré que les vitesses de décroissance sont très différentes à certaines longueurs d'onde indiquant la formation de plusieurs espèces. En effet, le signal, enregistré à 440 nm, montre une décroissance suivant une cinétique de type biexponentielle. Deux espèces transitoires sont ainsi présentes avec deux cinétiques de disparition différentes : une espèce de courte durée de vie (notée T_1) et une seconde de plus grande durée de vie (notée T_2). Nous allons analyser en détail ces différentes espèces.

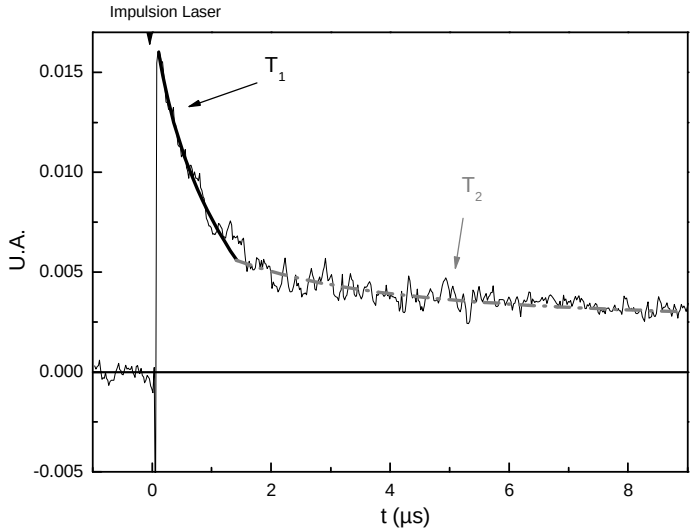


Figure A-54 : Evolution de l'absorbance obtenue à λ = 440 nm sur 10 µs
[CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm.

III.3.2. Espèce absorbant à 700nm : les électrons solvatés

La bande à grande longueur d'onde a pu être attribuée avec certitude à l'électron solvaté [100]. Elle n'est pas visible lorsque la solution est saturée en oxyde nitreux (N_2O), connu pour être un piégeur efficace d'électrons selon le mécanisme suivant :

$$e^-_{aq} + N_2O \xrightarrow[k]{H_2O} HO^- + HO^{\bullet} + N_2 \qquad k = 9{,}1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1} \text{ [101]}$$

Les processus biphotoniques de photoionisation conduisant à la formation des électrons solvatés sont largement minoritaires lors des irradiations continues ou dans les conditions naturelles.

Dans le but de s'affranchir de l'absorbance de l'électron solvaté, les études par photolyse laser d'une solution de cyanophos seront effectuées sous N_2O. Dans ces conditions, l'analyse et l'identification des deux autres espèces peuvent être réalisées.

III.3.3. Espèce d'absorption de plus courte durée de vie : T_1

Le spectre d'absorption de cette espèce transitoire, notée T_1, est obtenu juste après le pulse laser (Figure A-55). Il présente une bande d'absorption avec un maximum aux environs de 275 nm et deux épaulements à 390 et 525 nm. Sa cinétique de disparition est de premier ordre apparent. En présence de N_2O, la constante de vitesse est évaluée à $1{,}7 \times 10^5$ s^{-1}.

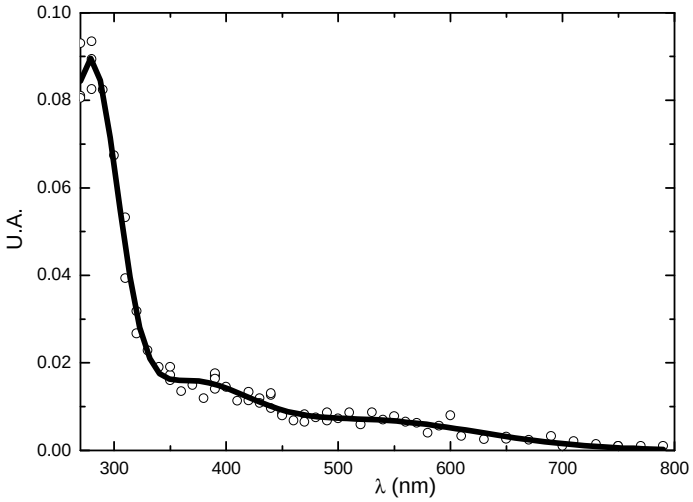


Figure A-55 : Spectre d'absorbance de T_1, en présence de N_2O, juste après l'impulsion laser.

De plus, comme le montre la Figure A-56, la vitesse disparition de cette espèce transitoire dépend fortement de la concentration d'oxygène. Elle augmente lorsque la concentration d'oxygène augmente. Cette espèce correspond ainsi vraisemblablement à l'état excité triplet du cyanophos. Il est important de noter que l'absorbance, observée après la disparition totale du triplet, augmente lorsque la concentration d'oxygène diminue.

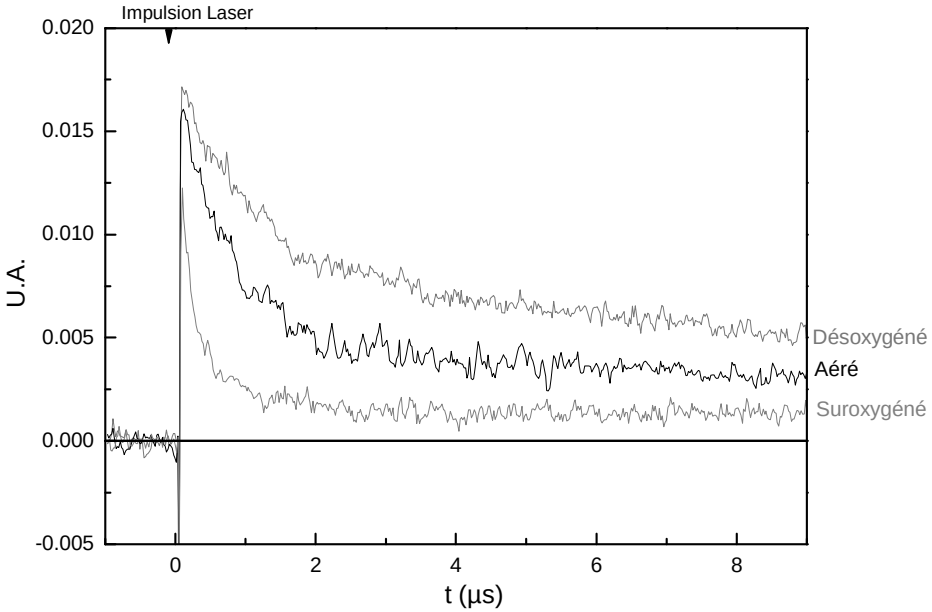


Figure A-56 : Effet de l'oxygène sur l'évolution de l'absorbance à λ = 440 nm sur 10 µs. [CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm.

L'effet de l'oxygène sur la constante de vitesse de disparition de l'état excité triplet est donné sur le Tableau A-22. Une augmentation d'un facteur supérieur à 6 est obtenue lorsque l'on considère les solutions suroxygénées et désoxygénées.

[O2] [98], M	**k_{obs}, s^{-1}**	**$\tau=1/k_{obs}$, µs**
$1{,}27\times10^{-3}$	$2{,}7 \times 10^{4}$	0,4
$2{,}7\times10^{-4}$	$7{,}6 \times 10^{4}$	1,3
$<10^{-5}$	$1{,}7 \times 10^{5}$	5,9

Tableau A-22 : Effet de l'oxygène sur la disparition de l'état excité triplet. K_{obs} représente la constante de vitesse.

La disparition du triplet suit, dans tous les cas, une cinétique de premier ordre apparent ; l'effet de l'oxygène peut ainsi être relié à la constante observée (k_{obs}) par la relation suivante :

$$k_1 = k_q [O_2] + k_o$$

Avec k_{obs} constante de vitesse de premier ordre de disparition du triplet, k_o la constante de vitesse en absence d'oxygène et k_q la constante de vitesse de second ordre de la réaction de désactivation du triplet par l'oxygène.

Les différentes constantes de vitesse ont été déterminées en traçant la droite $k_{obs}=f([O_2])$, Figure A-57 [107]. Les valeurs obtenues sont : $k_o = (1{,}70 \pm 0{,}03) \times 10^5$ s^{-1} et $k_q = (1{,}97 \pm 0{,}04) \times 10^9$ $mol^{-1}.L.s^{-1}$. La constante de vitesse de second ordre obtenue, k_q, est en parfait accord avec une réactivité de l'oxygène avec l'état excité triplet d'une molécule organique.

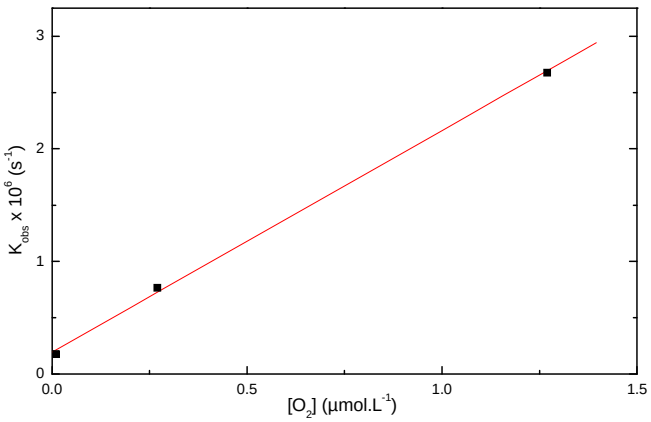


Figure A-57 : Evolution de la constante k_{obs} en fonction de la concentration en oxygène ([CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5).

L'implication de l'état excité triplet dans le processus de photodégradation du cyanophos peut être mise en évidence par différents processus de transfert d'énergie triplet-triplet. Ce dernier processus a pu être réalisé en utilisant le cyanophos comme donneur ou accepteur d'énergie. Le premier aspect a été étudié en employant l'acrylamide alors que le second a été entrepris avec l'hydroquinone comme sensibilisateur.

Effet de l'acrylamide sur la disparition de l'état triplet T_1

Différentes quantités d'acrylamide, utilisées comme accepteur [108, 109], ont été ajoutées à une solution de cyanophos ([CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5). L'étude de ces solutions désoxygénées en photolyse laser ($\lambda_{excitation}$ =266 nm) a permis de déterminer l'effet de l'acrylamide sur la cinétique de disparition de l'état excité triplet T_1. Cet effet se traduit par une augmentation de la vitesse de disparition lorsque la concentration d'acrylamide augmente. Un transfert d'énergie triplet-triplet entre l'état excité du cyanophos et l'état fondamental de l'acrylamide est par conséquent mis en jeu.

En utilisant un procédé analogue à celui adopté pour l'étude de l'effet de l'oxygène, nous avons calculé la constante de désactivation de second ordre de T_1 par l'acrylamide. Le tracé de la droite k_{obs} en fonction de la concentration en acrylamide (Figure A-58) permet d'évaluer la constante de second ordre du processus de transfert d'énergie : k_q(Acry) = (2,86 ± 0.05) x 10^9 $mol^{-1}.L^{-1}.s^{-1}$.

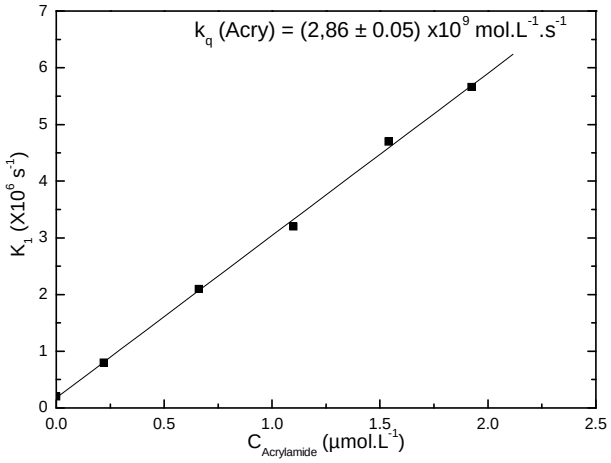


Figure A-58 : Evolution de constante de disparition du triplet du cyanophos$_1$, k_1, en fonction de [acrylamide]. [CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5, milieu désoxygéné.

Cet effet de l'acrylamide a pu être confirmé par une étude chromatographique, en comparant l'irradiation à 254 nm d'une solution de CYA seule ([CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}), et d'un mélange de CYA et d'acrylamide ([CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1} et [Acrylamide] = 1,1 x 10^{-3} mol.L^{-1}). Les résultats sont reportés sur la Figure A-59. Une diminution non négligeable de la vitesse de disparition du cyanophos est obtenue en présence d'acrylamide. Ceci indique l'élimination de la voie du triplet.

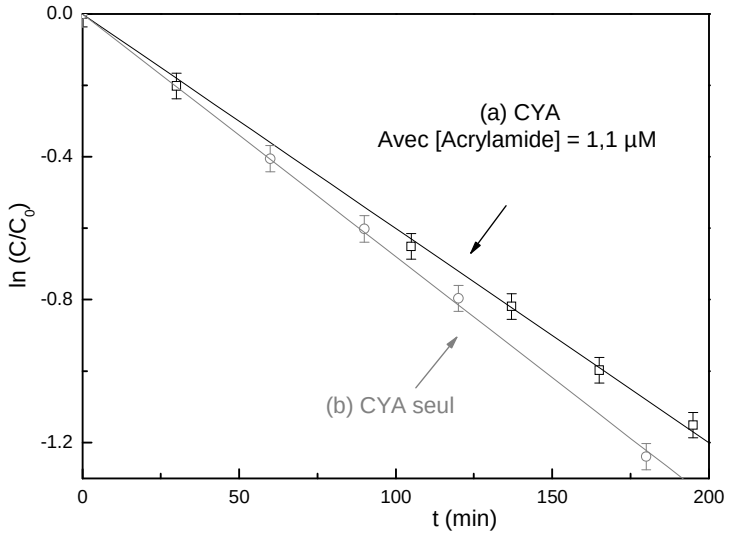


Figure A-59 : Comparaison entre les cinétiques de disparition du CYA ([CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5) seul et en présence d'acrylamide (C=1,1 x 10^{-3} mol.L^{-1}).

Le transfert d'énergie en utilisant un donneur, l'hydroquinone, a également été étudié. Les résultats seront présentés dans le paragraphe photosensibilisation par l'hydroquinone. Dans cette partie, nous avons clairement montré que l'excitation sélective de l'hydroquinone à 300 nm conduit à la disparition du cyanophos.

III.3.4. Espèce de l'espèce transitoire de plus grande durée de vie : T_2

Le temps de demi-vie de T_2 (50 µs) étant beaucoup plus important que celui de l'état excité triplet (1,3 µs) et de l'électron solvaté (0,5 µs), nous avons pu tracer le spectre d'absorption de l'espèce transitoire T_2 en relevant l'absorbance 10 µs après le pulse laser (Figure A-60). Un maximum d'absorption centré sur 400 nm est nettement visible.

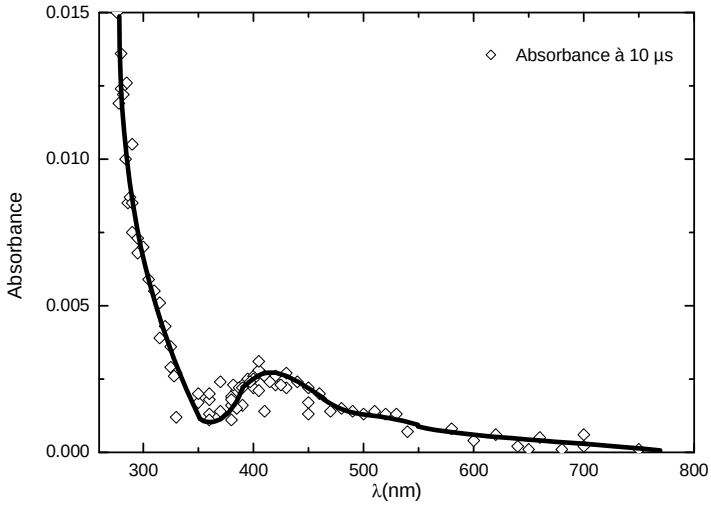


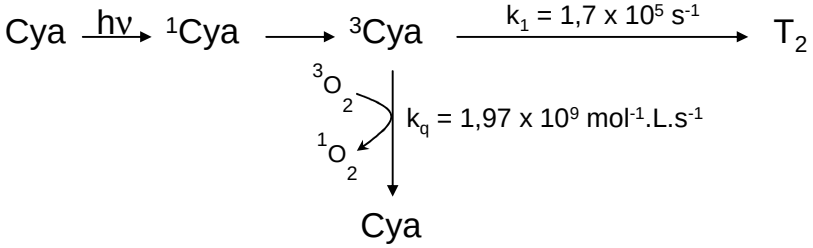
Figure A-60 : Spectre d'absorption enregistré 10 µs après l'impulsion laser. [CYA] = 1,1 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,5, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm.

Le déclin de cette espèce transitoire, observé sur une durée de 200 µs, suit une cinétique de premier ordre apparent. La constante de vitesse est évaluée à 3,3 x 10^4 s^{-1}. Comme le montre le Tableau A-23, la disparition de T_2 est indépendante de la concentration d'oxygène.

[O2] [98], M		**k_2, s^{-1}**	**A_{T2} à 10µs**
Suroxygéné,	**1,27x10^{-3}**	0,23 x 10^5	0,008
Aéré,	**2,7x10^{-4}**	0,2 x 10^5	0,017
Désoxygéné,	**<10^{-5}**	0,33 x 10^5	0,031

Tableau A-23 : Effet de l'oxygène sur la vitesse de disparition de T_2.

La disparition de cette espèce transitoire est par conséquent indépendante de la teneur en oxygène du milieu. De plus, comme nous l'avons indiqué sur la Figure A-56, la quantité de T_2 relevée à 10 µs diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente. Ce résultat indique que T_2 est directement issu de l'état excité triplet. L'oxygène intervient en compétition avec le processus de formation de T_2.



L'effet de l'oxygène sur la vitesse de disparition de l'état excité triplet est à corréler à l'effet de l'oxygène sur le rendement quantique de disparition du cyanophos. Si nous admettons que toute la réactivité du cyanophos est due à cet état excité triplet, la relation de Stern-Volmer suivante peut être démontrée (annexe 2) :

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 + k_{q\,th} \times \tau [O_2]$$

Avec : - Φ_o et Φ les rendements quantiques de disparition du CYA calculés respectivement en absence et en présence d'oxygène (à λ = 254 nm),

- k_q la constante de second ordre du processus de désactivation en $mol^{-1}.L.s^{-1}$,

– τ la durée de vie du triplet en absence d'oxygène (5,9 µs).

Le tracé de la droite de Φ/Φ_0=f ($[O_2]$) est reporté sur la Figure A-61.

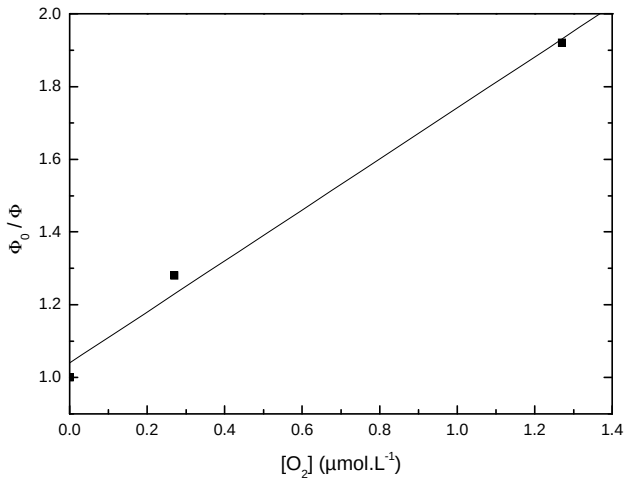


Figure A-61 : Droite de Stern Volmer de la désactivation du triplet du cyanophos par l'O_2.

$k_{q\,th}$ représente la valeur de la constante de second ordre du processus de désactivation du triplet calculée par la méthode Stern-Volmer. La pente du tracé Φ/Φ_0=f ($[O_2]$) permet d'évaluer $k_{q\,th}$ à 1,2 x 10^8 $mol^{-1}.L.s^{-1}$, soit une valeur de 16 fois inférieure à celle obtenue par photolyse laser. Ce résultat indique que l'état excité triplet n'est pas le seul état excité impliqué dans la photochimie du cyanophos. L'état excité singulet participe de façon importante à la photodégradation du pesticide étudié en plein accord avec l'inhibition partielle de la disparition du cyanophos en milieu saturé d'oxygène.

III.4. Etude analytique

III.4.1. Analyse du produit commercial

Le pesticide cyanophos est commercialisé sous forme d'un liquide épais et visqueux. L'étude chromatographique, préalable à toute irradiation, a révélé la présence de plusieurs impuretés, en petites quantités, qui ont dus être identifiées avant le début de l'étude analytique. Le chromatogramme HPLC, obtenu par détection UV à 233 nm (Figure A-62), montre la présence de trois produits aux temps de rétention : 7 minutes, 8,8 minutes et 16,3 minutes, en plus du cyanophos.

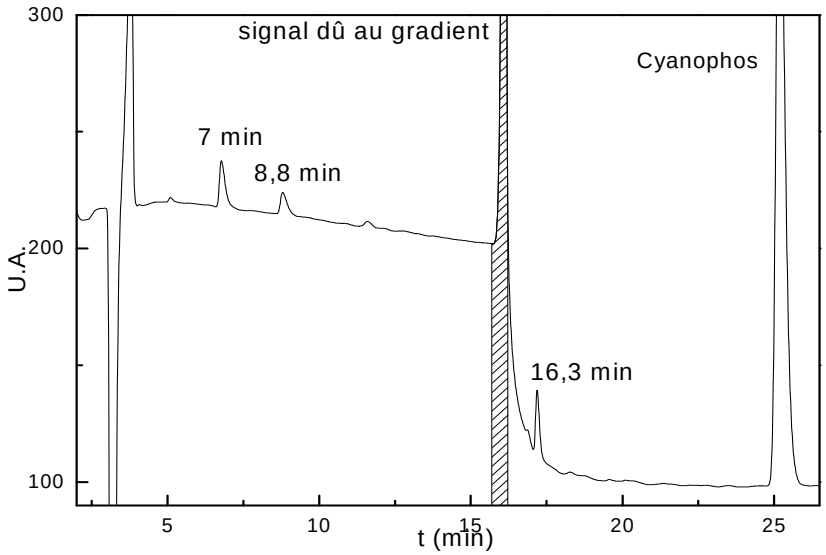


Figure A-62 : Chromatogramme ($\lambda_{détection}$ = 233 nm) d'une solution de cyanophos (8×10^{-5} M, pH = 5.5). Pic hachuré =signal dû au gradient.

L'analyse LC/MS de ce mélange initial en mode ES- et/ou ES+ a permis d'identifier ces impuretés.

Le spectre de masse du substrat de départ : le cyanophos

Avant de débuter cette étude, nous avons jugé nécessaire d'étudier le spectre de masse du cyanophos. Celui-ci, obtenu en mode ES–, est reporté sur la Figure A-63. La présence de plusieurs fragments (182, 166, 141, 134, 125 et 118) est observée à côté de l'ion $[M\text{-}H^+]$ = 242 correspondant au pic moléculaire.

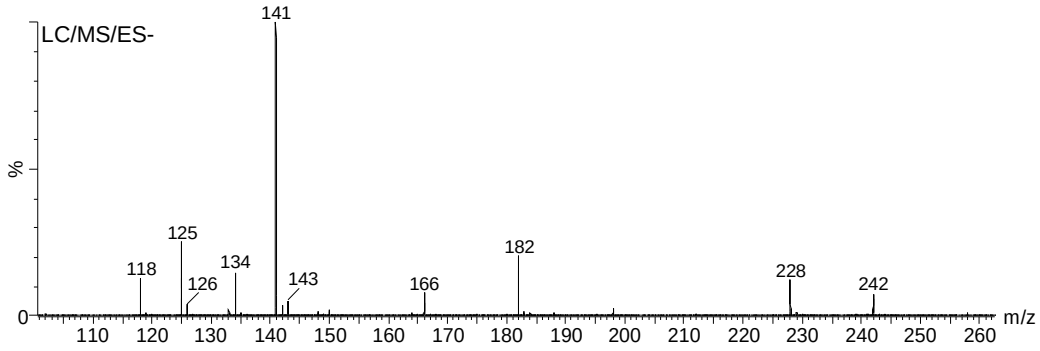
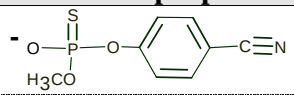
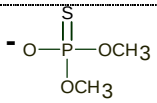
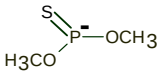
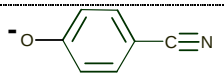


Figure A-63 : Spectre de masse du cyanophos en LC/MS/ES-.

Le mécanisme de fragmentation n'a pas pu être élucidé. Des structures peuvent être proposées pour certains ions fragments :

Fragments	Structures proposées
228	
141	
125	
118	

Les expériences entreprises en mode ES+ montrent la présence d'un seul pic correspondant à l'ion moléculaire $[M+H^+]$ = 244 lorsque la tension au niveau du cône est de 20 V et de plusieurs fragments, qui ont été difficiles à interpréter, pour un voltage de 35 V : 244 (ion moléculaire), 182, 171, 162 et 154.

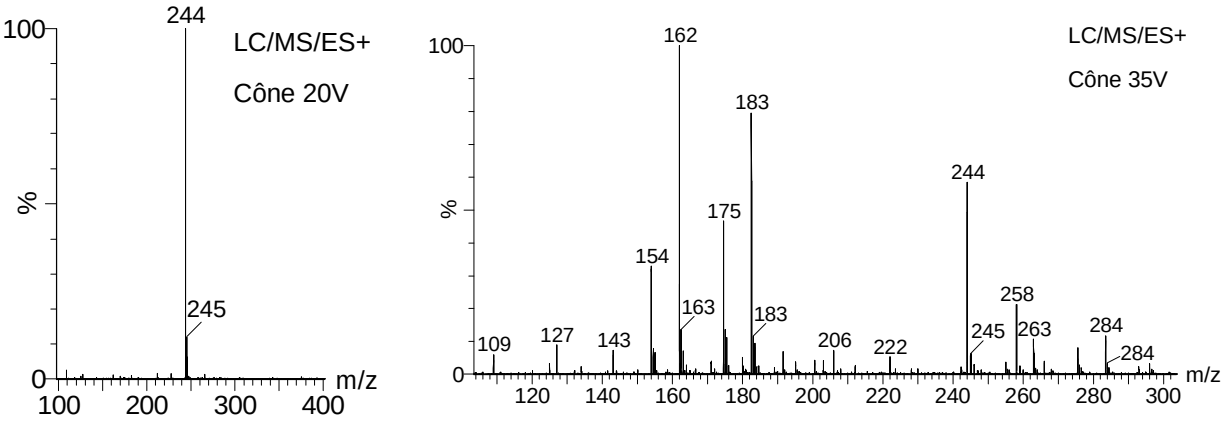


Figure A-64 : Spectres de masse du CYA en LC/MS/ES- avec des tensions de 20 V et 35 V.

Produit à $t_{rétention}$ = 7 minutes

Le spectre de masse de ce produit (annexe 3) présente deux pics à [M-H^+] = 228 et 118 en mode ES-. Le dernier fragment est également présent lors de l'étude de la fragmentation du cyanophos. Aucun résultat n'est obtenu en mode positif. De plus, son spectre d'absorption (Tableau A-24) est similaire à celui du cyanophos, indiquant vraisemblablement la présence du même motif chromophore. En accord avec ces résultats, la structure suivante peut être proposée :

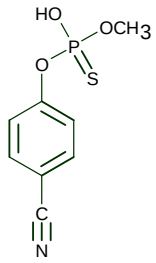
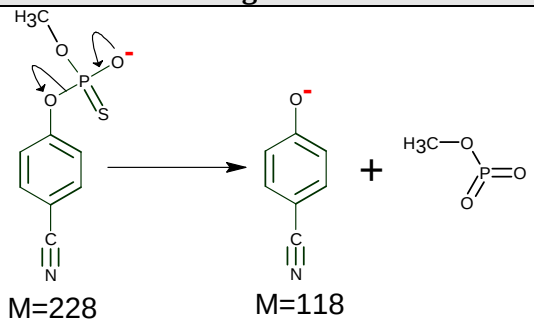
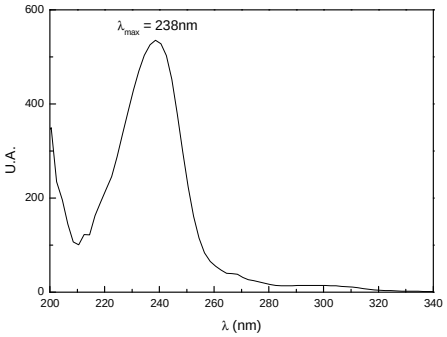
Structure	Fragments	Spectre d'absorption
		

Tableau A-24 : Structure, fragmentation en LC/MS mode ES- et spectre d'absorption de $P_{7minutes}$.

Produit à $t_{rétention}$ = 8,8 minutes

Ce produit présente les mêmes caractéristiques spectroscopiques et de masse que le produit précédent ($P_{7minutes}$). Il pourrait s'agir d'un isomère. La structure suivante peut être avancée :

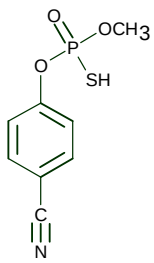
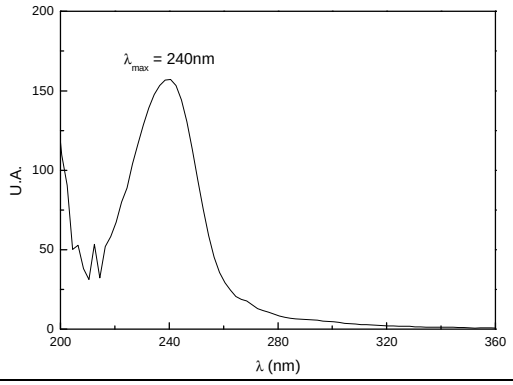
Structure	Spectre d'absorption
	

Tableau A-25 : Structure et spectre d'absorption de $P_{8,8minutes}$.

Produit à $t_{rétention}$ = 16,3 minutes

A l'exception d'un fragment sur le spectre de masse en mode ES+, ce produit présente une grande similarité avec les données obtenues (spectres d'absorption et de masse) pour le cyanophos. Il s'agit vraisemblablement d'un isomère du cyanophos, dont la structure pourrait être la suivante :

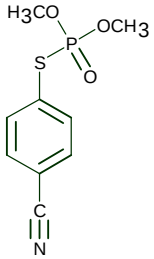
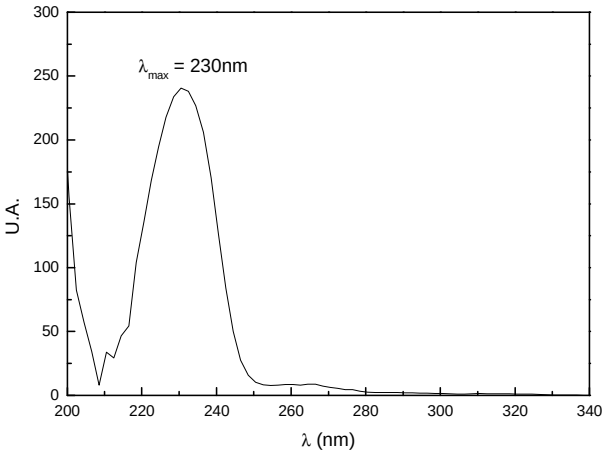
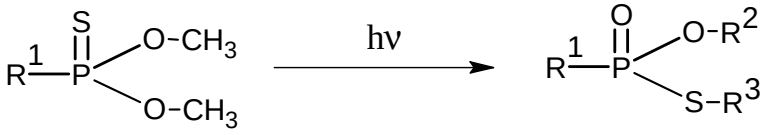
Structure	Spectre d'absorption
	

Tableau A-26 : Structure et spectre d'absorption de $P_{16,3minutes}$.

Ce type d'isomérisation est largement reporté dans la littérature [3].



III.4.2. Photoproduits formés sous irradiation

Le chromatogramme obtenu après 90 min d'irradiation à 254 nm d'une solution aérée de cyanophos (8 x 10^{-5} mol L^{-1}, pH = 5,3) est donné sur la Figure A-65.

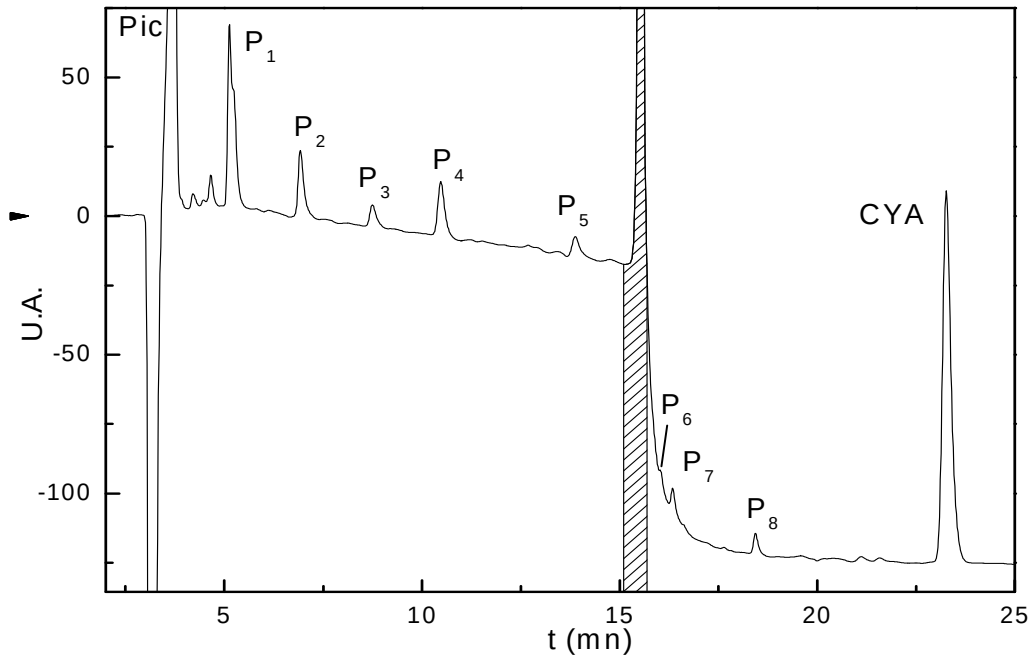


Figure A-65 : Chromatogramme HPLC ($\lambda_{détection}$ = 233 nm) d'une solution aqueuse de CYA irradiée 90 min (C_0 = 8 x 10^{-5} mol L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,3), $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

A l'exception des trois produits, P_2 P_3 et P_7, présents avant irradiation et dont les structures ont été déjà été proposées, tous les autres produits se forment sous excitation lumineuse. Les analyses LC/MS vont nous permettre de proposer des structures.

Produit P_1 ($t_{rétention}$ = 5,1 minutes)

Le produit P_1 présente un spectre d'absorption dont les maximums se situent à 232 et 274 nm. Le spectre de masse en ES – montre la présence d'un ion moléculaire $[M\text{-}H^+]$ = 182 accompagné d'un fragment à 118. Aucune réponse n'a pu être obtenue en mode ES+. Nous n'avons pas pu identifier ce photoproduit

<u>Produit P_4</u> ($t_{rétention}$ = 10,6 minutes)

Le produit P_4 s'accumule bien en solution sous irradiation. L'analyse de son spectre UV-visible montre la présence d'une bande intense avec un maximum à 246 nm.

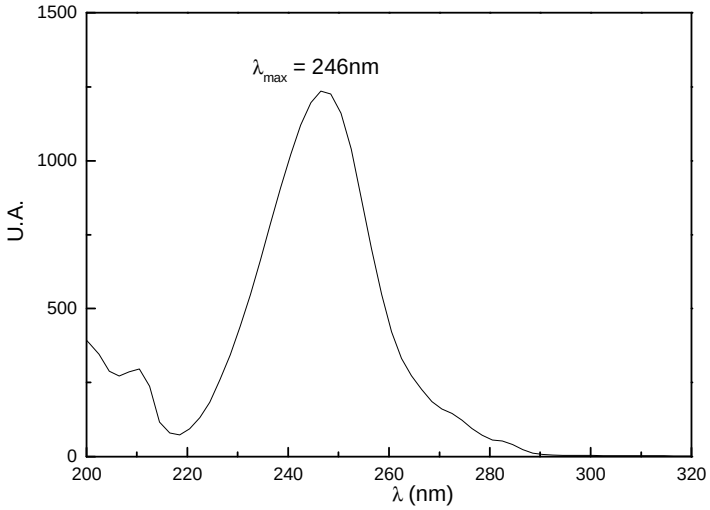


Figure A-66 : Spectre d'absorption du photoproduit P_4.

Le spectre de masse en mode ES- montre la présence unique d'un ion moléculaire à 118. Il correspond vraisemblablement au cyanophénol.

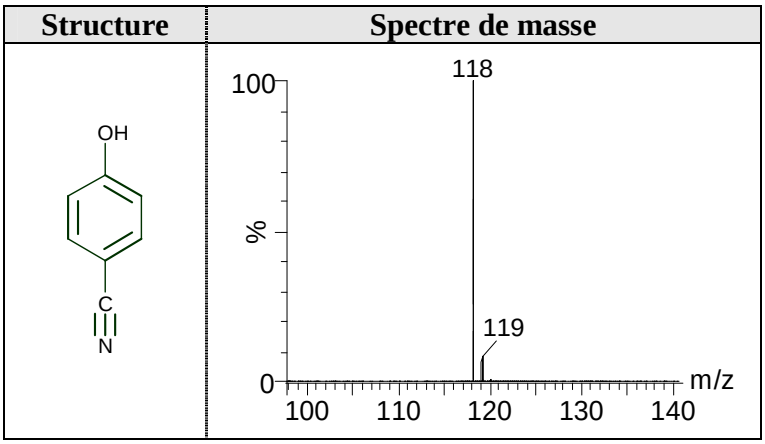


Figure A-67 : Structure et spectre de masse du cyanophénol obtenu en mode ES-.

Ce composé étant commercial, nous avons pu confirmer sa présence dans le mélange réactionnel en comparant le temps de rétention, les spectres UV-visible ainsi que les spectres de masse.

<u>Produit P_5</u> ($t_{rétention}$=13,8 minutes)

Le produit P_5 présente un spectre d'absorption UV-visible identique à celui du cyanophos avec une bande dont le maximum est situé à 232 nm et un épaulement beaucoup moins intense à 270 nm (Figure A-68). Ceci indique très probablement la présence du même motif chromophore dans les deux molécules.

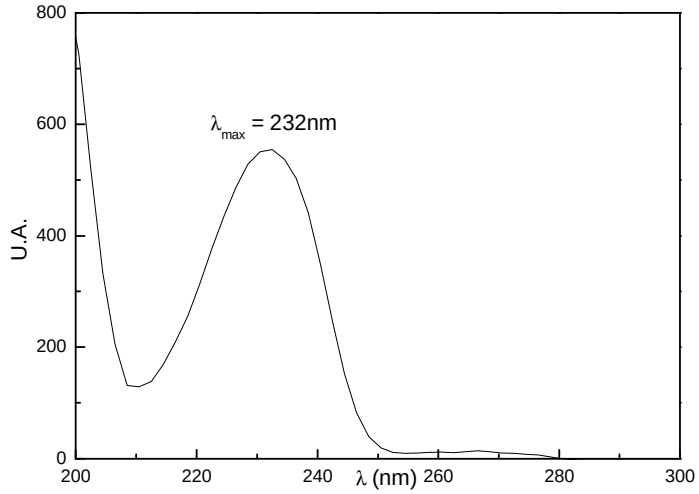


Figure A-68 : Spectre d'absorption du photoproduit P_5.

Le spectre de masse enregistré en mode ES + (20 V) montre la présence unique de l'ion moléculaire $[M+H^+]$ = 228. La fragmentation a pu être obtenue en augmentant la tension au niveau du cône à 35 V.

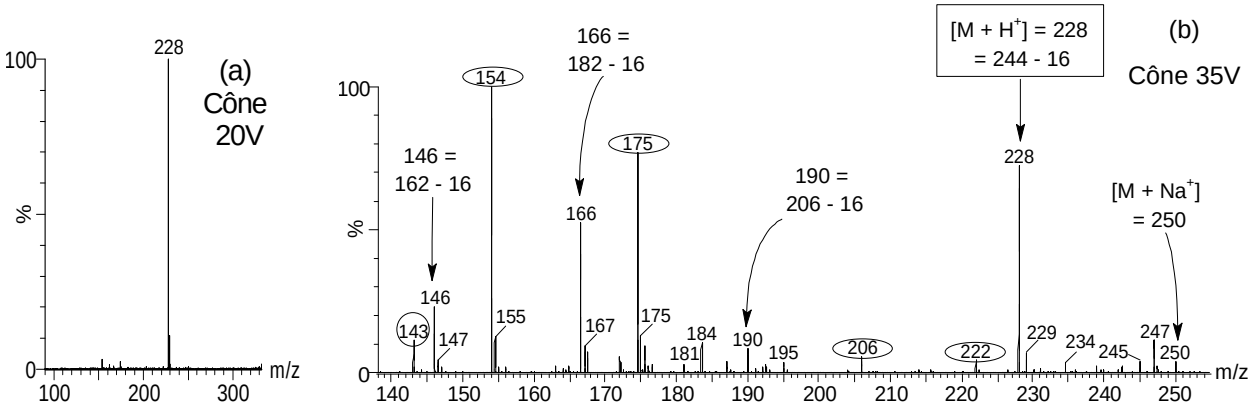
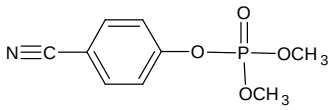


Figure A-69 : Spectre de masse de P_5 en LC/MS/ES+ avec un cône de 20 V (a) et de 35 V (b). Les fragments entourés sont rigoureusement identiques à ceux provenant du cyanophos.

Malgré la complexité du spectre, l'augmentation de la tension du cône a permis la détection de certains ions fragments essentiels à l'identification du composé P_5. Il s'agit des fragments 190, 166 et 146 qui sont similaires à ceux observés dans le cas du cyanophos avec 16 unités de masse en moins. Les fragments identiques à ceux provenant du cyanophos confirment ainsi une structure similaire pour les deux molécules.

En accord avec les spectres UV et de masse obtenus, l'analogue oxygéné du cyanophos peut être suggéré pour P_5. Il s'agit du cyanophos-oxon dont la structure est donnée ci-dessous :



Ce produit a déjà été reporté dans différentes études sur la dégradation du cyanophos [56, 110].

<u>Produit P_6</u> ($t_{rétention}$ = 16 minutes)

Le spectre UV du produit P_6 présente une bande avec un maximum à 236 nm et un épaulement à 255 nm.

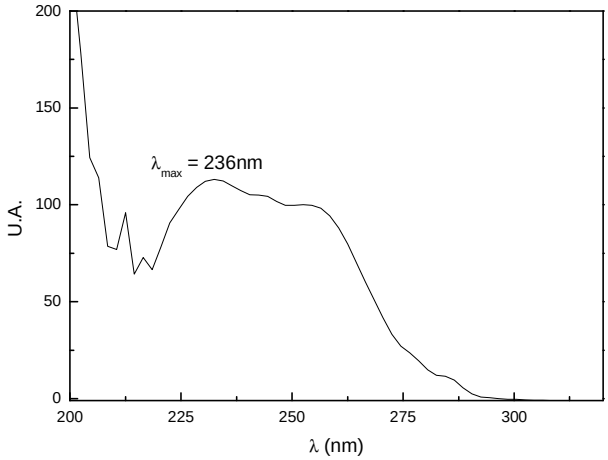
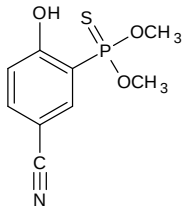


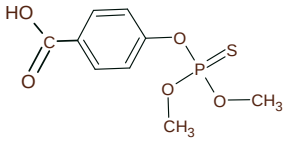
Figure A-70 : spectre d'absorption de P_6.

En mode ES+, le spectre de masse présente un ion moléculaire à 244 et des fragments à 182, 174, 162 et 154 tout à fait similaires à ceux obtenus pour le cyanophos. Nous sommes vraisemblablement en présence d'un isomère du cyanophos dont la structure est présentée ci-contre.



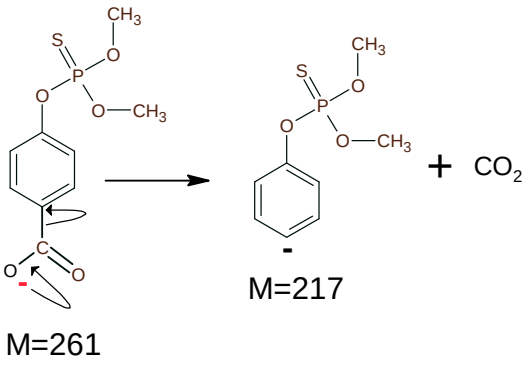
<u>Produit P_8</u> ($t_{rétention}$ = 18,5 minutes)

Le spectre d'absorption UV-visible du produit P_8 est constitué d'une bande d'absorption avec un maximum à 236 nm. Le spectre de masse en mode ES- présente un ion moléculaire $[M\text{-}H^+]$ = 261 et des fragments à 217 et 141. Le remplacement d'un groupement cyano par un motif carboxylique serait en accord avec ces données. La structure suivante pourrait être proposée :



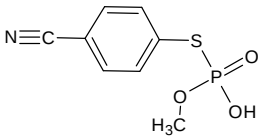
Acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque

La présence du fragment 217 pourrait être expliquée par déprotonation au niveau du groupement carboxyle suivie du départ de CO_2.

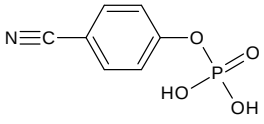


<u>Autres photoproduits détectés par LC/MS</u>

La détection en masse étant plus sensible que la détection UV, nous avons également observé la formation de plusieurs autres photoproduits dont les structures sont données ci-dessous. Ils représentent des produits mineurs, les différents fragments observés ainsi que leurs explications sont donnés en Annexe 3.



$[M\text{-}H^+]$ = 228



$[M\text{-}H^+]$ = 212

Produits présents dans le pic à $t_{rétention}$ =3,6 min

De nombreux produits sont élués dans le pic d'injection. Ces molécules ont des structures trop petites et/ou polaires pour pouvoir être éluées convenablement. L'évolution du TIC (Total Ionic Content) obtenue en mode ES- en fonction du temps d'élution est reportée sur la Figure A-71. Deux produits ont ainsi pu être détectés à [M-H$^+$] = 125 et 141. Ils correspondent probablement à des produits de types thiophosphates.

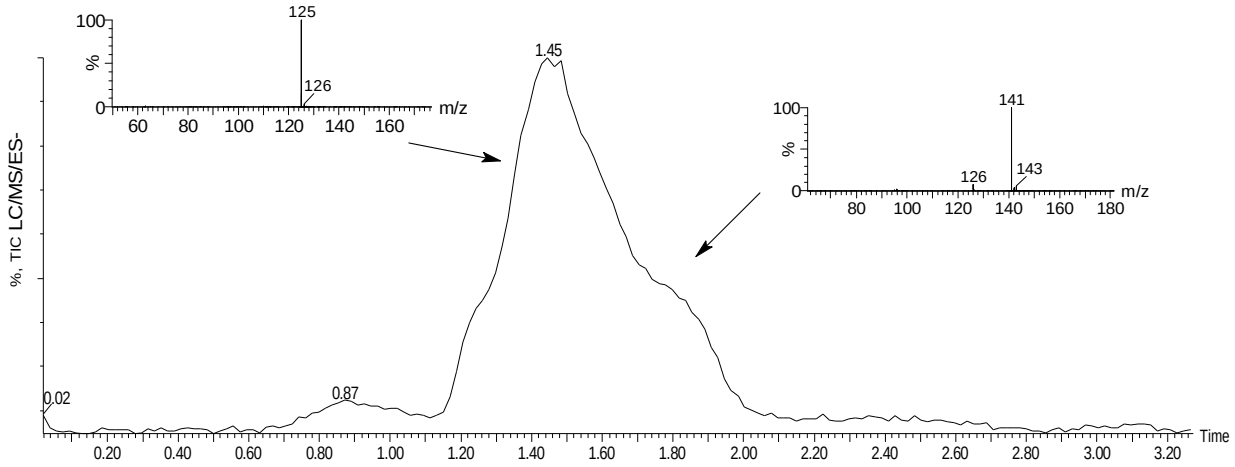


Figure A-71 : Chromatogramme LC/MS/ES - du Pic à t = 3,6 min réalisé sur une solution de cyanophos irradiée pendant 50 min
(C_0 = 3,3 x 10^{-5} mol L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,7), $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

Dans la littérature, des composés similaires ont été détectés après l'irradiation de nombreux organophosphorés [76]. Les structures ci-dessous peuvent être proposées :

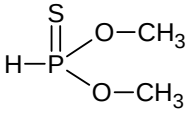
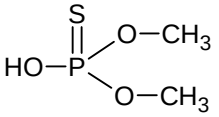
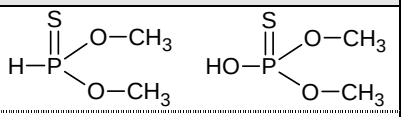
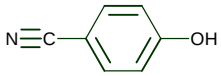
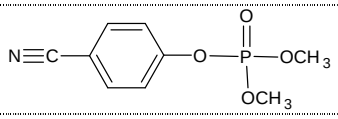
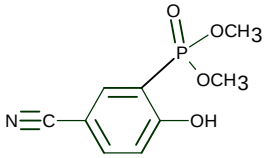
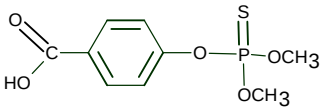
[M-H$^+$]	125	141
Structures proposés		

Tableau A-27 : Structures des produits dans le pic à t = 3,6 min.

III.4.2.a. Tableau récapitulatif des principaux sous-produits formés

Noms	**$t_{rétention}$ (min)**	**Noms et abréviations**	**Structures proposées**
$t_{3,6}$	*3,6*	Fragments thiophosphates	
P_1	*5,1*	-	NON IDENTIFIE
P_4	*10,6*	Cyanophénol *(CP)*	
P_5	*13,8*	Cyanophos oxon *(CYA-oxon)*	
P_6	*16,0*	Dimethyl (5-cyano-2-hydroxyphenyl) phosphonate *(ISO)*	
P_8	*18,5*	Acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque *(4-APB)*	

La plupart des produits formés étant identifiés, nous allons maintenant nous intéresser à leurs apparitions au cours de la phototransformation du cyanophos et en fonction de différents paramètres expérimentaux.

III.4.3. Cinétiques de formation des photoproduits

Comme indiqué précédemment, la solution initiale du cyanophos contient trois composés comme impuretés. Il est très important de noter qu'aucune évolution des ces produits n'est à noter lors de l'irradiation du cyanophos à 254 nm ou à 310 nm. Nous constatons plutôt une diminution de leurs concentrations pour des irradiations prolongées.

La Figure A-72 montre l'évolution de la concentration des photoproduits identifiés précédemment et formés sous irradiation du cyanophos à 310 nm en milieu aéré.

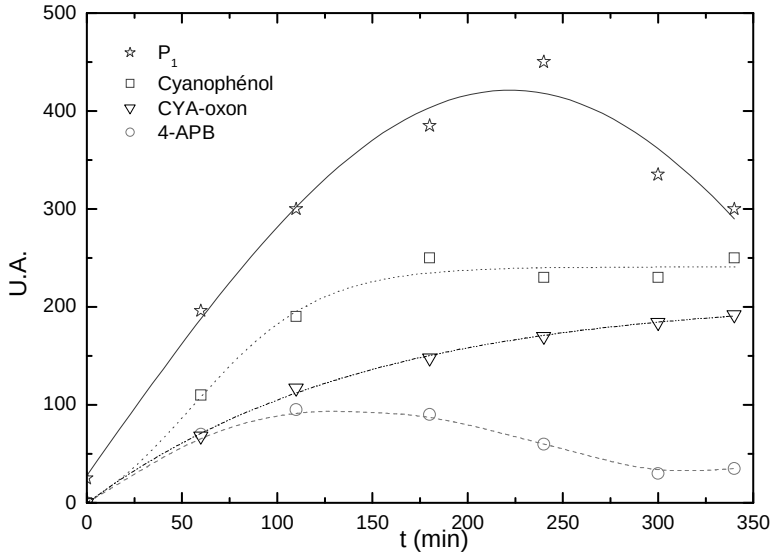


Figure A-72 : Cinétiques d'apparition des photoproduits, [CYA]=1,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,3, à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

Tous ces composés constituent les sous-produits primaires issus directement du cyanophos. Nous pouvons également en déduire les remarques suivantes :

- L'augmentation de l'aire du pic HPLC de P_1 (non identifié) est importante dès le début de l'irradiation. Ce produit commence à se dégrader après 250 min.

- Le cyanophénol se forme rapidement et ne semble plus évoluer après 200 minutes d'irradiation.

- L'acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque (4-APB) apparaît rapidement dès les premières minutes d'irradiation. Il disparaît à son tour après 100 minutes d'irradiation.

- Le cyanophos oxon se forme dès les premiers instants d'irradiation et s'accumule très bien en solution.

Nous allons analyser l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la formation de photoproduits majoritaires : Le cyanophénol, l'acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque (4-APB), le cyanophos-oxon (CYA-oxon) et P_1.

Le cyanophénol

Le 4-cyanophénol étant un produit commercial, nous avons pu quantifier sa formation. Son rendement quantique de formation en milieu aéré a été évalué à 2,7 x 10^{-3} représentant ainsi 15% de la conversion du cyanophos. Sa formation est indépendante du pH ou de la longueur d'onde d'irradiation. Elle est néanmoins fortement influencée par la concentration d'oxygène (Figure A-73).

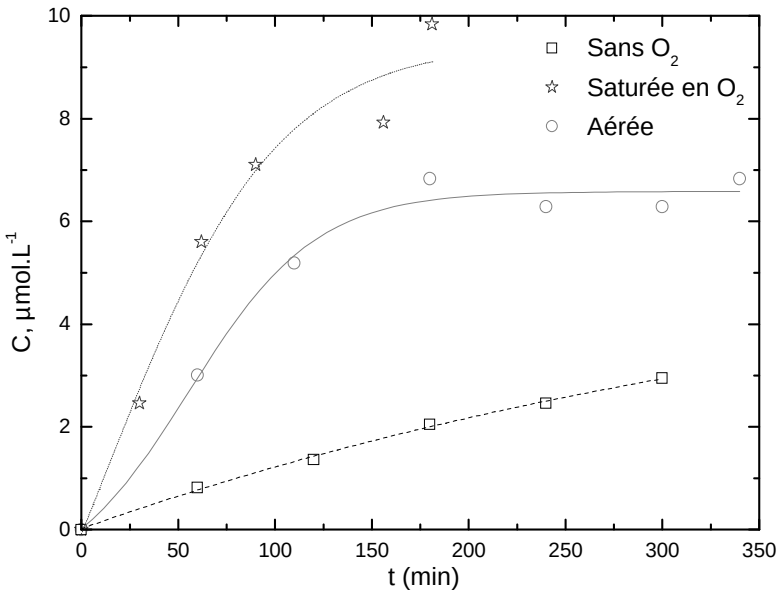


Figure A-73 : Effet de l'oxygène sur la vitesse de formation du cyanophénol.
[CYA] = 1,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,3, à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

Pour des conditions expérimentales similaires, la quantité de 4-cyanophénol formée augmente considérablement avec la teneur en oxygène du milieu. L'oxygène semble ainsi être un élément important dans le processus de sa formation.

La cinétique de formation du cyanophénol en présence d'une grande quantité d'acrylamide (50 mg/L) est reportée en Figure A-74.

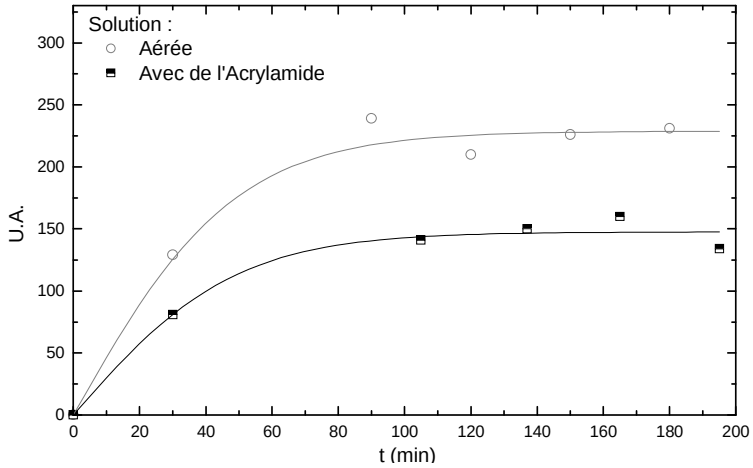


Figure A-74 Formation du cyanophénol en absence et en présence d'acrylamide (50 mg/L), [CYA] = 1,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,3, à 254 nm.

Le cyanophénol se forme de façon importante en présence d'acrylamide. Ceci nous indique qu'il provient en partie de l'état excité singulet du cyanophos. Cependant la comparaison des deux courbes, en milieu aéré et en présence d'acrylamide montre que l'état excité est également impliqué.

Le produit 4-APB

Nous avons également analysé l'effet de l'oxygène sur la formation du produit 4-APB (Figure A-75).

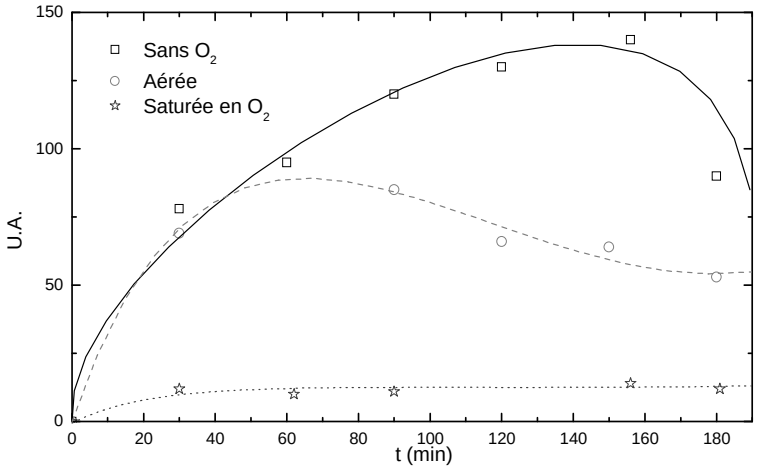


Figure A-75 : Effet de l'oxygène sur l'évolution de la teneur en 4-APB. [CYA]=1,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,3, à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

En milieu désoxygéné, le 4-APB se forme dès les premiers instants d'irradiation et ne subit aucune dégradation. Ce produit voit sa vitesse de formation diminuée très fortement lorsque la concentration d'oxygène augmente.

Le cyanophos-oxon

L'analogue oxygéné du cyanophos se forme en quantité importante. L'effet de l'oxygène sur la quantité formée est présenté sur la Figure A-76.

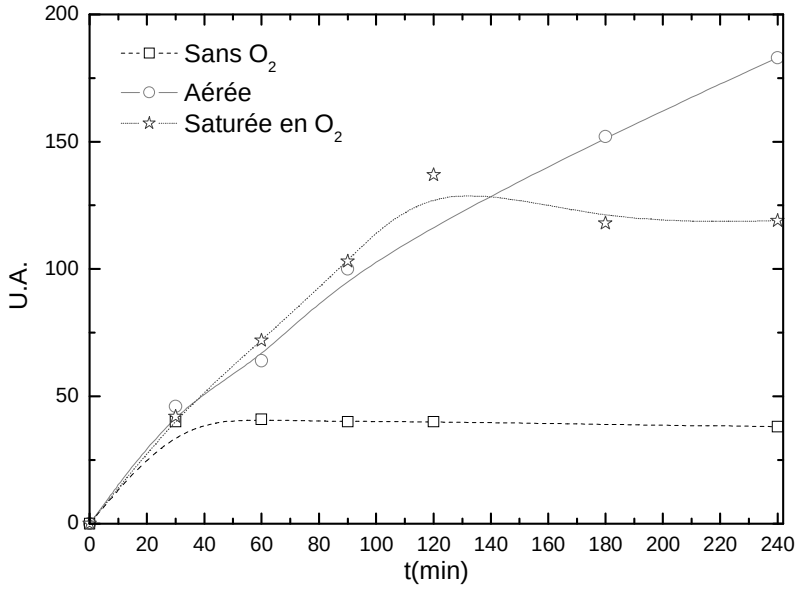


Figure A-76 : Effet de l'oxygène sur l'évolution de la teneur en CYA-oxon.
[CYA] = 1,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,3, à 254 nm.

L'oxygène favorise la formation du cyanophos-oxon. La formation de l'oxon en milieu désoxygéné peut être attribuée à l'oxygène résiduel en solution car la teneur de ce composé reste très faible et constante. Il provient essentiellement d'une réaction d'oxydation photoassistée.

Le produit P_1

La formation du produit P_1 à différentes concentrations en oxygène est reportée sur la Figure A-77.

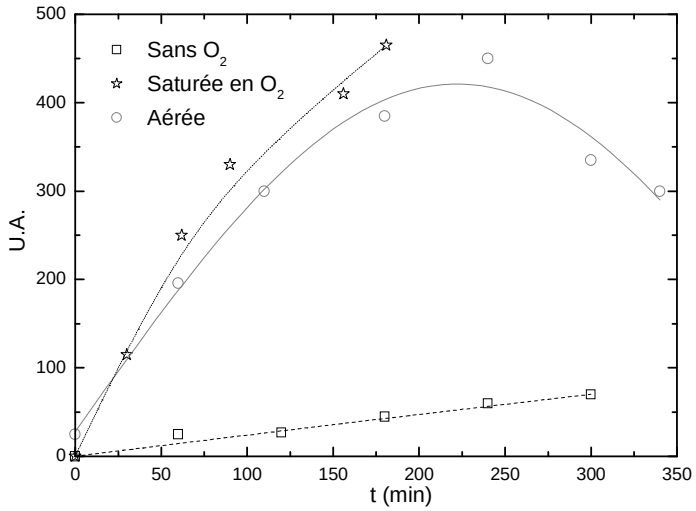


Figure A-77 : Effet de l'oxygène sur l'évolution de la teneur en P_1.
($C = 1,2 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, pH = 5,3) à 310 nm (polychromatique 280 – 350 nm).

L'absence d'oxygène ralentit considérablement la réaction. Ce dernier est donc essentiel dans le mécanisme de formation de P_1.

Lors de l'étude par photolyse laser, nous avons clairement mis en évidence l'implication de l'état excité triplet dans la photodégradation du cyanophos. Dans le but d'identifier les photoproduits directement issus de cet état, nous avons effectué des études de photosensibilisation favorisant la formation sélective du triplet. L'hydroquinone a été utilisée comme un substrat donneur.

III.5. Photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone

L'hydroquinone est souvent utilisée comme donneur dans les processus de transfert d'énergie [111, 112]. Sa photochimie propre est bien maîtrisée [113]. Dans le cadre de cette étude cinétique et analytique de la photosensibilisation, nous nous intéresserons uniquement à la réactivité de l'état excité triplet du cyanophos.

L'hydroquinone présente une intense bande d'absorption UV avec un maximum à 288 nm dont le coefficient d'absorption molaire est de 2620 $mol^{-1}.L.s^{-1}$ (Figure A-78). En comparant les spectres d'absorption du cyanophos et de l'hydroquinone, dans nos conditions de concentration et d'excitation ($\lambda_{excitation}$ = 300 nm), la lumière incidente est essentiellement absorbée par le substrat donneur. Ceci permet une excitation efficace et sélective de l'hydroquinone. Aucune transformation n'est observée lorsque le mélange cyanophos/hydroquinone est maintenu plusieurs heures à l'abri de la lumière.

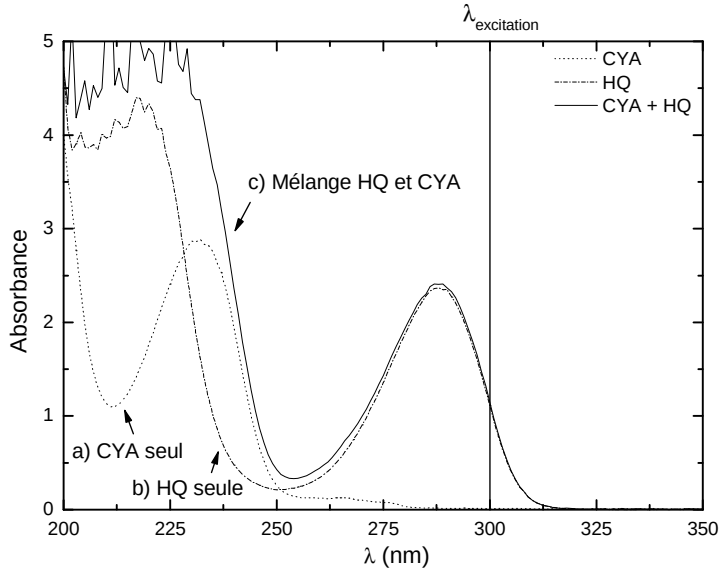


Figure A-78 : (a) Solution de CYA seule, [CYA] = 2,3 x 10^{-4} mol.L^{-1},
(b) Solution d'HQ seule, [HQ] = 9 x 10^{-4} mol.L^{-1},
(c) Solution de CYA et HQ, ([CYA] = 2,3 x 10^{-4} mol.L^{-1}, [HQ] = 9 x 10^{-4} mol.L^{-1}.

Un mélange cyanophos/hydroquinone ([CYA]= 2,3 x 10^{-4} mol.L^{-1}, [HQ]= 9 x 10^{-4} mol.L^{-1}, pH = 5,3) a été préparé en solution aqueuse et irradié de façon monochromatique à 300 nm (Figure A-79). Dans ces conditions la disparition du cyanophos est beaucoup plus importante en présence d'hydroquinone mettant en évidence un transfert d'énergie triplet-triplet.

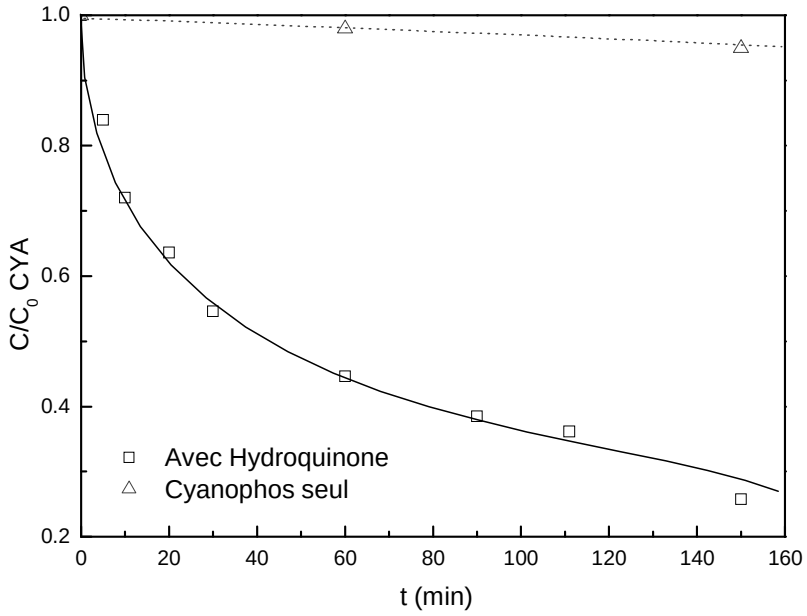


Figure A-79 : Cinétiques de dégradation du CYA en absence et en présence d'HQ ([HQ] = 9 x 10^{-4} mol.L^{-1}), $\lambda_{excitation}$ = 300 nm.

Le rendement quantique du processus de photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone a pu être évalué à environ $\Phi_S = 0,05 \pm 0,01$.

Par comparaison des rendements quantiques de photodégradation directe de cyanophos (Φ_D) avec le rendement quantique de transformation sensibilisé par l'hydroquinone (Φ_S), on peut obtenir une valeur limite du rendement quantique de transition intersystème du cyanophos (Φ_{tis}^{CYA}) connaissant celui de l'hydroquinone (Φ_{tis}^{HQ}).

En effet,

$$\Phi_D \geq \Phi_{tis}^{CYA} \times \varphi \qquad \text{et} \qquad \Phi_S = \Phi_{tis}^{QH_2} \times \varphi$$

Où φ représente le rendement de la transformation de l'état triplet du CYA. La valeur du rendement quantique de transition intersystème de l'hydroquinone est donnée dans la littérature ($\Phi_{tis}^{HQ} = 0,39$, [114]).

Ainsi :

$$\Phi_{tis}^{CYA} \leq \Phi_D \times \frac{\Phi_{tis}^{HQ}}{\Phi_S} \qquad \rightarrow \qquad \Phi_{tis}^{CYA} \leq 0{,}13$$

On peuple ainsi le triplet du cyanophos à une hauteur maximale de 13%. Ce résultat montre que la réactivité photochimique ne se produit que partiellement à partir de l'état excité triplet en accord avec les résultats obtenus lors de l'inhibition des cinétiques de la photodégradation du cyanophos par l'oxygène moléculaire. Ce pourcentage représente une valeur limite car il ne prend pas en compte les transitions, radiatives ou non radiatives, participant à la désactivation de l'état singulet S_1 ou triplet T_1.

Il est à noter qu'aucune photosensibilisation n'a pu être obtenue avec la benzophénone ou l'acétophénone comme donneurs.

L'identification des photoproduits issus de la photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone a été menée par LC/MS. Elle est d'une importance capitale car, elle va nous permettre de connaître la nature des produits issus de la réactivité de l'état excité triplet du cyanophos.

III.5.1. Identification produits issus de la photosensibilisation du cyanophos

Le chromatogramme ci-dessous a été obtenu après 60 min d'irradiation d'une solution de hydroquinone (9 x 10^{-4} mol.L^{-1}) et de cyanophos (6,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}) à λ = 300nm. Plusieurs produits communs aux expériences réalisées par irradiation directe du cyanophos sont présents, ce qui est en plein accord avec l'efficacité du transfert d'énergie de l'hydroquinone vers le pesticide cyanophos. Il s'agît : du cyanophénol (CP, $t_{rétention}$ = 11,5 minutes), du cyanophos-oxon ($t_{rétention}$ = 15 minutes), et de l'Acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque (4-APB, $t_{rétention}$ = 18,7 minutes).

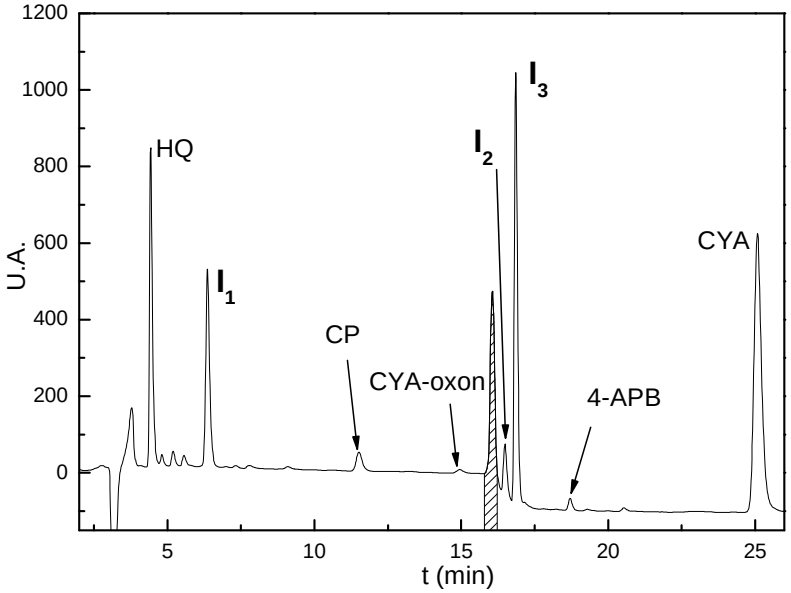
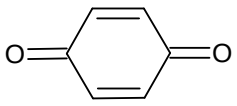
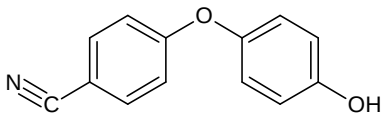


Figure A-80 : Chromatogramme HPLC d'une solution d'HQ (9 x 10^{-4} mol.L^{-1}) et de CYA (6,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}) irradiée 60 min à λ = 300nm.

Nous observons également l'apparition de plusieurs autres produits I_1, I_2 et I_3. Les deux premiers sont issus d'une photochimie propre à l'hydroquinone : respectivement la benzoquinone (I_1) et d'un dimère (I_2) formé par l'association hydroquinone/cyanophos dont la formation ne sera pas discutée dans ce mémoire. Les structures sont données ci-dessous :



I_1 = 1,4 Benzoquinone



I_2 = Dimère

Produit I_3

Ce produit a un pic intense. Il s'accumule très bien dans les conditions de photosensibilisation permettant son identification par LC/MS en mode ES^- et ES^+. Son spectre d'absorption présente une bande dont le maximum se situe à 234 nm. Comme indiqué sur la Figure A-81, c'est un spectre similaire à celui du cyanophos.

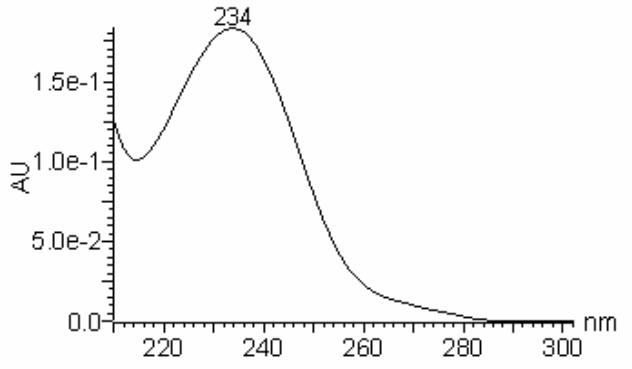


Figure A-81 : Spectre d'absorption du composé I_3.

Les spectres de masse modes ES+ et ES- sont représentés sur la figure ci-dessous :

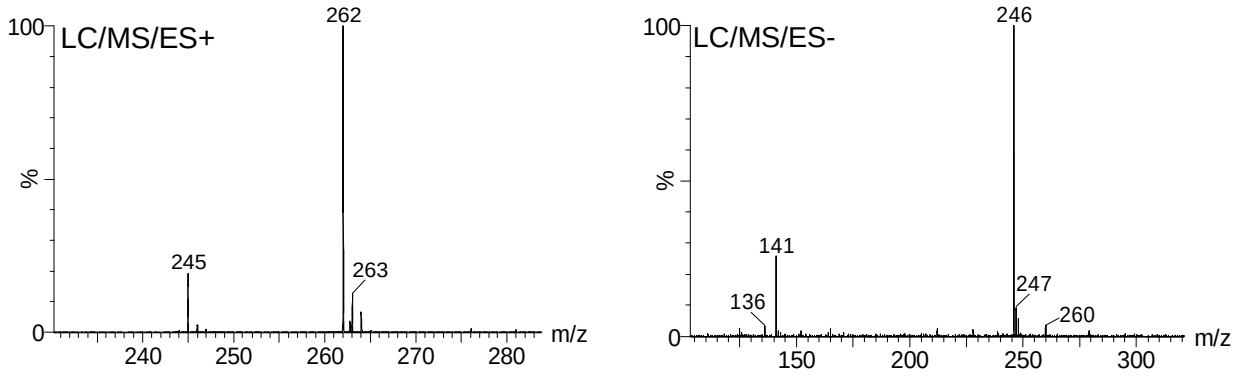


Figure A-82 : Spectre de masse du composé I_3 en mode Es+ et ES-.

En mode ES+, la présence de l'ion moléculaire à $[M+H^+]$ = 262 correspond clairement à l'addition d'une molécule d'eau à la structure du cyanophos (Tableau A-28). L'unique fragment à 245 peut être obtenu par rupture de la liaison C-N conduisant à la libération d'une molécule d'ammoniac. Le produit I_3 peut être ainsi identifié à l'O-(4-Carbamoylphenyl) O,O-Dimethyl Thiophosphate (nommé 4-CDT).

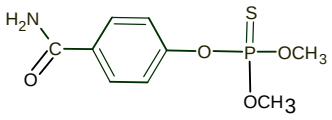
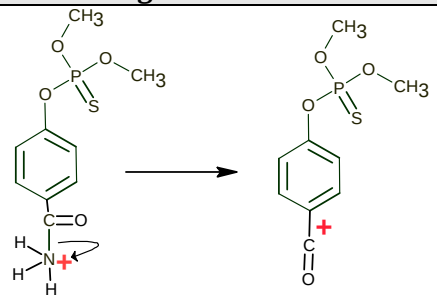
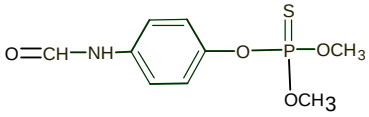
Structure	Fragments MS/ES-
 **4-CDT**	 M=262 M=245

Tableau A-28 : Structure et fragmentation en LC/MS mode ES- du 4-CDT..

Après analyse plus précise, ce produit était également présent lors de l'irradiation directe du cyanophos à 254 nm en milieu aéré. Ceci a pu être effectué par la connaissance du temps de rétention et par une recherche sélective de la masse $[M+H^+] = 262$. Ce produit a pu être observé grâce à la grande sensibilité du détecteur de masse au cours de la photodégradation directe du cyanophos en milieu aéré (Annexe 4). Sa très faible concentration n'a pas permis sa détection à l'aide du détecteur UV lors de ces expériences.

Autre Produit

Le produit I_4, est observé uniquement LC/MS, indiquant une faible concentration en solution. Il présente des ions moléculaires à 262 et 260 respectivement sur les spectres de masse en ES+ et ES-. Il s'agit vraisemblablement d'un isomère du produit I_3, le O-(4-Carbamoylphenyl) O,O-Dimethyl Thiophosphate dont la structure proposée est :



Il s'agît très probablement d'un produit issu d'un processus réactionnel impliquant l'isomérisation photochimique de la fonction CN. Une réaction similaire a été proposée dans la littérature lors de l'étude de la photochimie du cyanophénol [92].

L'ensemble des produits mis en évidence dans le cadre de cette étude proviennent totalement ou en partie de l'état excité triplet du cyanophos. Ils sont reportés dans le Tableau A-29.

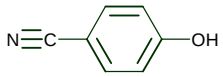
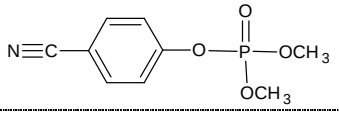
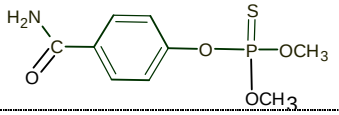
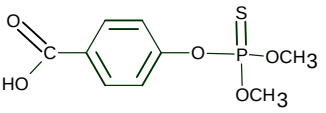
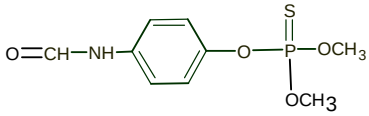
Produits	$t_{rétention}$ (min)	Noms et abréviations	Structures proposées
CP	**11,8**	Cyanophénol *(CP)*	
CYA-oxon	**15,0**	Cyanophos-oxon *(CYA-oxon)*	
I_3	**16,9**	O-(4-Carbamoylphenyl) O,O-Dimethyl Thiophosphate *(4-CDT)*	
4-APB	**18,7**	Acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque *(4-APB)*	
-	-	Isomère du *4-CDT*	

Tableau A-29 : Produits observés au cours de la photosensibilisation du CYA par l'HQ.

Les cinétiques de formation de ces produits sont données sur la figure suivante :

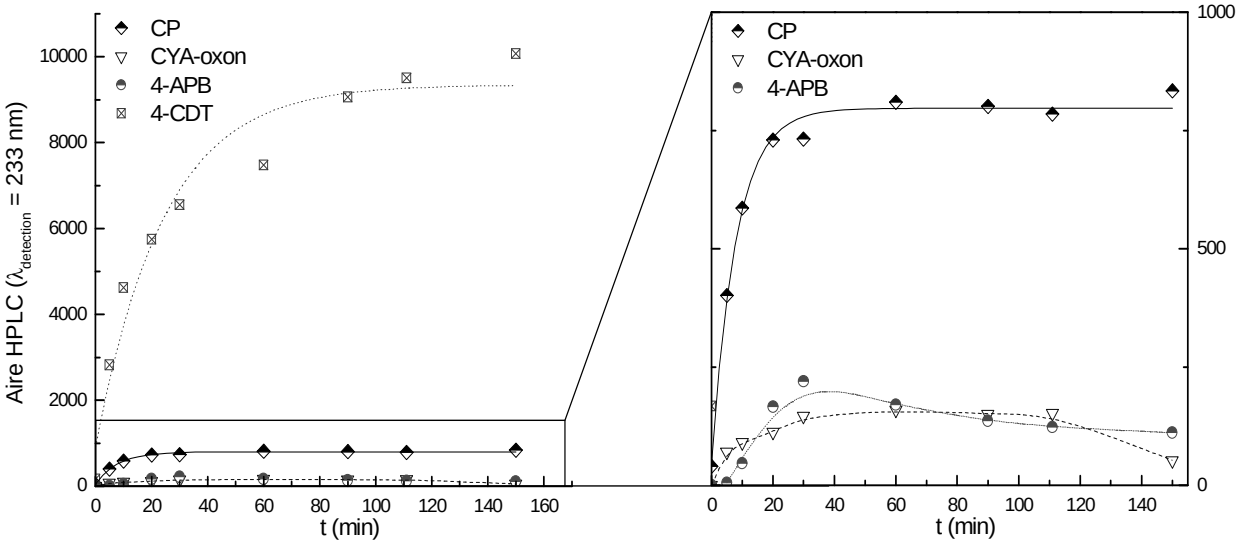


Figure A-83 : Cinétiques d'apparition des photoproduits lors d'une irradiation d'une solution d'HQ (9 x 10^{-4} mol.L^{-1}) et de CYA (6,2 x 10^{-4} mol.L^{-1}), milieu aéré, pH = 5,2, $\lambda_{excitation}$ = 300 nm. (la figure de droite représente un agrandissement de la zone encadrée).

Le suivi HPLC de la formation des photoproduits issus de la photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone montre que :

- le cyanophénol se forme dès le début de l'irradiation mais atteint rapidement un plateau (après 20 minutes d'irradiation). Aucune dégradation n'a pu être observée sur la durée de l'étude. Ce produit étant commercial, le rendement quantique de sa formation a pu être évalué dans le cadre de cette photosensibilisation à $4{,}0 \times 10^{-3}$, soit 7% de la conversion du cyanophos.

- le cyanophos-oxon se forme dès les premiers instants mais subit à son tour une dégradation photochimique et/ou thermique.

- la formation primaire du produit O-(4-Carbamoylphenyl) O,O-Dimethyl Thiophosphate (4-CDT) semble prépondérante si l'on admet que tous les produits ont le même coefficient d'absorption molaire. Il s'accumule très bien dans les conditions expérimentales utilisées.

- Le produit 4-APB semble montrer une cinétique de formation secondaire.

III.6. Mécanisme de phototransformation du cyanophos

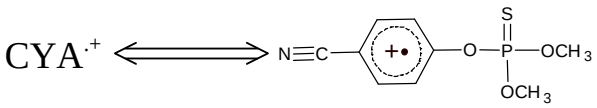
La phototransformation du pesticide cyanophos en solution aqueuse se produit avec une grande efficacité par excitation dans le domaine de longueur d'onde 254 – 300 nm. Elle est partiellement inhibée en présence d'oxygène. Les études par photolyse laser nanoseconde ont clairement mis en évidence l'implication de l'état excité triplet dans cette photoréactivité. Ce dernier réagit avec l'oxygène avec une constante de vitesse évaluée à k_q= 1,97 x 10^9 mol^{-1}.L.s^{-1} en accord avec les constantes de vitesse répertoriées la désactivation des états excités triplet d'un grand nombre de molécules organiques [98]. La mise en jeu de l'état triplet dans la photochimie du cyanophos a également été démontrée par des expériences de transfert d'énergie triplet-triplet en utilisant l'acrylamide comme accepteur (2,86 x 10^9 mol^{-1} L s^{-1}) et l'hydroquinone comme donneur. Dans le dernier cas, la réaction de photosensibilisation se produit avec un rendement quantique de 0,05. La disparition de l'état excité triplet conduit à la formation d'une seconde espèce, T_2, de durée de vie plus importante, dont la cinétique de disparition est indépendante de la concentration d'oxygène. Sa formation est plus significative lors des irradiations effectuées en milieu désoxygéné.

En plus de l'état excité triplet, la formation des électrons solvatés, à partir de l'état excité singulet, est également observée dès la fin du pulse laser. Celle-ci se produit par un processus biphotonique dans nos conditions expérimentales. L'implication de cette réaction dans le processus de phototransformation lors d'excitation continue semble ainsi minoritaire. On peut néanmoins envisager les réactions de photoionisations suivantes :

$$CYA \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} \left[CYA^{\cdot+}, e^-_{aq}\right] \longrightarrow CYA^{\cdot+} + e^-_{aq}$$

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^{\cdot-}$$

Avec :



En plus de ce processus de photoionisation, l'état excité singulet peut également intervenir dans différentes réactions.

Les processus de formation des différents produits seront proposés en tenant compte des différentes voies primaires et des différents résultats obtenus lors des réactions d'inhibition par l'oxygène et l'acrylamide et de photosensibilisation par l'hydroquinone.

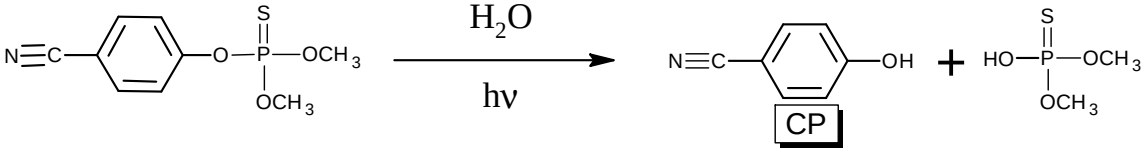
Formation du cyanophénol

La formation du cyanophénol est fortement favorisée en présence d'oxygène. De plus, ce produit se forme en présence d'une grande quantité d'acrylamide. Ces deux observations montrent que la formation du cyanophénol met en jeu l'état excité singulet du cyanophos.

Néanmoins, sa cinétique d'apparition en présence d'acrylamide n'est ralentie que de 40% et il a clairement été observé lors des réactions de photosensibilisation par l'hydroquinone. Il représente, dans ce denier cas, 7% de la conversion du cyanophos. Sa formation sous excitation continue met donc également en jeu l'état excité triplet du cyanophos.

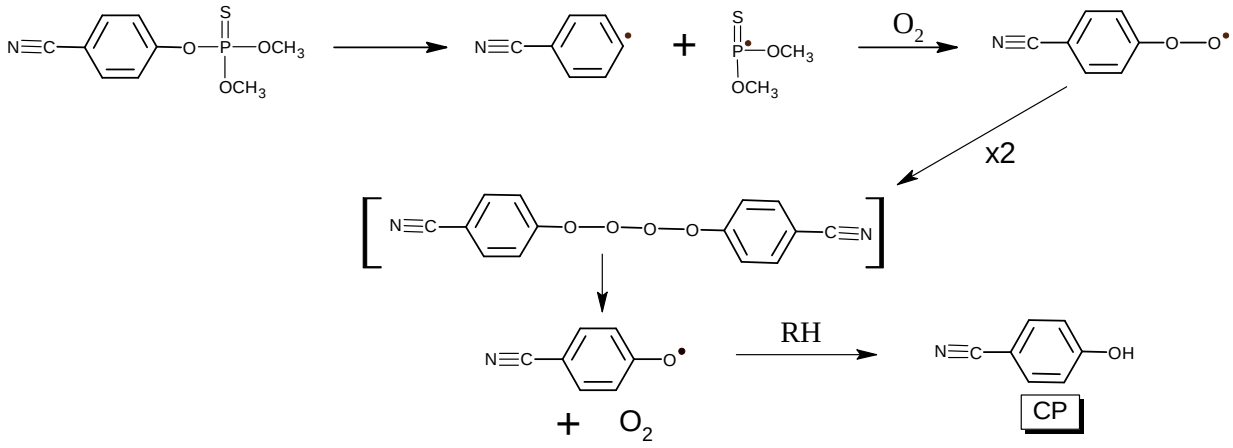
Différentes réactions peuvent être proposées pour la formation du cyanophénol. Les mécanismes faisant intervenir l'oxygène sont toutefois prépondérants.

Une réaction de photohydrolyse permet d'expliquer la formation de ce produit. La partie thiophosphate libérée a été clairement identifiée par spectrométrie de masse. Ce type de photohydrolyse a été déjà observé dans de nombreuses réactions de photodégradation directe de pesticides organophosphorés [3, 58].

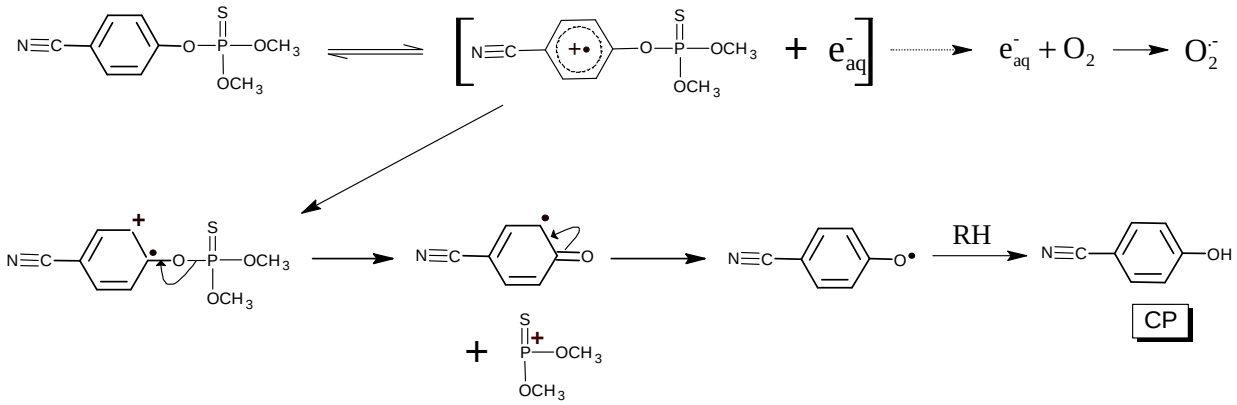


D'autres types de réactions, photoionisation ou coupure homolytique de la liaison O-P et/ou C-O, pourraient aussi conduire à la formation du cyanophénol. Dans tous les cas l'implication de donneurs d'hydrogène (RH) est nécessaire.

On peut également expliquer la formation du cyanophénol par une coupure homolytique de la liaison C-O. Cette réaction est probablement suivie par l'oxydation et la dimérisation du radical formé. Des réactions similaires ont été reportées par Bennett *et al.* [115]. Cette réaction fait intervenir l'oxygène, expliquant également l'augmentation de la formation du cyanophénol en présence d'oxygène moléculaire.



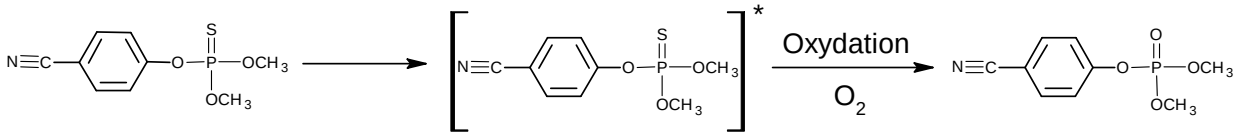
Le processus de photoionisation peut également se produire, en faibles proportions, dans nos conditions d'irradiation.



Formation du cyanophos-oxon

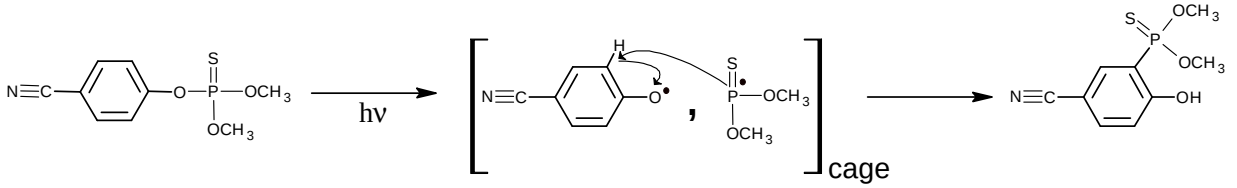
Le cyanophos-oxon voit sa formation fortement inhibée en absence d'oxygène, utilisé comme accepteur d'énergie. Cependant, nous avons observé la formation de cyanophos-oxon en présence d'acrylamide mais aussi lors des réactions de sensibilisation avec l'hydroquinone.

Ces résultats montrent clairement que la formation du cyanophos-oxon est issue de l'état excité triplet et singulet. Ces états transitoires vont par la suite être oxydés par l'oxygène. Dans le cas de l'état excité triplet, la réaction d'oxydation se produit en compétition avec la désactivation de cet état excité par l'oxygène. Ce produit a déjà été observé dans d'autres études de dégradation du cyanophos par excitation directe [56, 110].



Formation de l'isomère du cyanophos

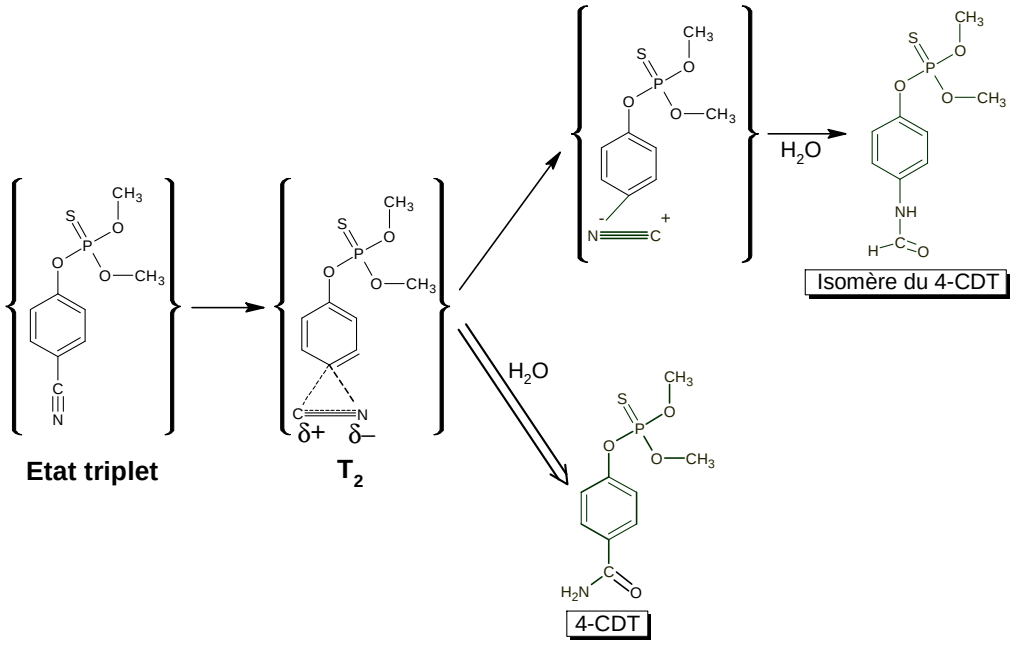
En accord avec les pesticides de types carbamates [116] et phénylurée [117], ce produit peut être formé par des réactions de type photo-Fries. Celle-ci provient d'une recombinaison en cage après la coupure homolytique de la liaison O-P à partir de l'état excité singulet :



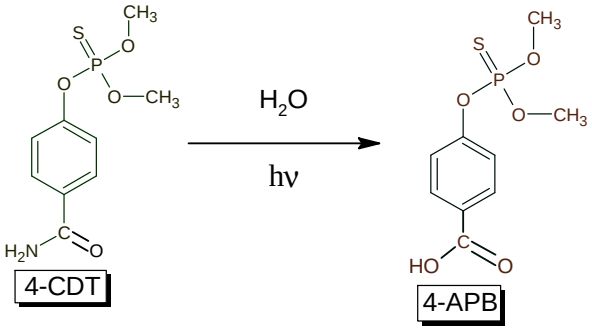
Formation du 4-APB, du 4-CDT et de son isomère

Les réactions de photosensibilisation ont clairement démontré que ces produits sont issus de la réactivité de l'état excité triplet. Ils constituent alors les produits majoritaires issus de cet état. De plus, le 4-CDT ne s'accumule en solution que lors d'irradiation du cyanophos en milieu désoxygéné (Annexe 4). Des dérivés identiques à ces composés ont été obtenus lors de l'étude du cyanophénol entreprise par Scavarda *et al.* [92]. Les auteurs ont clairement démontré l'implication de l'état excité triplet du cyanophénol dans les réactions de formation.

La disparition du triplet en faveur de la formation d'une seconde espèce transitoire T_2 insensible à la présence de l'oxygène serait une voie envisageable pour la formation de ces composés. T_2 peut être identifié à une espèce zwittérionique qui peut subir un processus d'hydrolyse avec une constante de vitesse évaluée à $2{,}3 \times 10^4\ s^{-1}$. Cette réaction d'hydrolyse peut conduire à la formation du 4-CDT et de son isomère.



La transformation de molécules type R-$CONH_2$ en R-COOH a été reportée lors des études photochimique du cyanophénol [92] et de biodégradation du cyanophos [91]. Cette réaction peut également être envisagée pour la formation du 4-APB. Le 4-CDT ne s'accumule pas dans le milieu, ce qui est en faveur d'une hydrolyse photochimique du composé et permet d'expliquer l'origine secondaire du 4-APB lors de la photosensibilisation du cyanophos par l'hydroquinone.



Cette réaction est probablement rapide et permet d'expliquer l'absence de 4-CDT lors de l'irradiation du cyanophos en milieu aéré. La formation du 4-APB dépend ainsi indirectement de l'état excité triplet du cyanophos, ce qui explique sa présence en faible quantité en présence d'oxygène.

IV. Photodégradation des pesticides étudiés à la lumière solaire

Après une étude détaillée en lumière artificielle, nous avons entrepris une étude préliminaire de la photodégradation des deux pesticides, l'azinphos-méthyle et cyanophos, sous excitation solaire. Celle-ci a été réalisée sur la terrasse du CNEP sur le site du campus universitaire des Cézeaux (longitude : 3°11, latitude : 45°75) pendant des journées très ensoleillées. Les intensités lumineuses sont données à titre indicatif sur la Figure A-84. Il est à noter que dans nos conditions la température de la solution augmente rapidement au cours de l'irradiation et atteint des valeurs, voisines de 40°C. Cependant, nous avons montré expérimentalement que la disparition des deux pesticides à cette température demeure nettement négligeable devant le processus de phototransformation.

La Figure A-84 présente la cinétique de disparition de l'azinphos-méthyle et du cyanophos sous exposition solaire. Elle montre que la dégradation des pesticides est très efficace. Lorsque l'irradiation est effectuée dans un réacteur en quartz, la disparition totale est observée au bout 300 minutes dans le cas de l'azinphos et de 500 minutes pour le cyanophos. En accord avec son absorbance faible à $\lambda > 315$ nm, la vitesse de disparition du cyanophos est fortement diminuée lorsque l'irradiation dans un réacteur en pyrex.

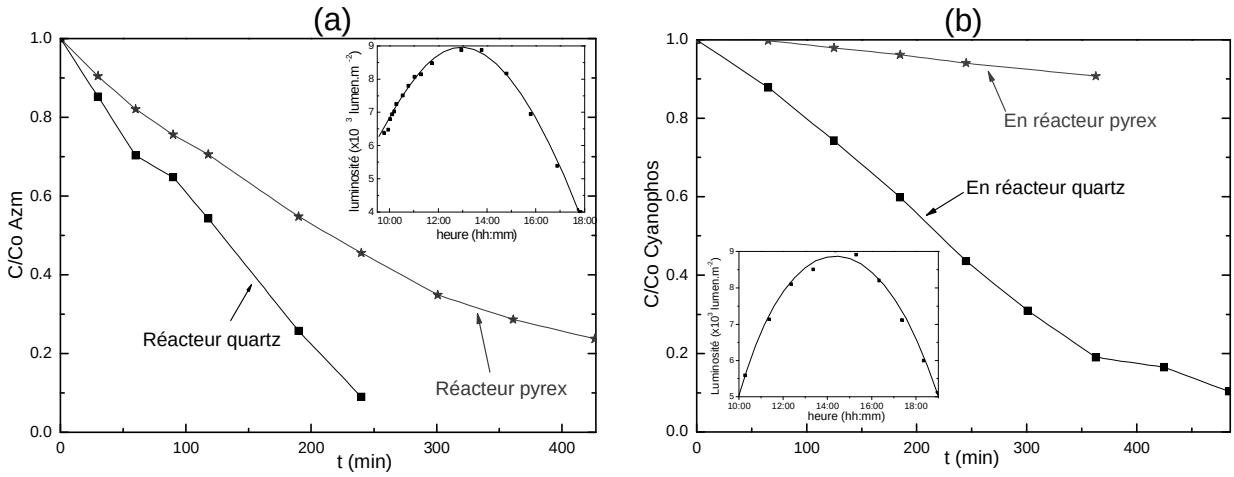


Figure A-84 : Photodégradation de l'azinphos-méthyle (a) et du cyanophos (b) dans l'eau ultra pure sous excitation solaire, [AZM] = 6,5 x 10^{-5} mol.L^{-1}, milieu aéré, pH = 5,3-5,5.

En ce qui concerne la formation des photoproduits de l'azinphos-méthyle, on observe l'apparition des mêmes photoproduits qu'en irradiation artificielle. La benzotriazone demeure le

produit majoritaire. L'apparition de l'acide anthranilique, observée après 30 minutes d'irradiation, est secondaire.

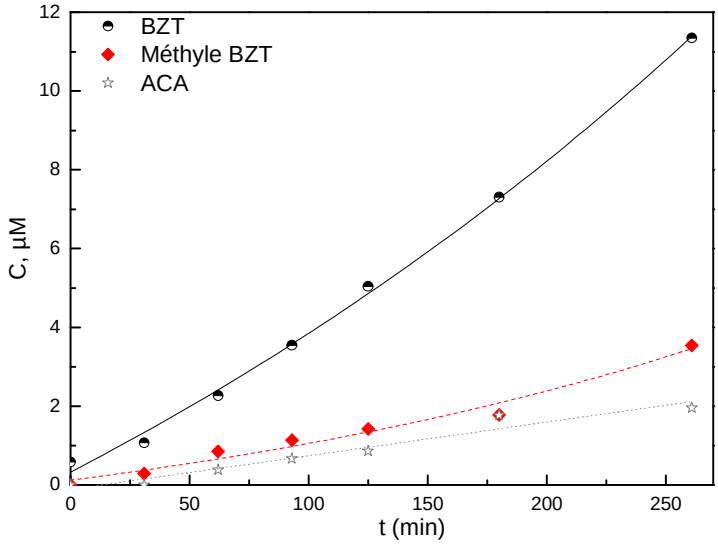


Figure A-85 : Cinétiques d'apparition des photoproduits, Irradiation solaire d'une solution d'AZM dans l'eau en réacteur de quartz (C=6,5 x 10-5 mol.L-1, milieu aéré, pH = 5,5).

Ces résultats montrent que malgré des rendements quantiques faibles, les processus de phototransformation directe des deux pesticides peuvent représenter une voie importante de disparition dans les eaux de surface. Cependant, dans les systèmes naturels, d'autres facteurs seront à considérer et vont influencer le processus de photodégradation : l'effet inducteur ou effet d'écran de la matière organique présente dans l'eau ; processus photoinducteurs liés à des espèces chimiques présentes dans l'eau (complexes de fer, nitrates…..). D'autres transformations, telles que les biodégradations ou les oxydations chimiques peuvent également intervenir. Les processus présentés dans le cadre de ce travail seront, par conséquent, en compétition avec un certain nombre de réactions. Leurs vitesses, relativement rapide (spécialement pour l'azinphos-méthyle) permet de considérer que ces phénomènes soient toutefois prépondérants à la surface des eaux naturelles.

V. Evolution de l'inhibition de l'Acétylcholinestérase

L'ensemble des expériences de toxicité a été réalisé au laboratoire BIOMEM à Perpignan sous la direction du Professeur Jean-Louis Marty.

La transformation des pesticides azinphos-méthyle et cyanophos sous excitation lumineuse, s'est avérée être une voie importante dans l'étude du devenir de ces polluants. Les photoproduits formés sont parfois assez stables pour s'accumuler dans le milieu et peuvent avoir d'importants effets toxiques. Ces derniers sont susceptibles de présenter une toxicité plus importante que celle du produit de départ. Dans le cas des organophosphorés, la toxicité peut être mesurée et suivie à partir de l'inhibition d'une enzyme présente dans le système nerveux de nombreux organismes : l'acétylcholinestérase (AChE) [42, 55, 118].

L'évolution du caractère inhibiteur de l'enzyme acétylcholinestérase (AChE) de la solution de pesticides en fonction du temps d'irradiation a été étudiée par la méthode d'Ellman [119]. Cette méthode consiste à suivre la formation de la thiocholine, résultat de la dégradation de l'acétylthiocholine par l'acétylcholinestérase.

V.1. Evolution du pourcentage d'enzyme inhibée

L'acétylcholinestérase est mélangée à la solution irradiée à température constante. L'activité résiduelle de l'enzyme (A_r) est déterminée à différents temps (0, 1, 3, 5, 7, 10 et 15 min). Le pourcentage de cette activité est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\%_{inhibition} = \frac{A_{r\,à\,t=0} - A_r}{\left(A_{r\,à\,t=0}\right)_{moy}}$$

Ce pourcentage représente l'évolution globale de l'inhibition de l'enzyme. En raison des petites variations de la quantité de l'enzyme au sein de la solution, nous allons nous intéresser à la différence d'activité entre le temps t_o et t. Cette grandeur est directement reliée à la quantité d'enzyme fonctionnelle.

V.1.1. Cas du cyanophos sous irradiation

Une solution de cyanophos (5,8 x 10^{-5} M) seul ne donne aucune inhibition de l'acétylcholinestérase. Le suivi de l'évolution de l'inhibition de l'activité de l'enzyme lors de l'utilisation d'une solution irradiée à 254 nm en milieu aéré est représenté sur la figure ci-dessous.

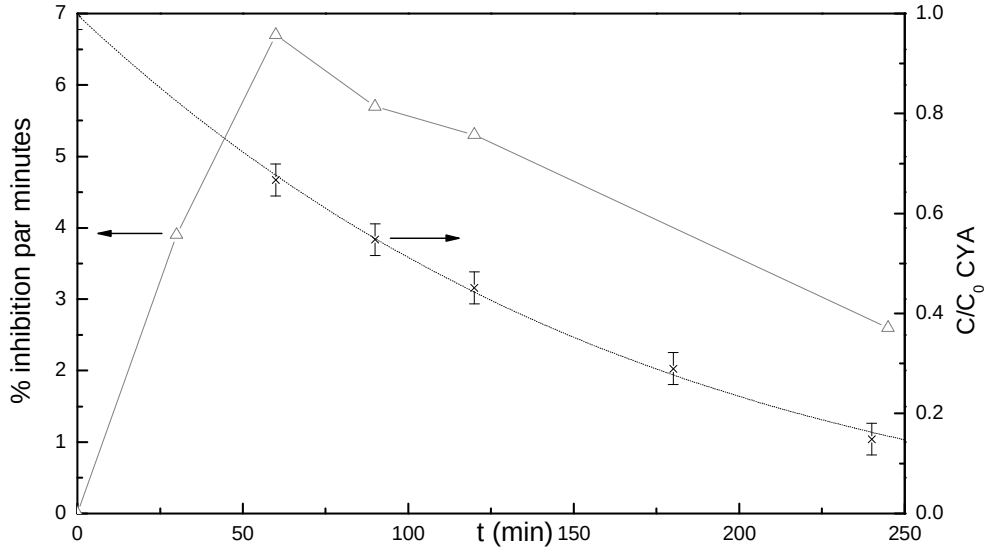


Figure A-86 : Evolution de l'inhibition de l'AChE par une solution de CYA (C_0 = 5,8 x 10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

La toxicité de la solution augmente d'une manière significative dès le début de l'irradiation. Un maximum est atteint après 50 minutes. Pour des conversions importantes du cyanophos, la toxicité diminue de manière continue.

V.1.2. Cas de l'azinphos-méthyle sous irradiation

Dans le cas de l'azinphos-méthyle, une inhibition de 3,3% de l'AChE est observée pour des solutions non irradiées ([AZM] = 5,8 x 10^{-5} M). D'après la littérature [55, 66], l'AZM seul n'inhibe pas l'enzyme. La toxicité initiale est très certainement due à des molécules à fort pouvoir inhibiteur présentes en trace dans la solution. Pour comparer les inhibitions à différentes concentrations en solution, nous avons soustrait l'activité résiduelle initiale.

Le suivi de l'évolution de l'inhibition de l'activité de l'enzyme lors d'une irradiation à 254 nm en milieu aéré est donné sur la Figure A-87.

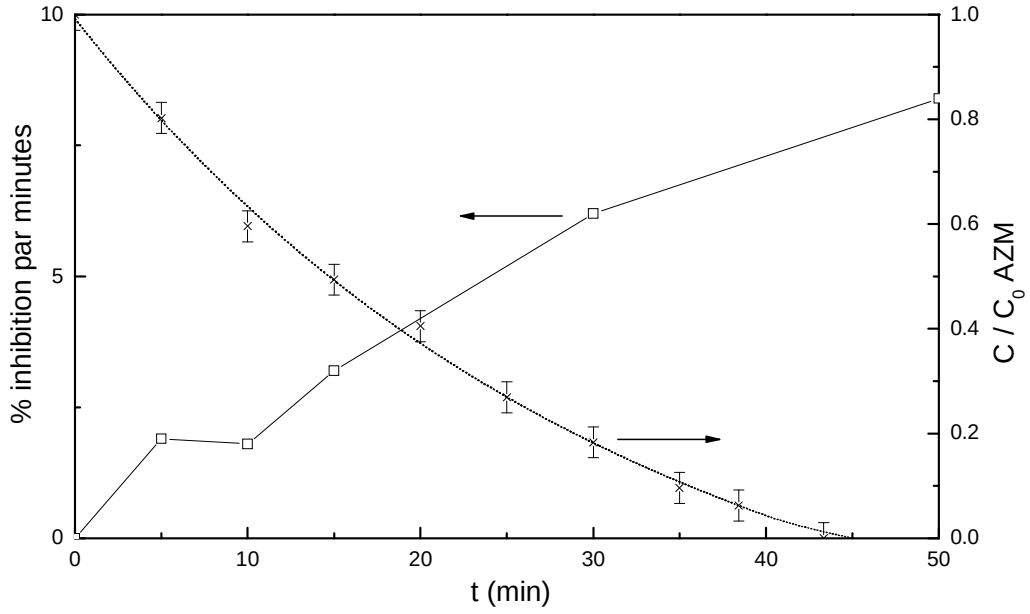


Figure A-87 : Evolution de l'inhibition de l'AChE par une solution d'AZM (C_0 = 5,8 x 10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

L'irradiation de l'azinphos-méthyle (5,8 x 10^{-5} M) à λ = 254 nm conduit à une augmentation de l'inhibition de l'AChE. Contrairement au cas du cyanophos, l'inhibition ne semble pas atteindre de plateau et continue à augmenter avec le temps d'irradiation suggérant une accumulation des photoproduits toxiques. Une augmentation de 30% de l'inhibition de l'AChE, similaire à celle observé au cours de cette expérience, pendant les 50 premières minutes de l'irradiation de l'azinphos, a déjà été reportée dans la littérature [55] pour des concentrations en AZM de 7 ppm et des irradiations sous lampe Xénon 125W.

Afin de pouvoir comparer le potentiel inhibiteur des photoproduits du cyanophos et de l'azinphos-méthyle, nous avons calculé les constantes d'inhibition pour les différentes solutions prélevées à différents temps d'irradiation.

V.2. Evolution de la constante d'inhibition k_i

Afin de quantifier le degré de la toxicité des solutions en fonction du temps d'irradiation, nous avons déterminé une *pseudo* constante d'inhibition k_i selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Cette valeur rend compte de l'évolution du potentiel inhibiteur d'une mole de photoproduits. Pour ce calcul, nous avons considéré que la réaction photochimique conduit à la formation d'une mole de photoproduit inhibant potentiellement l'AChE pour une mole de pesticide disparue. Nous émettons ainsi l'hypothèse que parmi les photoproduits, seuls ceux possédant le motif phosphate ou thiophosphate peuvent être à l'origine de l'effet inhibiteur observé.

La constante k_i calculé rend compte du potentiel inhibiteur de *l'ensemble* des photoproduits formés. Son évolution au cours d'une irradiation à λ = 254 nm est donnée sur la figure ci-dessous.

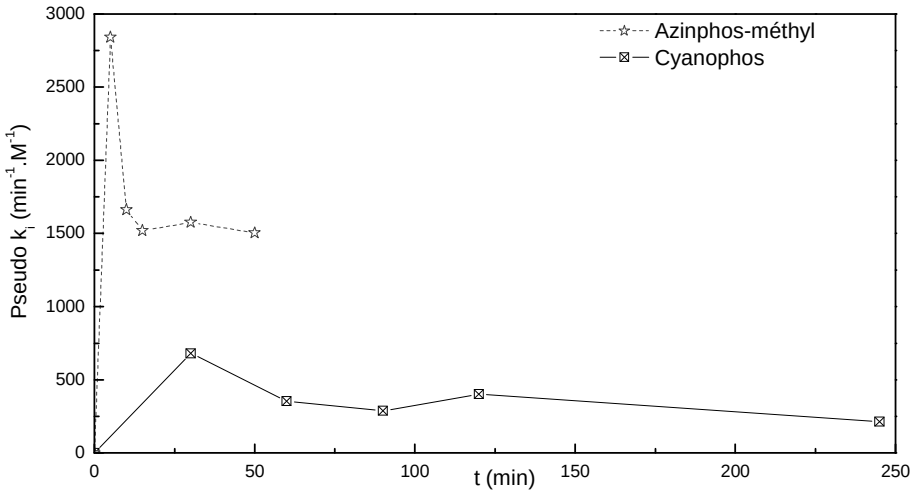


Figure A-88 : Evolution de la constante k_i des photoproduits formés au cours d'une irradiation à 254 nm des pesticides azinphos-méthyle et cyanophos.

Cette figure montre clairement que les produits issus de l'irradiation de l'azinphos-méthyle sont beaucoup plus toxiques que ceux formés à partir de la phototransformation du cyanophos. De plus, il semblerait que la toxicité de l'azinphos-méthyle augmente considérablement et atteint un maximum après quelques minutes d'irradiation puis diminue rapidement d'un facteur deux. Ce comportement pourrait être dû à la formation suivie de la disparition d'un photoproduit primaire instable dans nos conditions expérimentales mais qui semble posséder une toxicité importante. Pour des irradiations prolongées, le potentiel inhibiteur, dans le cas de l'azinphos-méthyle, demeure important et constant.

V.3. Discussion

D'après la littérature [44], la capacité d'un pesticide organophosphoré à inhiber l'activité de l'acétylcholinestérase (AChE) dépend fortement de la réactivité des motifs ester phosphates de type R-O-P=O [44]. La formation de telles molécules au cours des irradiations est en plein accord avec l'augmentation de k_i.

Ainsi, la forte augmentation du caractère inhibiteur de la solution d'azinphos-méthyle en fonction du temps d'irradiation implique la formation de molécules de structures capables d'inhiber efficacement l'activité de l'AChE. Ceci semble donc confirmer la présence de molécule type azinphos-méthyle oxon, hypothèse émise lors du mécanisme de la photodégradation de l'AZM. L'inhibition résiduelle est donc très probablement due aux fragments phosphates détectés par LC/MS, comme déjà décrit dans la littérature [55]. Cette expérience permet ainsi d'appuyer le mécanisme de formation et de dégradation de l'AZM-oxon. La présence d'une très faible quantité de motifs phosphates ou d'AZM-oxon (dans la solution initiale ou pour des courtes durées d'irradiation) peut ainsi induire l'inhibition observée.

Dans le cas du cyanophos, l'évolution de l'inhibition de la toxicité correspond très bien à celle de la formation du cyanophos-oxon (Figure A-89). Dans les deux cas, le maximum est atteint pour une durée d'irradiation comprise entre 50 et 100 minutes. Ceci confirme que la toxicité de la solution irradiée est principalement due à la formation du dérivé oxon.

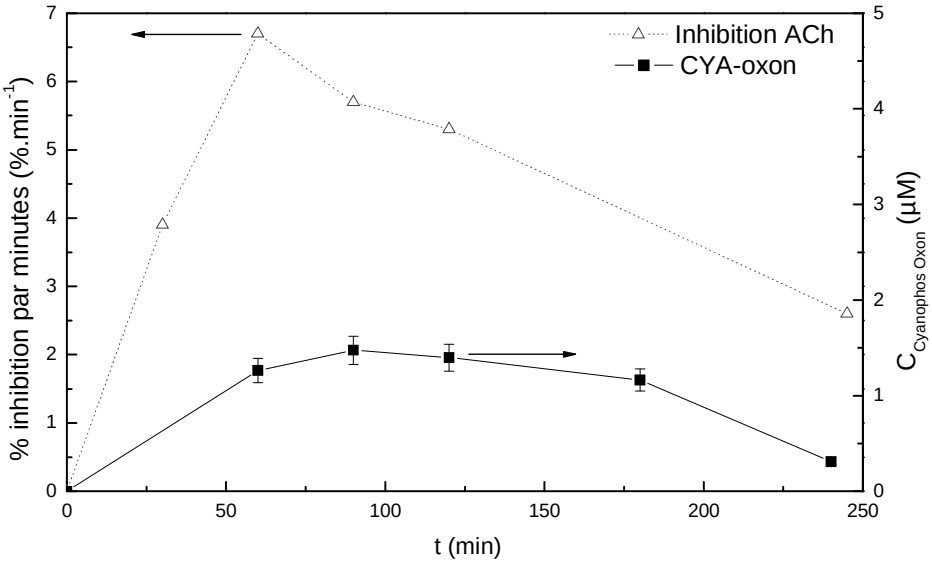


Figure A-89 : Comparaison entre l'évolution de l'inhibition de l'AChE et la formation du CYA-oxon par une solution de CYA (C_0 = 5,8 x 10^{-5} M), $\lambda_{excitation}$ = 254 nm.

Les fragments thiophosphates et phosphates obtenus par dégradation du cyanophos et/ou du cyanophos-oxon peuvent également être à l'origine de l'inhibition résiduelle de l'activité de l'enzyme après la disparition totale de l'oxon, comme observé dans le cas de l'azinphos-méthyle.

En conclusion, les irradiations de l'azinphos-méthyle et du cyanophos conduisent à une augmentation de la toxicité des solutions. Celle-ci est caractérisée par l'augmentation de l'efficacité de l'inhibition de l'acétylcholinestérase. Ceci traduit la formation de photoproduits de structures types oxon en accord avec les résultats des études analytiques.

Photochimie de pesticides sur argiles

CHAPITRE B : PHOTOCHIMIE DE PESTICIDES SUR ARGILES

I. Bibliographie

La photodégradation à la surface des sols peut représenter une voie importante de dégradation de composés agroalimentaires [120], en particulier juste après leur application en champ [121]. Bien que les études de dégradation photochimique des pesticides sur sols soient obligatoires pour l'homologation d'une substance phytosanitaire, les différents processus de photolyse, directe et/ou induite, mis en jeu dans ces milieux restent mal compris. Le présent travail concerne la photodégradation de pesticides sur différents types d'argile. Cette première approche est nécessaire à la compréhension des processus mis en jeu dans les sols. Le pesticide utilisé dans le cadre de cette étude est l'azinphos-méthyle (AZM) dont la photochimie en phase aqueuse, présentée dans la première partie de ce mémoire, est bien connue.

I.1. Les pesticides, les sols et les argiles.

I.1.1. Composition générale des sols et des argiles

Un sol est composé d'une fraction organique et d'une fraction inorganique :

- la fraction organique peut-être définie comme la matière carbonée provenant de la décomposition d'êtres vivants végétaux et animaux. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O et N…) et d'éléments secondaires (S, P, K Ca, Mg...). La fraction organique peut induire des réactions de photodégradation indirecte en mettant en jeu différentes espèces réactives telles que les états excités triplets, l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyles, les électrons solvatés [120].

- la fraction minérale représente l'ensemble des produits de la dégradation physique ou chimique de la roche mère (graviers, sables, limons, argiles). Ces éléments constituent la base du sol. Les argiles sont les composants majoritaires de la phase inorganique de la plupart des sols. Nous allons nous attarder sur la description de leurs structures.

Les argiles sont organisées en feuillets dont la structure dépend du type d'argile. Les terminaisons, localisées dans l'espace inter-feuillet, sont généralement chargées négativement et associées à des cations. Ces feuillets ont le plus souvent une maille de structure tétraédrique avec un cation au centre pouvant être un atome d'aluminium, de silicium ou de fer.

Les structures de la montmorillonite et de la kaolinite sont données ci-dessous :

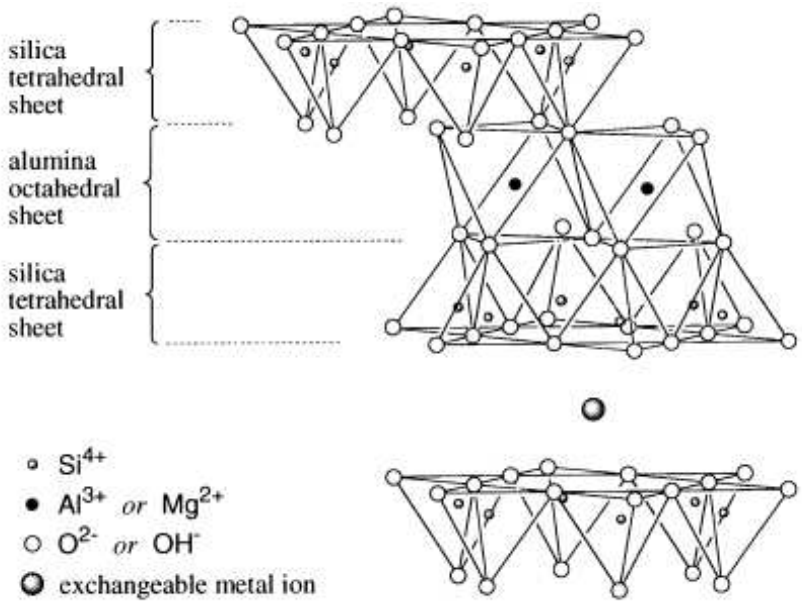


Figure B-1 : Structure de la montmorillonite [122].

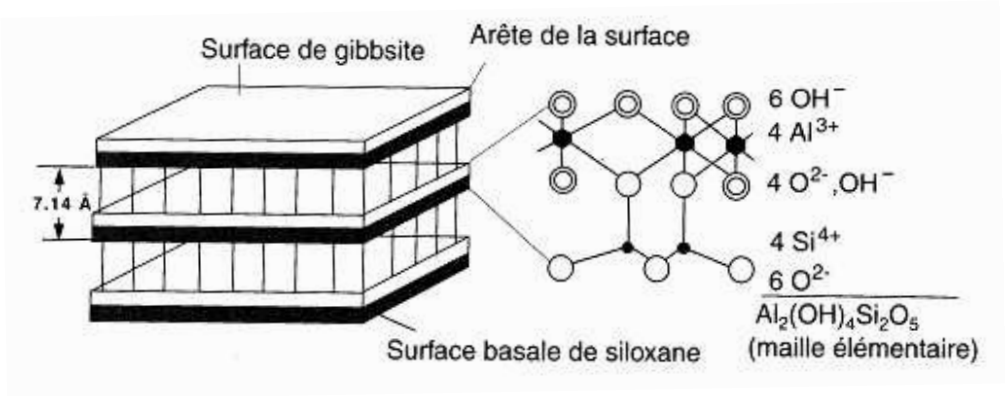


Figure B-2 : Structure de la kaolinite [37].

La présence d'impuretés a été largement reportée dans la littérature [123-125]. La kaolinite, par exemple, présente des traces d'éléments tels que le fer (sous forme de Fe^{3+} et Fe^{2+}) et le dioxyde de titane (de 0 à plus de 4% en masse, [125]). Le fer peut occuper différents emplacements au sein des feuillets des argiles. Dans la kaolinite, il se retrouve à la place d'atomes d'aluminium sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, libres ou liés à l'argile, ou en association avec le dioxyde de titane $(Ti,Fe)O_2$ [125].

L'hématite, la magnémite, la lépidocrocite et la goethite sont des supports composées d'oxy-hydroxydes de fer. Parmi ces substrats, la goethite est la forme la plus stable thermodynamiquement [126]. Dans ce dernier cas, on observe des structures octaédriques formant des tunnels s'étendant dans la direction des atomes d'hydrogène, comme indiqué ci-dessous :

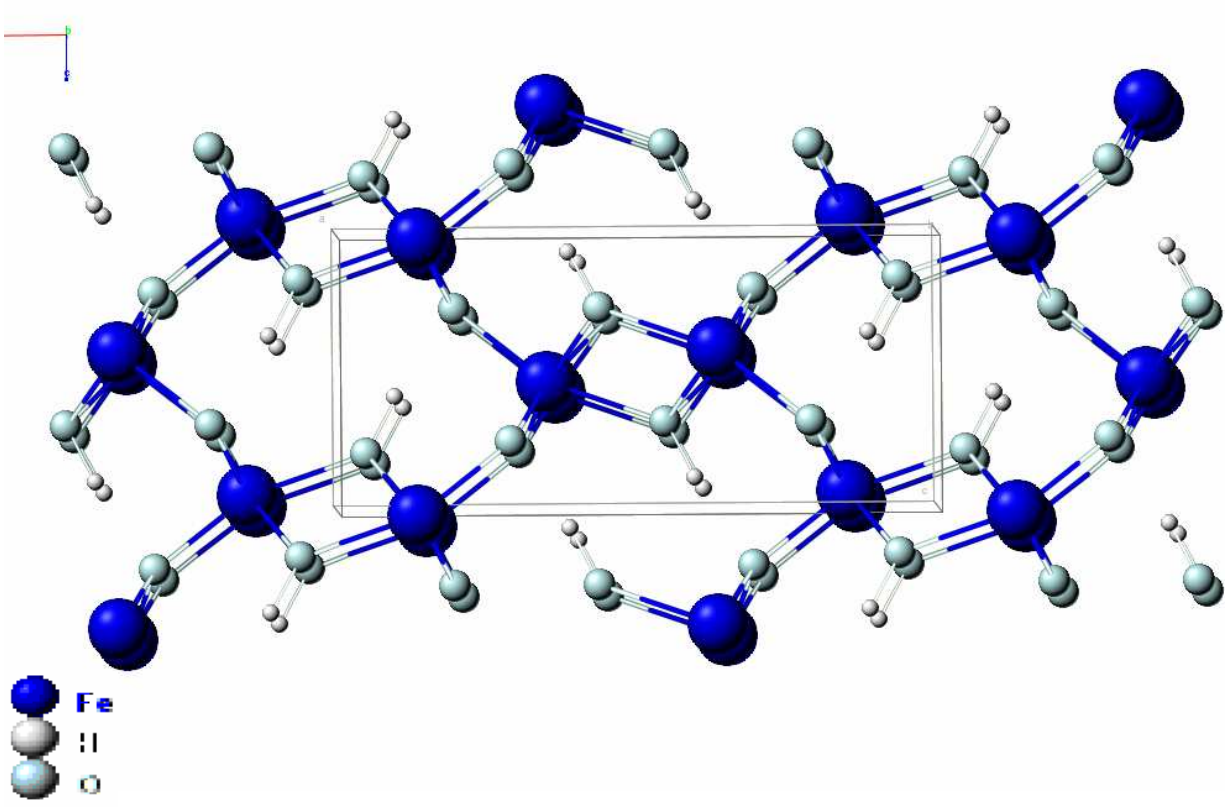


Figure B-3 : Structure de la goethite.

I.1.2. Interactions pesticides-substrats

Les interactions entre minéraux et pesticides sont importantes pour appréhender la conformation de la molécule à la surface d'un sol ou d'une argile. Plusieurs processus peuvent alors être impliqués : l'échange d'ions, la complexation de surface, la précipitation de surface, les processus de sorption liés au caractère hydrophobe de la surface ou du composé considéré, l'adsorption (incorporation du soluté dans la matrice solide) et la diffusion dans la phase solide (négligeable dans le cas des argiles) [37]. Parmi ces différents processus, la sorption représente le processus le plus documenté car elle va influencer la mobilité d'un pesticide dans le sol.

La capacité d'un polluant à s'adsorber va être orientée par ses caractéristiques physico-chimiques (solubilité, pression de vapeur saturante, charge, polarité, taille) et la composition du sol (teneur et composition de la fraction organique, éléments constituant la fraction minérale, pH, perméabilité, porosité, température, teneur en eau…). En suspension dans l'eau, il est admis que la teneur en fraction organique dirige l'adsorption des pesticides [127, 128]. Il a également été démontré, dans le cas des organophosphorés de types phosphates [127] et thiophosphates [129], que la fraction minérale du sol peut être prépondérante dans les processus d'adsorption. Sanchez *et al.* ont démontré qu'en phase sèche, les propriétés du sol changent et certains pesticides s'adsorbent, et souvent de manière prépondérante, sur la surface minérale [130]. C'est par ailleurs cette fraction adsorbée qui absorbe la lumière et conduit à des réactions de photolyse directe [131]. Comme reporté dans la littérature, dans le cas de l'azinphos-méthyle, le phénomène d'adsorption est dû à l'importance de la fraction minérale des sols en phase aqueuse [129] et sèche [132].

Les pesticides adsorbés dans les sols vont être soumis à de fortes contraintes structurales pouvant influencer les réactions photochimiques. Ces contraintes vont dépendre de la nature du substrat (en terme de structure, de quantité d'eau inter lamellaire, de charge, etc) et des groupements fonctionnels présents dans les espaces inter-feuillets. Ainsi, le changement de conformation et d'orientation de molécules au sein d'un feuillet d'une montmorillonite a été étudié en fonction de la quantité d'eau [133]. Un écartement de l'espace inter-lamellaire de deux feuillets de l'argile a clairement été observé lors de l'étude sur l'intercalation de la pyrimidine (Figure B-4).

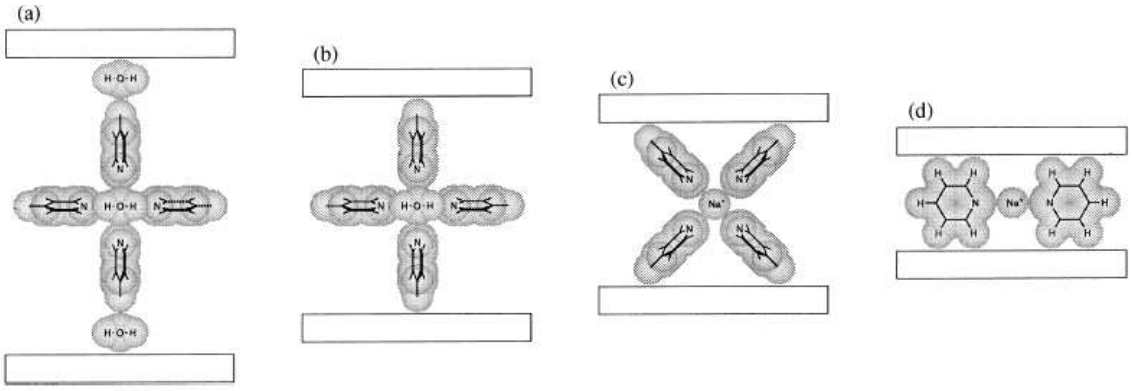


Figure B-4 : Effet de la quantité de molécules d'eau sur la forme d'intercalation de la pyrimidine dans les espaces inter-lamellaires de la montmorillonite,
(a) 29,3 Å, (b) 19,4 Å, (c) 19,4 Å, (d) 14,8 Å. [133].

Ces changements d'intercalation des molécules sont importants et montrent le rôle que peut jouer l'eau dans l'espace inter-feuillet. Les réactions de photodégradation peuvent ainsi être influencées par le changement de conformation de la molécule.

La conformation de l'azinphos-méthyle en phase sèche, dans l'espacement inter feuillet, a été étudiée par spectroscopie infrarouge [132]. Elle est radicalement différente de celle rencontrée habituellement en phase aqueuse. Des interactions entre le groupement carbonyle, les groupements méthyles terminaux, les motifs -P=S et -N=N- et les cations inter-feuillets sont notées. L'arrangement de l'azinphos-méthyle dans les espaces inter-feuillets est donné sur la Figure B-5. Cet arrangement implique des distances entre les deux groupements méthyles de 6,4 Å [132].

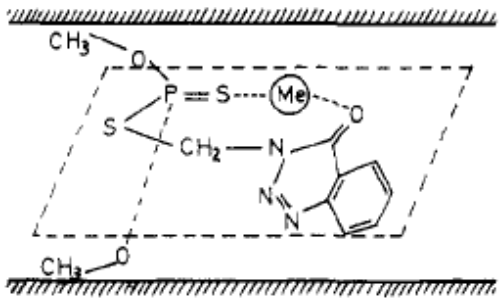


Figure B-5 : Arrangement proposé d'une molécule d'azinphos-méthyle dans l'espace inter-lamellaire d'une montmorillonite [132].

Ce changement de conformation peut, selon la structure de l'argile, induire des réactions d'hydrolyse de l'AZM lors de la mise en suspension de différentes smectites dans l'eau [134].

La diffusion des molécules dans le sol peut jouer un rôle déterminant dans la réactivité photochimique d'un polluant. Elle varie de 0,05 à 50 $mm^2.jour^{-1}$ [120]. La teneur en eau peut augmenter cette diffusion par création d'un gradient entre la surface sèche et chaude et les profondeurs plus humides et froides [120]. Les processus photochimiques peuvent également créer un gradient de concentration et ainsi accélérer la vitesse de diffusion des molécules des zones obscures vers les zones irradiées [135].

I.2. Interactions lumière-argile

Les processus de propagation de la lumière dans les sols sont importants pour les réactions photochimiques de transformation des pesticides [136].

La pénétration de la lumière dans les matrices solides va impliquer deux types de processus : l'absorption et la diffusion de la lumière par les particules. Les photons irradiant une surface poreuse seront ainsi transmis à travers le milieu, réfléchis, ou absorbés par les particules comme indiqué sur la figure ci-dessous.

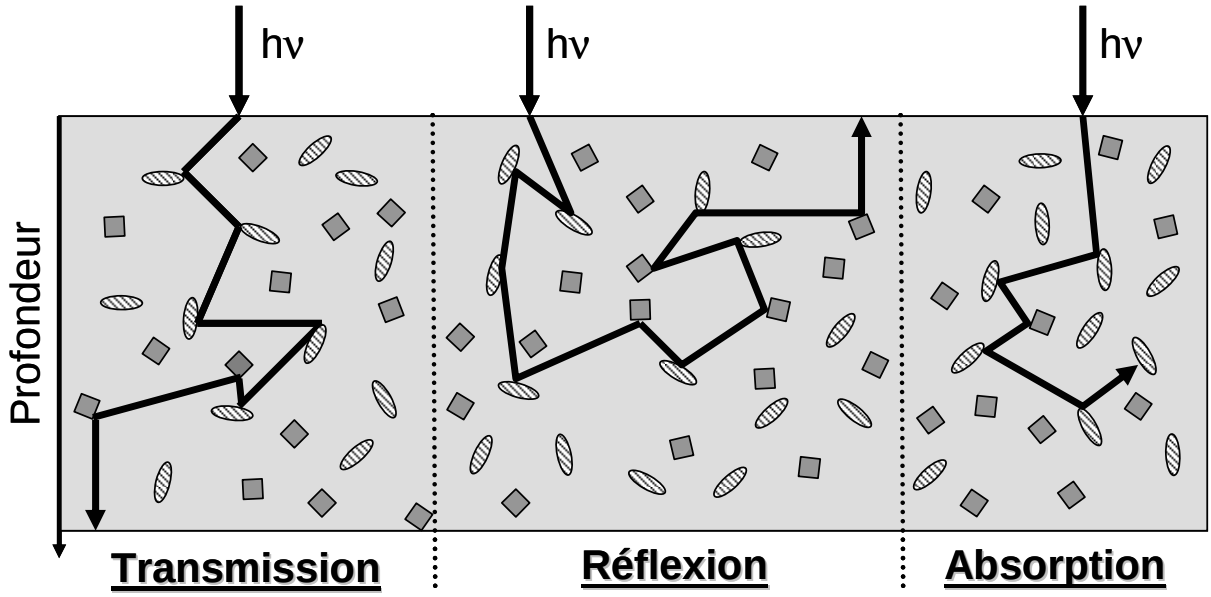


Figure B-6 : Processus possibles conditionnant le devenir d'un photon en milieu poreux.

De nombreux modèles existent pour décrire ces phénomènes tels que la théorie de Mie, les modèles multiflux et multicouches, et la simulation de Monte-Carlo [137]. Parmi ceux-ci, le modèle de Kubelka-Munk [138] est le modèle le plus simple pour décrire la pénétration de la lumière dans un milieu diffusant. Il résume, en effet, l'ensemble des processus en utilisant deux flux de photons de directions opposées : la transmission et la réflexion. Ce modèle a été validé comme pertinent pour décrire la pénétration de la lumière dans les milieux environnementaux [139], comme les sols et les argiles. Il repose sur un certain nombres d'hypothèses :

- la couche a une extension latérale infinie,
- la lumière, absorbée et diffusée, est distribuée uniformément dans le milieu,
- la dimension des particules est inférieure à l'épaisseur du milieu,
- l'ensemble du milieu est irradié par une source homogène.

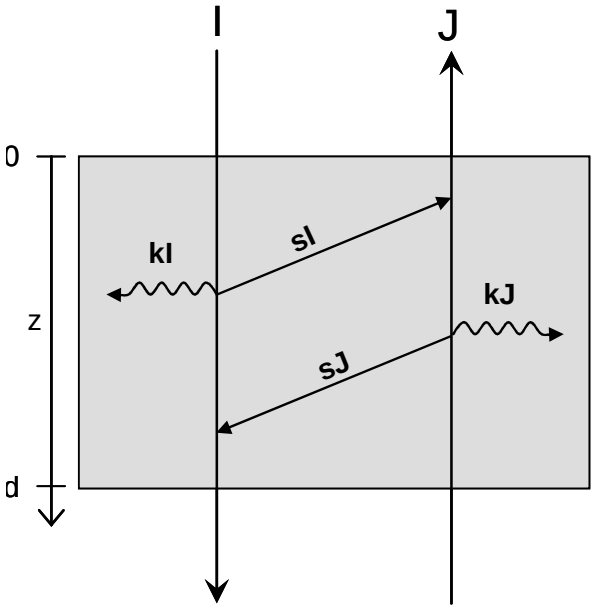


Figure B-7 : Représentation de Kubelka-Munk de la pénétration de la lumière dans un milieu.

Les flux de transmission et de réflexion de la lumière sont décrits par I(λ, z) et J(λ, z), variant en fonction de la profondeur z et de la longueur d'onde. Ils dépendent fortement de deux constantes, k et s. Ses dernières, exprimées en cm^{-1}, représentent respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion de la lumière dans le milieu. Le coefficient de diffusion, s, dépend essentiellement des propriétés du support (taille moyenne et forme des particules, indice de

réfraction). Il est principalement influencé par l'efficacité d'agrégation des particules[125]. Le coefficient d'absorption, k, est fonction de la composition du substrat. Ces deux grandeurs sont déterminées par l'analyse des spectres de transmission et de réflexion enregistrés pour différentes épaisseurs d'argile. Ces coefficients vont également permettre de calculer la valeur de $Z_{0.5}$, profondeur pour laquelle 50% du flux incident est absorbé ou réfléchi.

Les propriétés optiques des argiles utilisées au cours de cette étude ont déjà été étudiées dans la littérature [139]. La Figure B-8 nous donne les valeurs des différentes constantes pour chaque argile dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 280 et 400 nm. Elle montre la forte absorption de la goethite dans ce domaine qui lui confère sa couleur marron. La montmorillonite apparaît grise alors que la kaolinite est de couleur blanche. En ce qui concerne la diffusion de la lumière, elle est en moyenne deux à trois fois moins efficace dans le cas de la montmorillonite que pour les deux autres argiles.

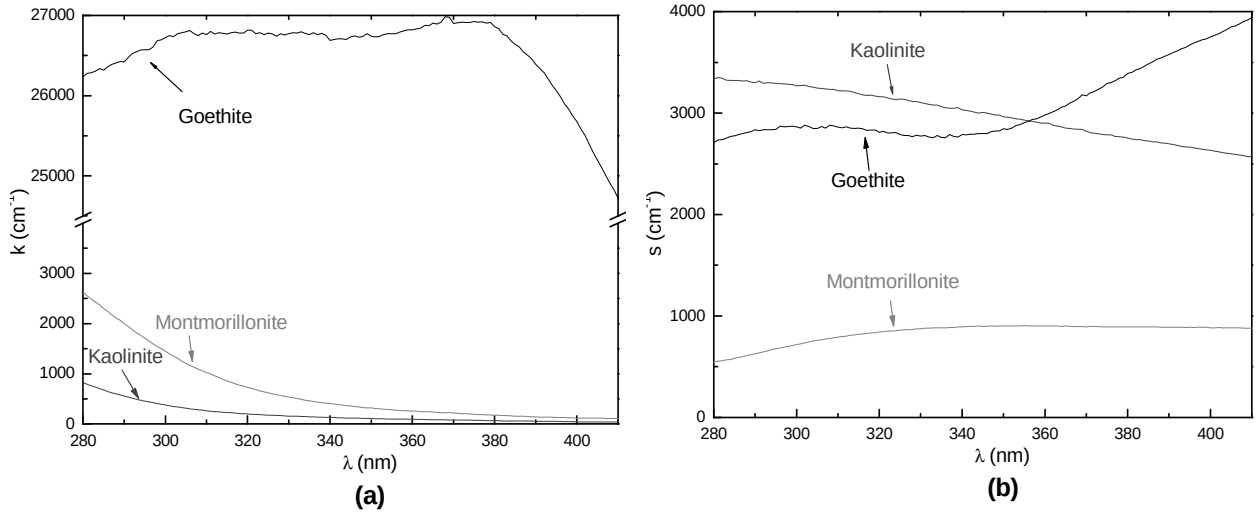


Figure B-8 : Coefficient d'absorption k (a) et de diffusion s (b), de différentes argiles (goethite, montmorillonite, kaolinite) [139].

La teneur en eau est un élément très important lors des processus de propagation de la lumière dans le milieu. Dans le cas de la kaolinite, la présence d'eau conduit à une diminution d'un facteur 5 à 8 de la diffusion de la lumière sans modifications des capacités d'absorption de l'argile [139]. Ce phénomène est expliqué par le changement des indices de réfraction des interfaces air/solide et eau/solide. Cet effet aura essentiellement pour conséquence l'augmentation de la valeur $Z_{0,5}$ des argiles, variable selon la longueur d'onde.

Une réflexion dite "infinie", R_∞, peut être mesurée pour des épaisseurs de substrat importantes. Elle correspond à la valeur de réflexion limite qui n'est plus affectée par une augmentation de l'épaisseur du milieu (Transmission = 0). Elle est directement liée aux coefficients k et s par la fonction de Kubelka-Munk $f(R_\infty)$:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty)$$

Avec,

k et s : respectivement les coefficient d'absorption et de diffusion du substrat,

$f(R_\infty)$: la fonction de Kubelka-Munk et R_∞ la réflexion infinie.

I.3. Photochimie des pesticides à la surface des sols et des argiles

I.3.1. Propriétés spectroscopiques des molécules organiques à la surface des sols ou argiles secs

Les analyses spectroscopiques de molécules organiques en solution et déposées sur les argiles montrent d'importantes différences [140]. Sur les spectres d'absorption, des déplacements de bandes de plusieurs dizaines de nanomètres vers les grandes longueurs d'onde, et l'augmentation du coefficient d'absorption molaire sont généralement observés. Ces effets peuvent être essentiellement dus à des interactions entre le support et le substrat ou de nouvelles distributions électroniques [120, 121, 141]. Les spectres d'émission de fluorescence se trouvent également modifiés en accord avec certaines modifications des structures électroniques et des durées de vie des états excités formés [121, 133, 142].

L'enregistrement des spectres d'absorption, en utilisant une sphère d'intégration, et le développement de méthodes permettant l'évaluation du coefficient d'absorption molaire seront d'une aide précieuse pour la compréhension du comportement physico-chimique et photochimique des composés organiques à la surface des argiles. Une approche de ce problème a été abordée par Ciani *et al.* [121] permettant ainsi de déterminer le coefficient d'absorption molaire et le rendement quantique de phototransformation. Elle est basée sur la variation de la fonction de Kubelka-Munk lors de l'introduction d'un composé organique. Ce dernier intervient

avec un coefficient d'absorption k_i (proportionnel à son coefficient d'absorption molaire et à sa concentration), selon l'équation suivante :

$$\frac{k+k_i}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty)$$

La fonction de Kubelka-Munk peut être écrite, en fonction du coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde donnée, sous la forme [121] :

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} + \frac{2\ln 10 \times \varepsilon_i(\lambda)}{s \times \rho_{substrat}} \times C_i$$

Avec k et s les coefficients d'absorption et de diffusion du substrat en cm^{-1}, $\rho_{substrat}$ la masse volumique en $g.cm^{-3}$, $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire du composé i dans l'argile en $mol.cm^{-2}$, C_i la concentration massique de l'espèce i en $mol.g^{-1}$ et R_∞ la réflexion infinie calculée pour l'échantillon en présence du pesticide. Le tracé $f(R_\infty)$ en fonction de C_i permet, sans grande difficulté, de déterminer le coefficient d'absorption molaire du composé étudié.

I.3.2. Constante de vitesse et rendement quantique

Différentes méthodes expérimentales ont été mises au point par Balmer *et al.* et Ciani *et al.* pour le calcul des constantes de vitesse et des rendements quantiques de disparition des composés organiques à la surface des argiles [135, 143]. D'après nos recherches bibliographiques, il s'agit actuellement d'une des seules méthodes permettant le calcul de valeurs absolues traduisant la photodégradation sur support solide. Du fait de la faible pénétration de lumière, l'épaisseur de la couche d'argile irradiée a un rôle très important dans la phototransformation du composé déposé ou adsorbé [135, 136]. Il a en effet été démontré [144] que la dégradation sous excitation directe se déroule uniquement dans des épaisseurs inférieures à 0,3 mm de sol. La diffusion du composé, non négligeable dans de tels milieux, dépend étroitement de son affinité pour le substrat. Cet aspect, influençant également les processus photochimiques, peut être connu en utilisant la loi de Fick [143].

Dans le but de ne pas induire d'erreur par des phénomènes de diffusion, de faibles épaisseurs du support (transmission > 0,05, [135]) sont utilisées. Dans ces conditions, la diffusion devient suffisamment rapide pour être négligée devant les processus de dégradation photochimique. D'un point de vue expérimental, une relation entre la constante de photodégradation observée k_p^{moy} et l'épaisseur du milieu Z_{tot} peut alors être utilisée [143]. Elle permet de déterminer expérimentalement la constante de photolyse à la surface de l'argile:

$$k_p^{moy} = k_p^0 \times \frac{1,443 \times Z_{0,5}}{Z_{tot}}$$

Avec k_p^{moy} (min^{-1}) la constante de photodégradation moyenne sur l'épaisseur Z_{tot} (µm), k_p^0 (min^{-1}) la constante de photodégradation à la surface du support, $Z_{0,5}$ (µm) l'épaisseur où 50% de l'énergie lumineuse est atténuée par le substrat [139].

La connaissance de la constante de vitesse de photodégradation à la surface permet d'accéder au rendement quantique de disparition à la surface du substrat grâce à la relation suivante [143] :

$$k_p^0 = 2,303 \times \int_\lambda \Phi_i \times I_0(\lambda) \times \varepsilon(\lambda) d\lambda \quad \Rightarrow \quad \Phi_i = \frac{k_p^0}{2,303 \times \int_\lambda I_0(\lambda) \times \varepsilon(\lambda) d\lambda}$$

k_p^0 (min^{-1}) la constante de photodégradation à la surface, Φ_i le rendement quantique de dégradation de la molécule étudiée, $I_0(\lambda)$ le flux photonique incident en photons.cm^{-2}.s^{-1}, $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire du composé à la longueur d'onde λ en mol.cm^{-2}.

I.3.3. Propriétés photoinductrices des sols

De nombreuses études ont clairement montré l'aspect photoinducteur des argiles et des sols par l'intermédiaire des deux constituants essentiels : les matières inorganique et organique.

En présence de la matière organique, les sols conduisent sous irradiation à la formation de l'oxygène singulet [136]. Cette production à des taux significatifs d'un point de vue environnemental semble ainsi être une caractéristique générale des sols [145]. L'oxygène singulet a un temps de demi-vie en phase gazeuse de 0,083 s avec un coefficient de diffusion moyen de 0,207 $cm.s^{-1}$ [146]. Cette espèce peut ainsi pénétrer jusqu' à 0,02 à 0,5 mm dans des sols utilisés pour l'agriculture [146]. Ces valeurs varient avec la teneur en eau, la porosité et le gradient de température à la surface du sol. La fraction organique, spécialement les acides humiques, peut avoir une forte incidence sur la vitesse de dégradation par le biais de différents transferts d'énergie ou d'électrons [120] et la production de différentes espèces réactives à courte durée de vie [120, 147] comme l'oxygène singulet, l'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$, des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) ou peroxydes ($ROO^{\bullet}$). Dans certains cas, la matière organique peut induire un effet d'écran qui va ralentir de manière significative les processus photochimiques [131].

Hebert *et al.* ont suggéré l'intervention de la fraction inorganique des sols dans la production d'oxygène singulet [144]. Les mêmes auteurs ont démontré la production d'oxygène singulet par des gels de silices et des oxydes de métaux de transition [148].

Différents transferts d'énergie ou d'électrons ont également été observés dans la littérature [120, 133] entre les argiles et les molécules organiques étudiées. La production de radicaux hydroxyles au cours de l'irradiation de différentes argiles (laponite et montmorillonite) a été également observée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en présence de la 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde (DMPO) et de formiate [124]. Ces espèces, fortement réactives, peuvent induire des réactions de dégradation des composés adsorbés ou déposés à la surface des argiles. Afin d'expliquer cette production de radicaux hydroxyles, plusieurs hypothèses ont été émises. Une production d'eau oxygénée a été observée au cours de l'irradiation de montmorillonite et de kaolinite [141]. Cette production est expliquée par un transfert d'électrons de l'argile vers l'oxygène moléculaire (réaction 1, Figure B-9). Dans cette hypothèse, la voie de formation du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de radicaux $OH^{\bullet}$ (réaction 3).

Réaction 1 : $O_2 + \text{Argiles} \xrightarrow{h\nu} O_2^{\bullet -} + (\text{Argiles})^{\bullet +}$

Réaction 2 : $O_2^{\bullet -} + H_2O \longrightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$

Réaction 3 : $HO_2^{\bullet} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + HO^{\bullet}$

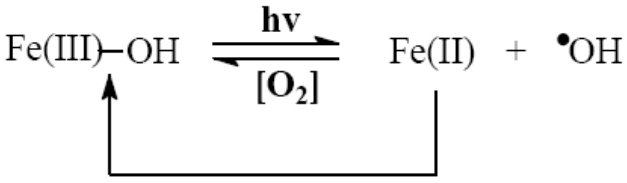
Figure B-9 : Production de radicaux Hydroxyles à partir de l'irradiation d'une argile, [141].

De plus, l'eau oxygénée en phase aqueuse peut subir assez facilement une dissociation photochimique conduisant à la production de radicaux hydroxyles [149] :

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ HO^{\bullet}$$

Une autre hypothèse émise est la formation des radicaux hydroxyles par rupture homolytique des liaisons Si-O-Si présentes dans les silices [150]. Cette hypothèse n'a néanmoins pas été validée.

Les argiles peuvent contenir des quantités variables de fer et de TiO_2 sous différentes formes. Sous irradiation, ces espèces sont capables de produire des radicaux hydroxyles [124, 141, 142]. Dans le cas de complexes aqueux de fer (on notera Fe(III)-OH des complexes du type $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$), la réaction suivante a été observée sous lumière UV en solution aqueuse [151] :



La photoréactivité du fer dépend essentiellement de sa forme et du milieu environnant. Dans l'argile, un transfert d'électron du Fer(II) vers l'oxygène, comme indiqué ci-dessous, a été envisagé [124] :

$$\text{Argile-}Fe^{2+} + O_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Argile-}Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} \longrightarrow H_2O_2$$

Différentes expériences ont montré que les oxy-hydroxyde de fer, et spécialement la goethite, pouvaient avoir un effet catalytique sur la photodégradation des composés organiques [152-154]. La photodégradation du 2,6-diméthyle phénol (DMP) en présence de goethite en suspension aqueuse a ainsi été expliquée par le caractère semi-conducteur du support [154]. En effet, sous irradiation, la goethite peut former des paires électrons-trous pouvant permettre la réduction ou l'oxydation du substrat utilisé. Le mécanisme de dégradation proposé est donné sur la Figure B-10.

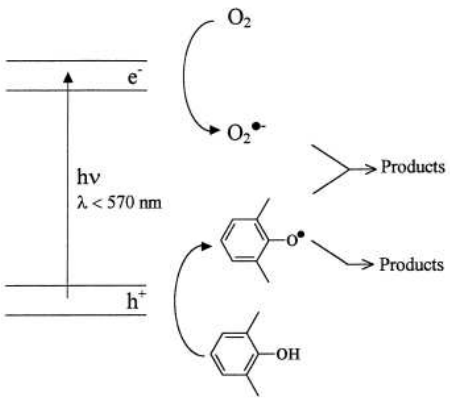
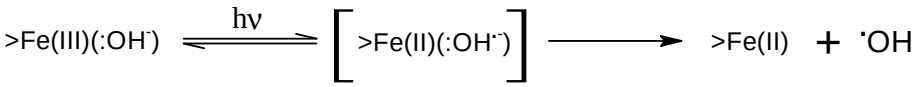


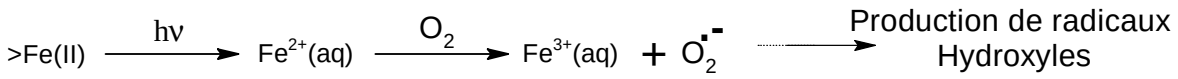
Figure B-10 : Dégradation photoinduite du diméthyle phénol à la surface de la goethite [154].

D'autre part, Cunningham *et al.* ont montré la production de radicaux hydroxyles au cours de l'irradiation de suspension de goethite dans le domaine 300 - 400 nm [153]. Plusieurs processus peuvent expliquer ce résultat :

- Une réaction entre les ions hydroxydes liés à la surface de la goethite et le fer excité :



- le fer(II) libéré en solution permet un transfert d'électron vers l'oxygène qui peut ainsi favoriser la formation des radicaux hydroxyles :



- les capacités de semi-conducteurs permettent également la production de paires électrons-trous qui peuvent conduire à la formation de composés précurseurs des radicaux hydroxyles.

I.3.4. Etude de la photodégradation de pesticides sur sols ou argiles

I.3.4.a. Réactions spécifiques à l'irradiation de polluants sur argiles

Les réactions de phototransformation des molécules organiques en phase sèche sont relativement peu documentées. Dans un cas plus spécifique aux argiles, différentes réactions ont été décrites par Takagi *et al.* [133]. Différents processus ou réactions ont ainsi pu être mis en évidence :

- l'irradiation de molécules organiques incorporées dans les argiles met en jeu différentes réactions d'isomérisation. En effet, les contraintes structurales imposées par les argiles permettraient des changements de conformation au cours de l'irradiation.
- les réactions de photocyclisation.
- des réactions bimoléculaires peuvent également être favorisées par la structure en feuillets des argiles. Celles-ci peuvent conduire à des dimérisations de la molécule initiale avec ou sans réarrangement moléculaire.

I.3.4.b. Photodégradation des pesticides organophosphorés sur sols et argiles

Ces études, peu nombreuses, sont difficiles à utiliser pour des aspects comparatifs. Ceci est dû à l'absence de valeurs absolues (rendement quantique, coefficients d'absorption molaire). Dans le cas du parathion, la formation du dérivé oxon est favorisée lors des irradiations réalisées sur des sols contenant de petites quantités de matières organiques. Les auteurs indiquent le rôle catalytique de la fraction argileuse dans la photooxydation du pesticide et la formation du dérivé oxon [155].

La phototransformation de différents pesticides organophosphorés a été étudiée à la surface des sols en enceinte Suntest reproduisant le spectre solaire [156]. Celle-ci intervient avec un pourcentage de dégradation en 24h de 15% pour le profenofos et de 44% pour le diazinion. Les produits formés sont souvent issus de ruptures des liaisons P-O de la molécule. Katagi [141] a étudié le comportement photochimique du ^{14}C-tolclofos-méthyle dans la kaolinite et la montmorillonite en utilisant une lampe Xénon 500 W. Une quantité non-négligeable de la forme oxon du tolclofos est obtenue après irradiation. Des analyses en spectrométrie de masse ont montré que 40% des oxygènes présents sur l'azinphos-oxon proviennent de l'eau. Ce composé

semble ainsi être le produit d'une réaction entre le composé de départ et un radical hydroxyle. La photodégradation du bensulfuron a été suivie sur sol sec en utilisant une lampe Xénon pour l'irradiation [131]. Cette étude a montré une diminution de la vitesse de la dégradation du pesticide avec l'augmentation de la teneur en matière organique. Ce résultat a pu être expliqué par un effet d'écran induit par la matière organique. L'étude de la photodégradation de l'azinphos-méthyle à la surface de sols a également été entreprise. La vitesse de disparition de l'AZM diminue nettement avec l'augmentation de la profondeur et de la teneur en matière organique [157].

I.3.4.c. Effet de différents paramètres physico-chimiques

Dans de nombreuse études, la teneur en eau est reportée comme essentielle aux réactions de photodégradation se déroulant dans les sols ou argiles [140, 158-161]. L'eau peut favoriser les processus de production d'espèces d'oxygène réactives ainsi que les réactions de photolyse directe de certains composés. La photodégradation de l'herbicide napropamide [162] a été menée en irradiant des suspensions de sols, préalablement caractérisés, dans une enceinte polychromatique. Dans ces conditions, la distribution de taille de particules semble être un facteur déterminant dans la cinétique du processus de photolyse. Des particules plus fines rendent le milieu plus turbide, ce qui augmente l'effet d'écran et ralentit la réaction. Les argiles présentes dans le sol ont également un effet important sur la phototransformation des composés organiques. En effet, une relation linéaire a été trouvée entre la composante argileuse d'un sol et la dégradation d'un composé organique [163]. Cette relation indique l'importance de la fraction argileuse dans la photodégradation des composés dans les sols.

Un sol étant de nature complexe, nous nous sommes focalisés sur le constituant essentiel, l’argile. Tout au long de l'étude bibliographique nous avons pu voir l'importance que cette fraction du sol peut avoir dans les réactions photochimiques. Nous utiliserons le pesticide azinphos-méthyle dont le comportement photochimique a été étudié en phase aqueuse. De plus, dans de nombreux cas, notamment celui de l'AZM, les composés vont s'adsorber préférentiellement sur les argiles. Il est donc essentiel de comprendre les propriétés photoinductrices de ces matrices. Cette étude débutera par la caractérisation des argiles étudiées : la kaolinite, la bentonite et la montmorillonite (deux argiles de la famille des smectites) et d'un oxyde de fer : la goethite.

II. Caractérisation des argiles utilisées

II.1. Analyses chimiques

Les mesures de la composition élémentaire des smectites (montmorillonite et bentonite) et de la kaolinite ont été réalisées par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission) au laboratoire de Magma et Volcan sur un spectromètre Jobin et Yvon. On remarque la présence de fer et de TiO_2 à des teneurs non-négligeables dans la bentonite et la montmorillonite. Ces composés peuvent jouer un rôle dans la photochimie des composés organiques sur l'argile. Cette caractérisation des substrats va donc être importante pour l'interprétation des résultats de photodégradation de l'azinphos-méthyle à la surface des argiles.

Argile	**Bentonite Aldrich**	**Kaolinite Fluka**	**Montmorillonite Aldrich**
% SiO_2	58,30	50,12	66,33
% Al_2O_3	12,31	38,42	13,18
% Fe_2O_3	**4,66**	**0,74**	**2,77**
% MgO	3,34	0,25	1,34
% CaO	1,60	0,03	0,12
% Na_2O	0,73	0,13	0,32
% K_2O	2,66	1,58	1,52
% TiO_2	**0,53**	**0,05**	**0,50**
% MnO	0,05	0,01	0,01
% P_2O_5	0,16	0,15	0,06
Total %	84,34	91,49	86,14

Tableau B-1 : Analyses de composition élémentaire par ICP-AES de la bentonite, la montmorillonite et la kaolinite.

II.2. Caractérisation structurale

II.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X ont été réalisés sur des poudres ou des films de poudres sédimentées sur lame de verre (protocole décrit en matériel et méthode pour les irradiations dans l'argile) à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D501 équipé d'un tube de rayons X diffractometer avec une anticathode au Cu (Kα, λ=0,15415 nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés de 2° à 70° en 2θ (pas angulaire de 0.04°, temps de comptage par pas de 8s).

Le diagramme de poudre pour la kaolinite (Figure B-11) est caractéristique d'une phase de pureté cristallographique élevée. Toutefois la présence de magnétite (Fe_2O_3) en quantité minoritaire a également été détectée, grâce à ses raies caractéristiques à 17,8 et 30°, bien distinctes de celles de la kaolinite

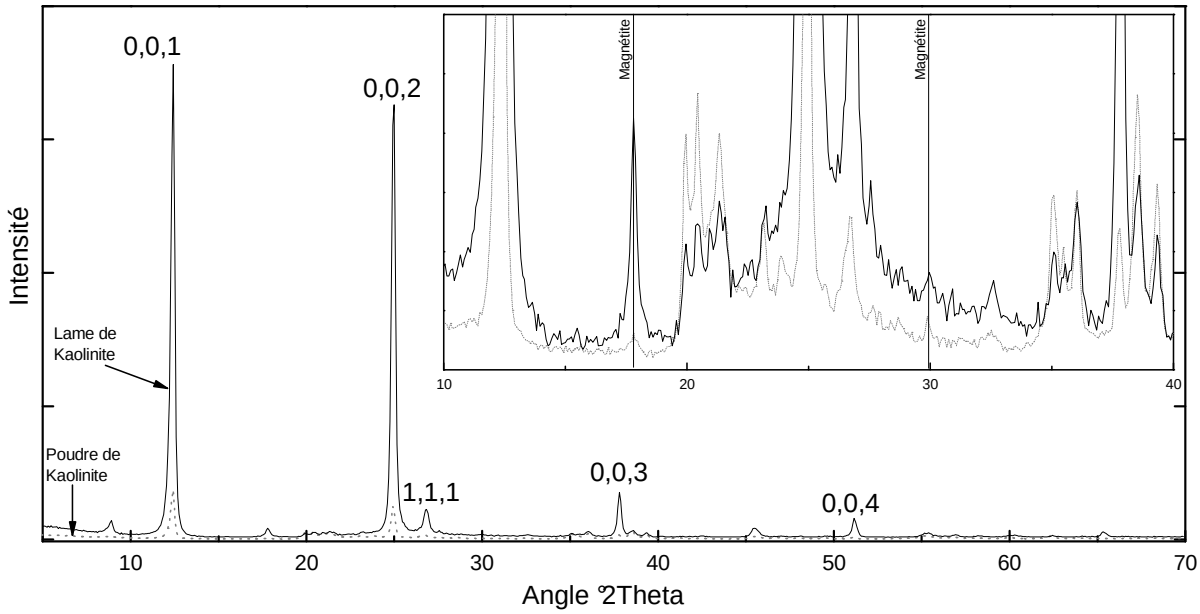
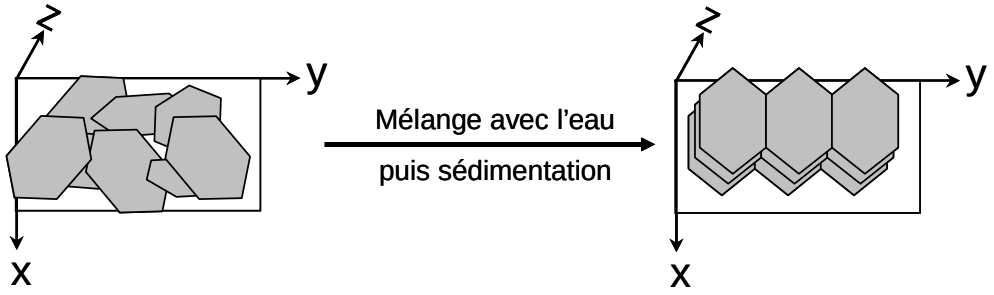


Figure B-11 : Comparaison des diffractogrammes de la kaolinite en poudre et sédimentée.

Les raies de diffraction caractéristiques de la structure sont clairement identifiées. L'exaltation des intensités des raies (0,0,l) par rapport aux réflexions (h,k,l) traduit une forte orientation préférentielle des plans (0,0,l) par rapport au substrat comme schématisé ci-dessous :



Les analyses en DRX ont également été menées sur les trois autres argiles testées. L'effet de la sédimentation sur l'orientation des feuillets de ces argiles est faible.

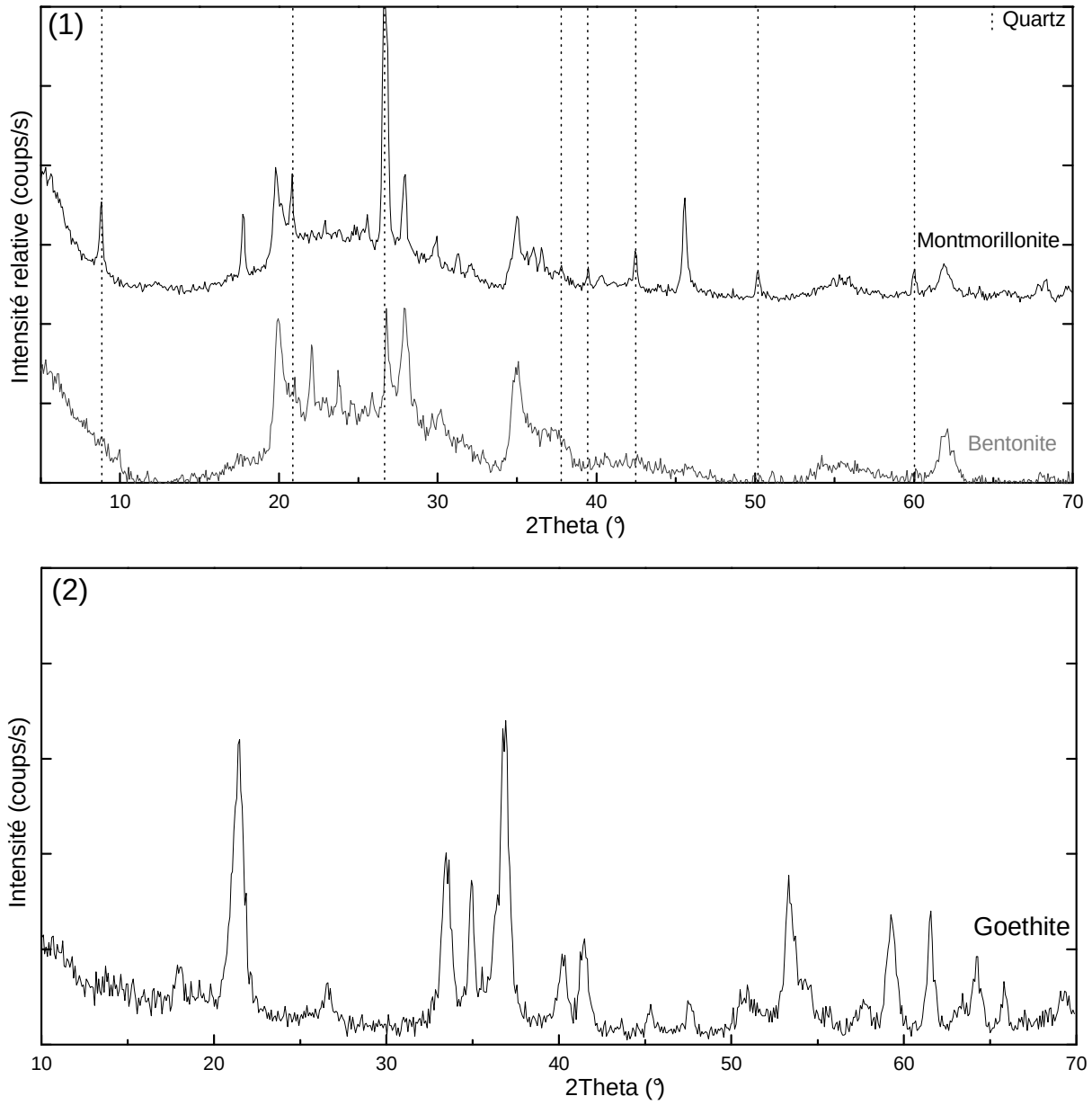


Figure B-12 : diffractogrammes de la bentonite, montmorillonite (1) et goethite (2) sédimentées.

Les diffractogrammes sont semblables à ceux déjà observés pour des argiles de même type. La bentonite et la montmorillonite ont ainsi une structure très similaire. La montmorillonite présente néanmoins des impuretés de quartz, non observées dans le cas de la bentonite.

Le diagramme de diffraction obtenu pour la goethite synthétique montre que le solide est pur avec une très bonne similitude avec les données standards.

II.2.2. Spectre d'absorption infrarouge

La Figure B-13 représente les spectres infrarouges des solides étudiés. Les spectres de Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Nicolet 5700 (Thermo Electon Corporation) équipé de l'accessoire Smart Orbit.

Les spectres IR de la kaolinite, la goethite et la montmorillonite sont identiques à ceux décrits dans la littérature [164]. De plus, les spectres IR des deux smectites, la montmorillonite et la bentonite, présentent des bandes d'absorption identiques indiquant des structures similaires pour ces deux argiles. Différents motifs ou molécules peuvent être ainsi mis en évidence [164] :

- *Les groupements OH* : Les quatre bandes de haute fréquence (entre 3000 et 3700 cm^{-1}) peuvent être attribuées aux groupements OH liés à des groupements Si, Mg, Al ou Fe. Les deux pics situés à 915 et 936 cm^{-1} ont été associés aux vibrations de déformation des groupements -OH situés respectivement dans les feuillets et à la surface. La structure de ce massif présent entre 3600 et 3700 cm^{-1} pour la kaolinite est identique aux structures déjà reportées pour des kaolinites dans la littérature [164]. La goethite a un maximum d'absorption, pour ces groupements, décalé à 3150 cm^{-1} du fait de la liaison Fer(III)-OH. La vibration de déformation des OH du réseau est caractérisée par les bandes à 801 et 893 cm^{-1}.
- *Les Silicates Si-O-Si* : Les bandes intenses entre 970 et 1070 cm^{-1} présentes dans les spectres des smectites et de la kaolinite correspondent aux vibrations des plans internes Si-O-Si.
- *L'eau adsorbée* : Elle est caractérisée par un épaulement entre 2500 et 3300 cm^{-1} et un pic vers 1650 cm^{-1}. On remarque ainsi que la kaolinite ne contient presque pas d'eau. A l'opposé, la goethite semble contenir une grande quantité d'eau adsorbée, probablement dû au caractère fortement hygroscopique du fer.

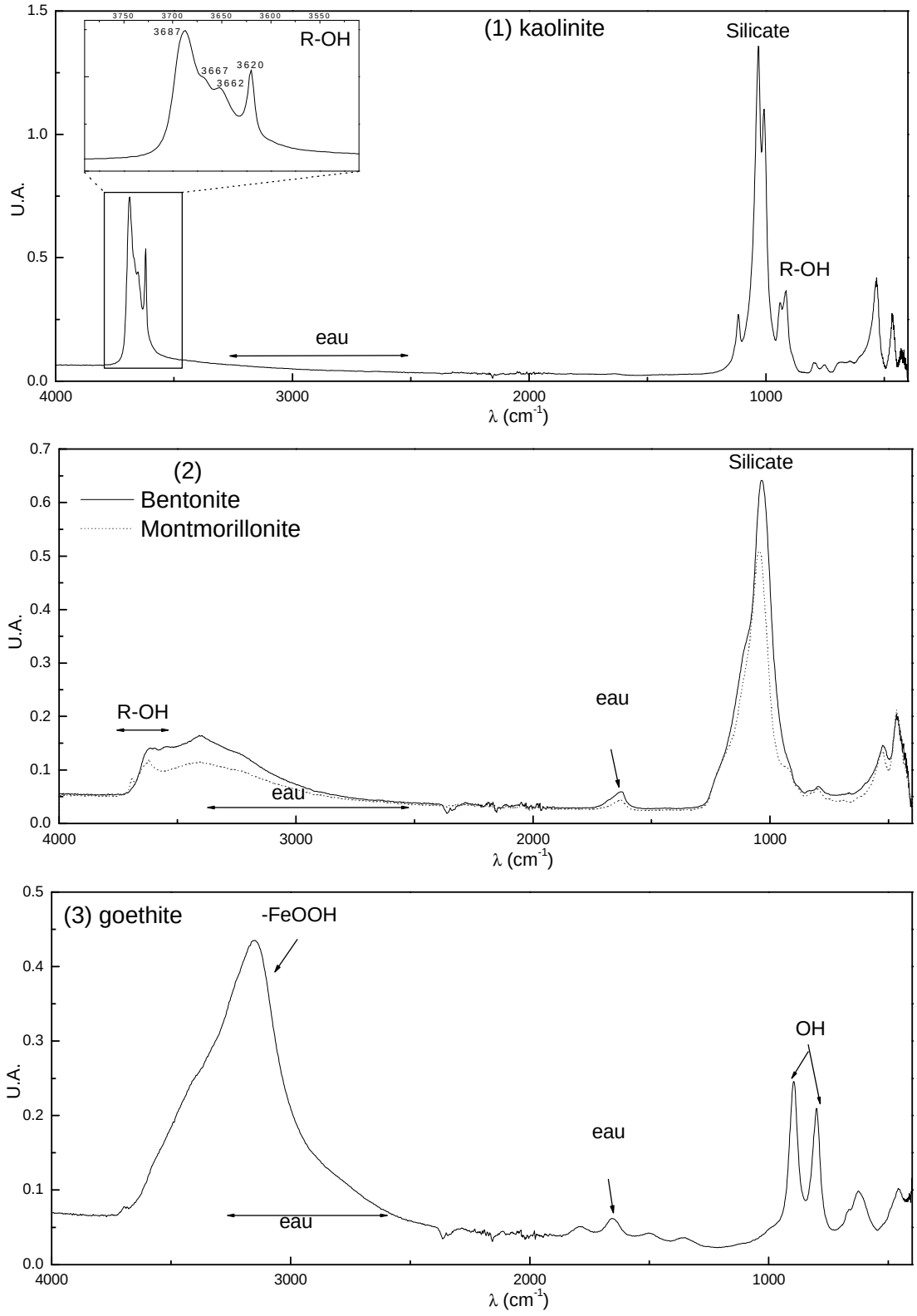


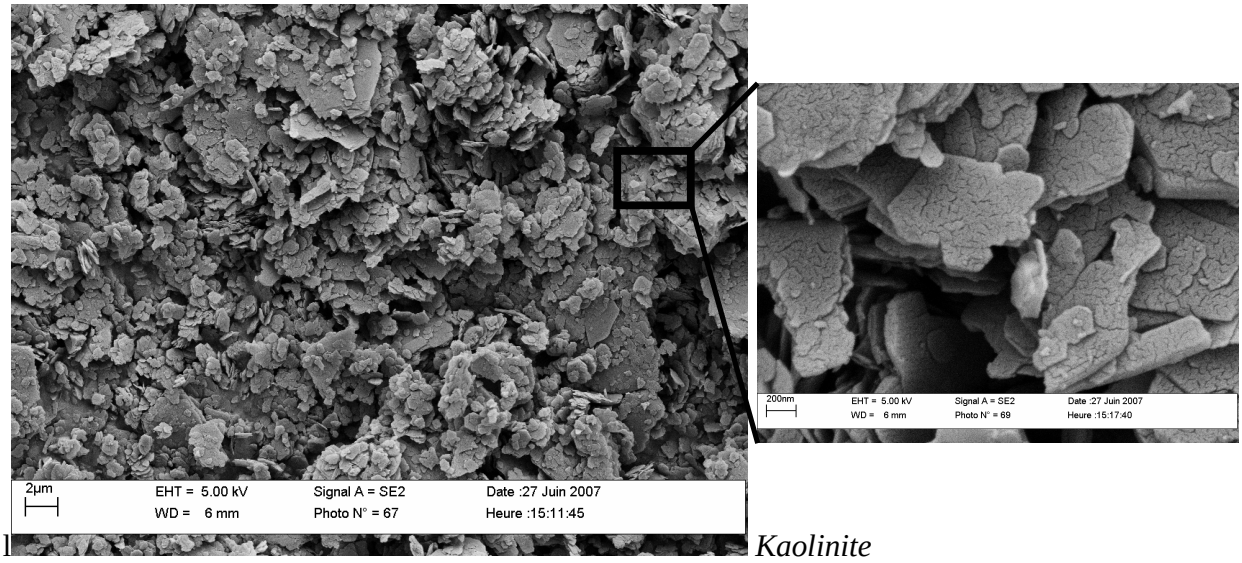
Figure B-13 : Spectres infrarouges de la kaolinite (1), la bentonite et la montmorillonite (2) et de la goethite (3).

II.3. Caractérisation morphologique

II.3.1. Microscopie à Balayage Electronique

Les analyses en microscopie électronique ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de marque LEO Stereoscan microscop à 15 KV, au laboratoire CASIMIR de Clermont-Ferrand. L'observation de la morphologie des composés minéraux utilisés nous permet d'évaluer quantitativement l'état d'agrégation des particules, l'homogénéité des solides ainsi que les propriétés macroscopiques de surface et de porosité. Elle nous renseigne donc sur l'état de densification des solides et sur leurs perméabilités respectives.

La comparaison des images MEB des échantillons met en évidence des différences importantes. Sur ces images, on observe une structure beaucoup plus régulière et mieux cristallisée pour la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) que pour les autres argiles à l'instar de ce qui est publié dans la littérature. Ainsi, dans le cas de la kaolinite, la poudre est constituée d'un assemblage de plaquettes individuelles agrégées suivant une morphologie de type « château de cartes » avec une forte tendance à s'associer entre faces parallèles. Les cristallites présentent en majorité une forme hexagonale ou pseudo-hexagonale avec des tailles comprises en moyenne entre 500 nm et 2 microns.



Kaolinite

Figure B-14 : Image en microscopie électronique à balayage de la kaolinite.

La goethite α-FeOOH est formée de particules en forme de prismes rectangulaires de taille nanométrique [165]. La dimension maximale est de 300 nm environ. Les microcristaux s'agrègent de manière très compacte pour donner des particules secondaires de taille hétérogène allant de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. L'assemblage se fait en morphologie quasi « rose des sables » avec des connections inter-particulaires face-côté et face-face. Cet état d'agrégation très compact est expliqué en partie par les propriétés hydrophiles élevées de la goethite.

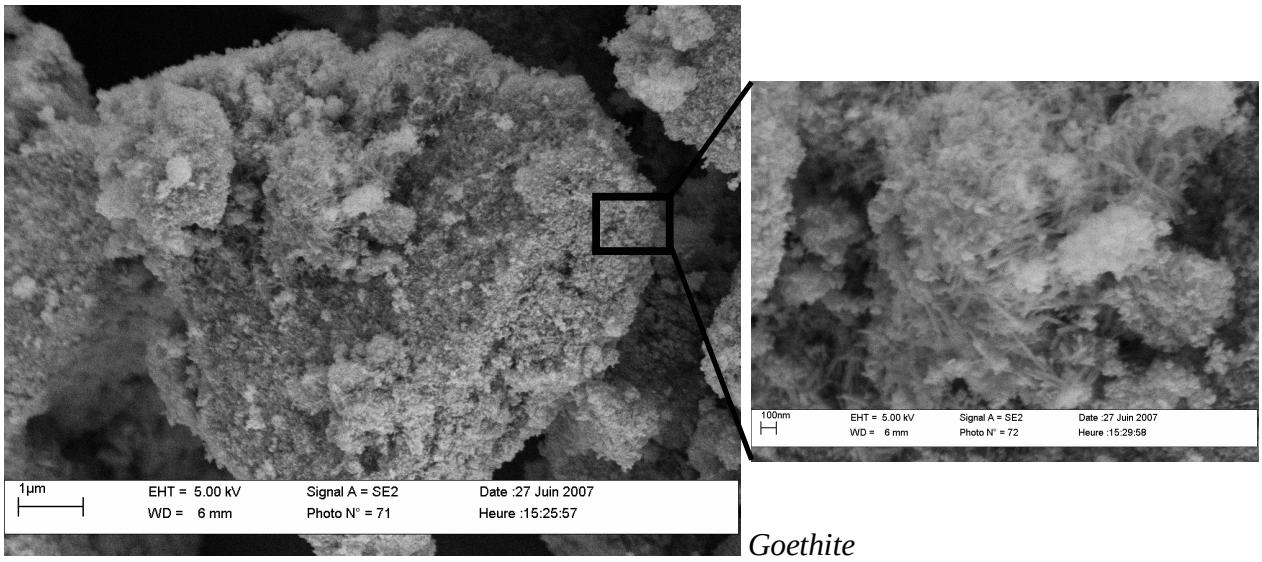
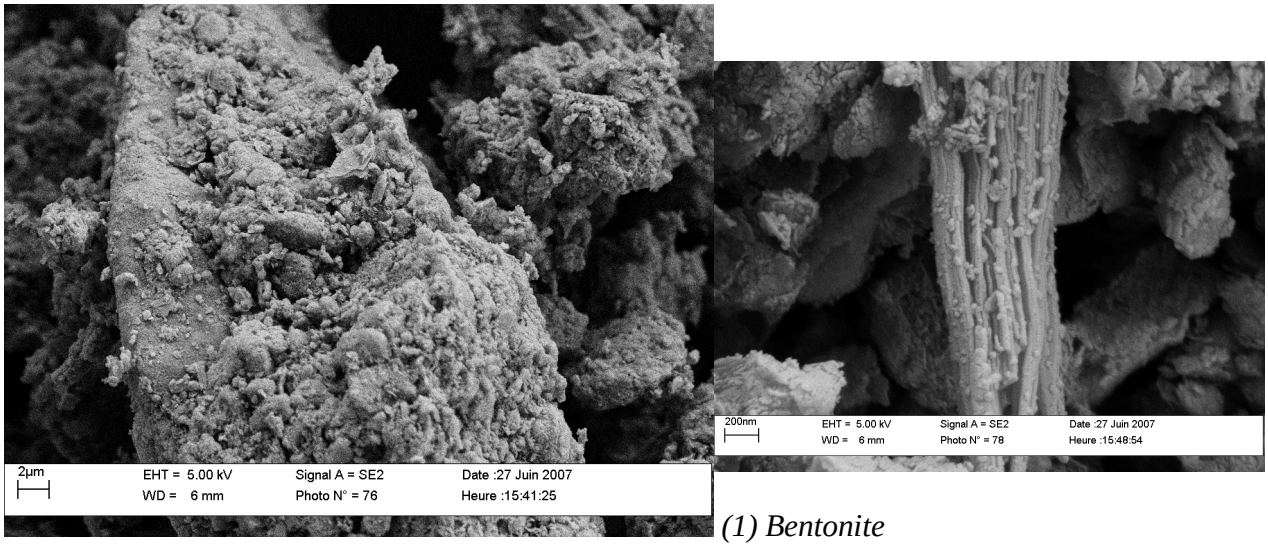
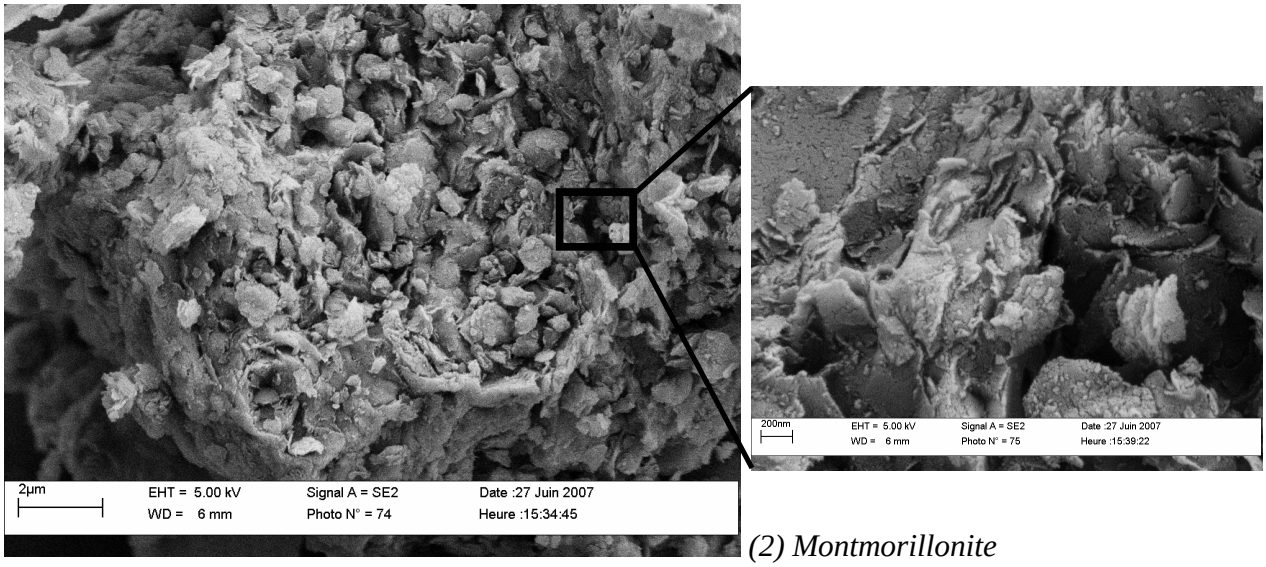


Figure B-15 : Image en microscopie électronique à balayage de la goethite.

Les textures des deux smectites sont beaucoup plus hétérogènes. Elles montrent dans les deux cas un fort caractère lamellaire des cristallites. Le fort grossissement met clairement en évidence l'existence de feuillets. Sur la figure représentant la bentonite à fort grossissement (1), on observe la structure en feuillet de la bentonite. On peut mesurer l'épaisseur moyenne d'une particule sur l'image, celle-ci est d'environ 70 nm correspondant à une cinquantaine de feuillets empilés. Les particules secondaires sont de dimensions plus petites pour la montmorillonite alors que dans le cas de la bentonite l'agrégation présente une orientation préférentielle des particules face contre face conduisant à des paquets de feuillets plus grands et plus individualisés.



(1) Bentonite



(2) Montmorillonite

Figure B-16 : Image en microscopie électronique à balayage de la bentonite (1) et la montmorillonite (2).

II.3.2. Surfaces spécifiques, volumes poreux, granulométrie et zetamétrie

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été réalisées à l'aide d'un sorptomètre Fison SP 1920. Les échantillons ont préalablement été dégazés et calcinés sous vide à 80°C pendant 12h pour éliminer l'eau physisorbée. La granulométrie et le potentiel zéta ont été déterminés à l'aide du granulomètre – zétamètre nanosizer Malvern sur des suspensions d'échantillons à des concentrations de 0,1 g/L et 0,01 g/L.

Argiles	Surface BET *m²/g*	Volume poreux *cm³/g*	Diamètre des pores *Å*	Diamètre moyen particules *nm*		Potentiel zeta *mV*
Kaolinite	14,5 ± 0,05	0,05	-	770	-	-25,7
Bentonite	134,2 ± 0,9	0,25	-	749	158	-19
Montmorillonite	234,6 ± 0,5	0,32	20 à 200	1790	175	-36,7
Goethite	88,2 ± 0,2	0,29	80 à 200	136	44	+14,5

Tableau B-2 : Aires spécifiques, volume poreux, diamètres moyens des particules et potentiels zeta des argiles étudiées.

Les surfaces spécifiques sont variables selon le type d'argile étudié. La kaolinite présente une faible surface spécifique en accord avec le diamètre élevé de ses cristaux et les images observées en MEB. Les smectites, quant à elles, possèdent des particules fines qui s'agrègent souvent au cours de l'expérience expliquant les valeurs relativement élevées des diamètres moyens de leurs particules. La goethite possède des particules fines et une surface spécifique peu élevée.

Le volume poreux est quasi identique (0,2 – 0,3 cm^3/g) pour toutes les argiles à l'exception de la kaolinite, 0,05 cm^3/g. Le potentiel zeta est positif uniquement dans le cas de la goethite indiquant une charge de surface inverse à celles des autres argiles.

Il est également important de noter que la montmorillonite ne peut être étudiée sédimentée comme les autres argiles car elle s'effrite lors de sa sédimentation. C'est pourquoi pour toutes les études cinétiques, nous utiliserons la bentonite, qui comme nous l'avons vu, possède une structure et une composition semblable.

En conclusion, nous pouvons dire que :

-la kaolinite possède un volume poreux faible avec des tailles de particules élevées. Elle est bien cristallisée et contient peu d'eau adsorbée et d'impuretés. La préparation de la kaolinite sédimentée entraîne une orientation des cristaux parallèles au plan de sédimentation.

-la bentonite et la montmorillonite ont des structures semblables et contiennent du fer et du TiO_2.

-la goethite est le seul support chargé positivement. Cette matrice, synthétisée au laboratoire, est pure et cristalline.

III. Etude cinétique de la disparition de l'azinphos-méthyle sur argiles et oxyde de fer

III.1. Propriétés spectroscopiques de l'azinphos-méthyle à la surface des argiles

Le spectre d'absorption UV-visible de l'azinphos-méthyle déposé sur la kaolinite dans le domaine 290-350 nm, est représenté sur la Figure B-17. Il montre la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption à 300 nm.

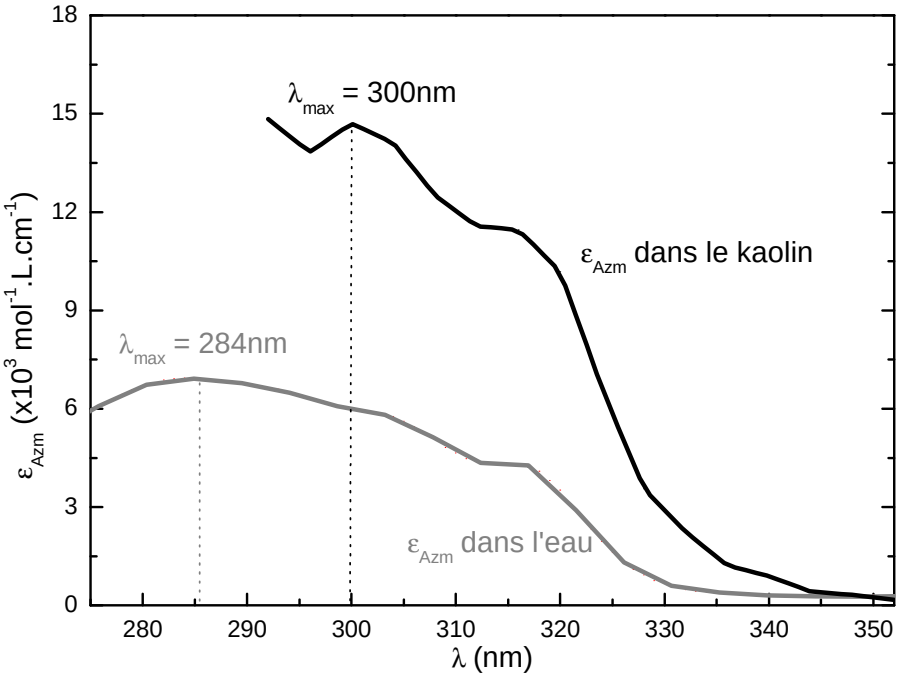


Figure B-17 : Spectre d'absorption UV-visible de l'azinphos-méthyle dans l'eau et la kaolinite

La comparaison avec le spectre d'absorption enregistré en solution aqueuse montre un net effet bathochrome. Le déplacement observé est d'environ 20 nm. La détermination du coefficient d'absorption molaire a pu être obtenue en reportant la fonction de Kubelka-Munk en fonction de la concentration C_i [121] (Figure B-18). Les résultats obtenus traduisent un effet hyperchrome très significatif (augmentation d'un facteur 2,5) sur l'ensemble du spectre d'absorption.

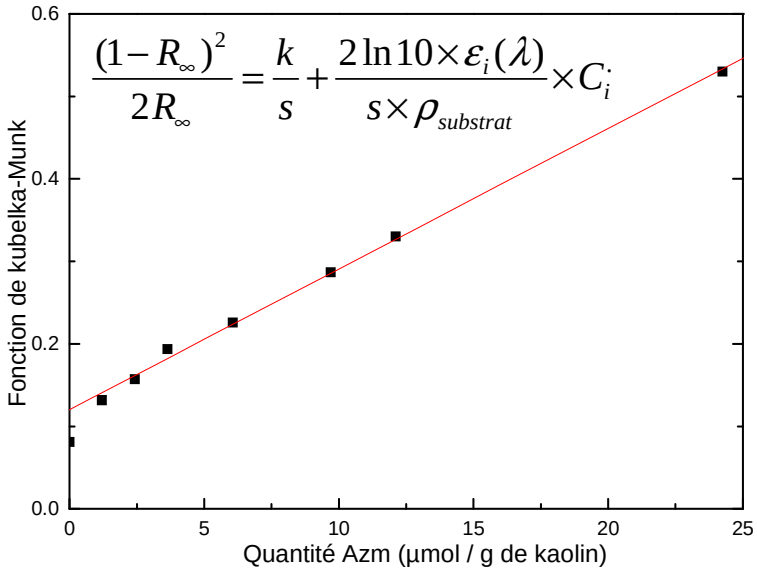


Figure B-18 : tracé de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de la quantité d'AZM dans l'argile en µmol.g^{-1} à 310 nm.
k et s, coefficient d'absorption et de diffusion en cm^{-1}.$\varepsilon_i(\lambda)$, coefficient d'absorption molaire en mol.cm^{-2}.f(R $_\infty$), fonction de Kubelka-Munk. Ci, concentration en mol.g^{-1}.

Les différentes modifications observées sont vraisemblablement dues à des interactions (chimisorption, physisorption) entre la phase argile et le composé organique.

Il est à noter que ces différentes modifications du spectre d'absorption permettent un recouvrement beaucoup plus important avec le spectre d'émission solaire. Ceci va favoriser la dégradation de l'azinphos-méthyle sous excitation naturelle.

III.2. Photodégradation de l'AZM à la surface de la kaolinite

L'étude de la photodégradation de l'azinphos-méthyle (AZM) à la surface de différentes argiles d'épaisseurs déterminées a été entreprise sous irradiation en enceinte Suntest (I_o = 765 $W.m^{-2}$, à la température de 15°C). L'influence de plusieurs paramètres (taux d'humidité, température, concentration du substrat, teneur en matière organique…..) a été étudiée sur la dégradation de l'AZM dans la kaolinite qui est choisie comme support référence. A l'abri de la lumière, l'azinphos-méthyle est stable dans nos conditions expérimentales sur les argiles de type kaolinite, montmorillonite et bentonite. Lorsque le dépôt est réalisé sur la goethite, une dégradation à hauteur de 10-13% a été observée sur une journée

L'irradiation de l'azinphos-méthyle (1,3 mg/g d'argile, à 15°C) déposé sur une épaisseur de 23 µm de kaolinite dans un réacteur Suntest conduit à sa dégradation représentée sur la Figure B-19 (A). Dans nos conditions expérimentales, la conversion de l'AZM, observée dès les premiers instants d'irradiation, représente un peu plus de 50% après 6 heures d'irradiation. Dans le domaine étudié, la cinétique de dégradation semble suivre une loi de premier ordre apparent en accord avec les résultats de la littérature [143]. La constante de vitesse observée a été évaluée à 2,0 x 10^{-3} min^{-1} (Figure B-19, (B)).

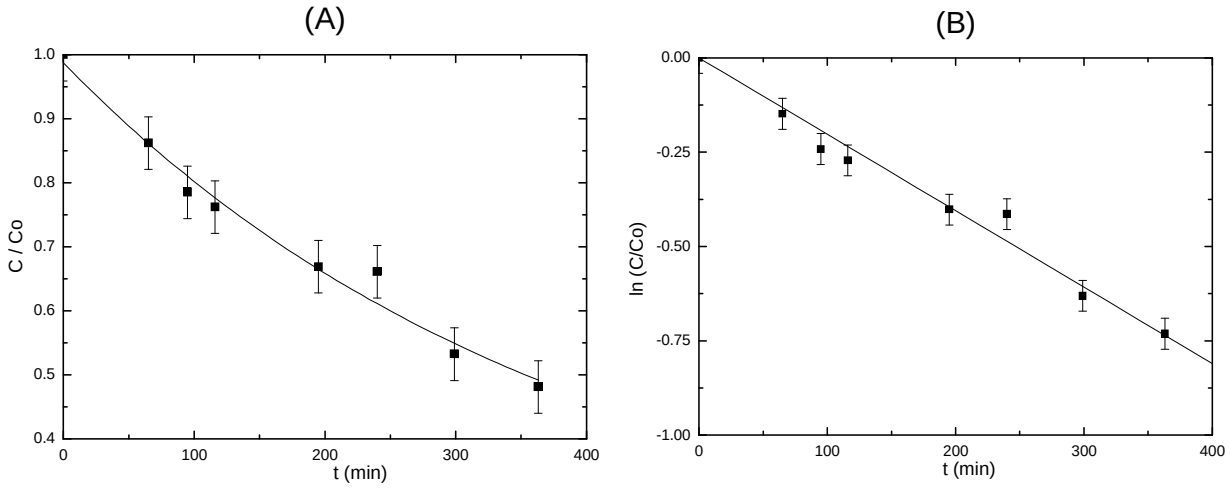
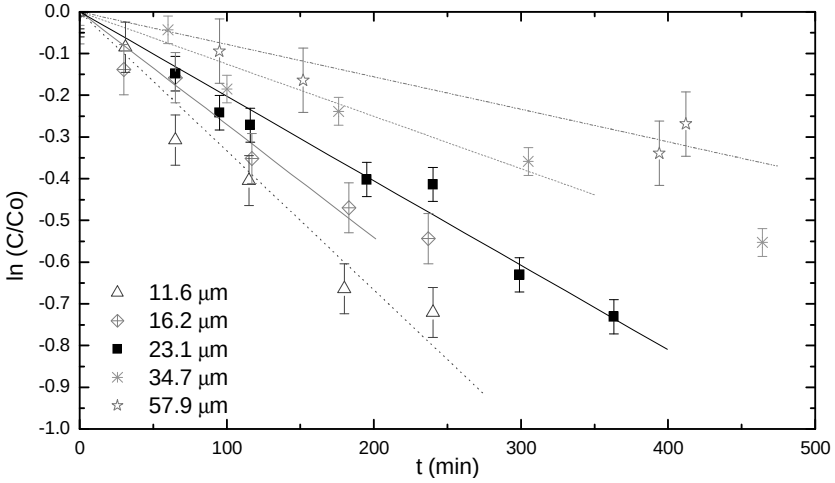


Figure B-19 : Cinétique de disparition de l'AZM dans la kaolinite. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.
(A) C/Co = f(t) ; (B) ln(C/Co) = f(t).

III.2.1. Effet de l'épaisseur d'argile et évaluation du rendement quantique de disparition

Comme indiqué précédemment, l'épaisseur d'argile utilisée représente un paramètre essentiel dans l'évaluation de la vitesse de dégradation du pesticide. Cet effet a été étudié dans le domaine 12 µm – 60 µm pour une concentration d'azinphos-méthyle de 1,3 mg/g d'argile et une température fixée à 15°C. Les résultats sont représentés sur la Figure B-20.

Dans le domaine étudié, toutes les cinétiques suivent une loi du premier ordre apparent. Comme indiqué sur la Figure B-20, la constante de vitesse observée diminue lorsque l'épaisseur augmente, en parfait accord avec une pénétration limitée du faisceau d'irradiation et une diffusion moins importante du pesticide de la zone interne vers la zone irradiée [135, 144].



Epaisseur (µm)	k_{obs} (min^{-1})
11,6	33,4 x 10^{-4}
16,2	27,0 x 10^{-4}
23,1	20,0 x 10^{-4}
34,7	11,7 x 10^{-4}
57,9	7.1 x 10^{-4}

Figure B-20 : Cinétique de disparition de l'AZM dans la kaolinite en fonction de l'épaisseur. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

Lorsque la pénétration de la lumière est le seul paramètre de la diminution de la vitesse observée, l'expression suivante peut être appliquée [143] :

$$k_p = k_p^0 \times \frac{1,443 \times Z_{0,5}}{Z_{tot}}$$

Avec k_p (min^{-1}) la constante de photodégradation moyenne sur l'épaisseur Z_{tot} (µm), k_p^0 (min^{-1}) la constante de photolyse à la surface du support, $Z_{0,5}$(µm) l'épaisseur où 50% de l'énergie lumineuse est atténuée par le substrat [139].

Le tracé de la Figure B-21 représentant k_{obs} x Z en fonction de l'épaisseur Z permet d'évaluer la valeur de la constante de vitesse à la surface de l'argile. En effet, l'analyse du tracé montre que le produit k_{obs} x Z n'est constant que dans le domaine 10 µm – 60 µm et diminue très rapidement lorsque l'épaisseur du milieu est plus importante.

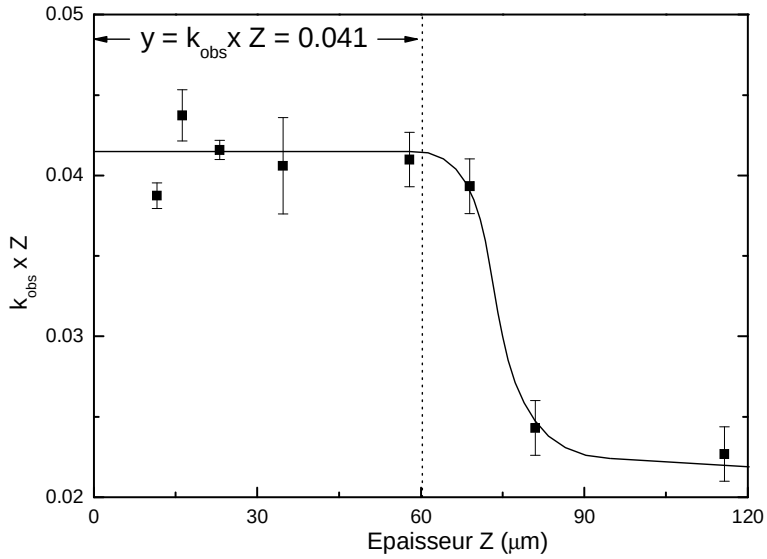


Figure B-21 : Rapport k_{obs} x Z (avec k_{obs} en min^{-1}) en fonction de l'épaisseur Z en µm.

Dans le premier domaine (de 0 à 60 µm environ), la diffusion du pesticide vers la zone irradiée semble rapide par rapport à l'irradiation et seul l'effet de la pénétration de la lumière est mis en jeu dans le processus de photodégradation. Dans le second domaine (Z > 60 µm), la vitesse de diffusion du composé dans l'argile doit être prise en compte. Ceci a pour conséquence de diminuer la vitesse de dégradation du composé.

La valeur obtenue dans la zone où k_{obs} *x* Z est constant permet d'évaluer la constante de vitesse à la surface de l'argile, k_p^0 = 4,6 x 10^{-4} min^{-1}. En utilisant l'expression donnée dans la partie expérimentale, le rendement quantique de disparition de l'azinphos–méthyle déposé sur la kaolinite a pu être déterminé. Il a été évalué à 1,4 x 10^{-3}. A titre de comparaison, le rendement quantique de l'AZM dans l'eau a pu être évalué à à 4,0 x 10^{-3} pour des irradiations à λ > 290nm.

III.2.2. Effet du degré d'humidité et de la température

Un sol subit des variations de température et du degré d'humidité très importantes. Ces deux paramètres, qui auront nécessairement des effets sur la vitesse de dégradation d'un composé organique déposé, doivent être étudiés.

La Figure B-22 représentant l'effet de l'humidité, montre que la vitesse de dégradation augmente lorsque le taux d'humidité de l'argile augmente. La constante de vitesse observée augmente d'un facteur 2,5. Cet effet peut être dû à différents processus:

- une meilleure pénétration de la lumière qui se traduit par une variation de la valeur de $Z_{0.5}$,
- une meilleure diffusion du pesticide à travers l'épaisseur de l'argile,
- un processus de photodégradation plus important en présence d'eau : photohydrolyse….

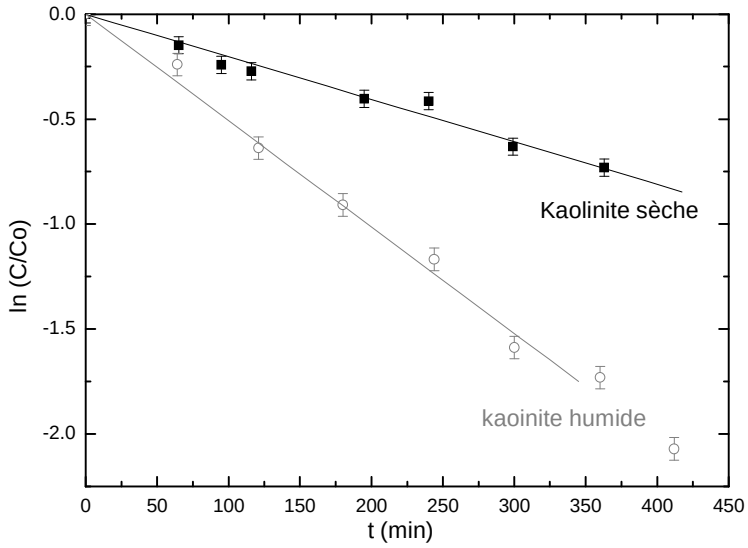
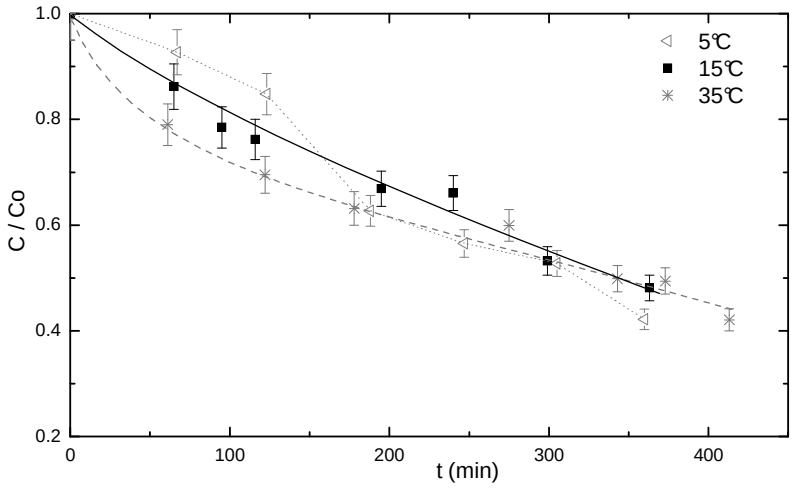


Figure B-22 : Influence du taux d'humidité sur la cinétique de disparition de l'AZM dans la kaolinite. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

La valeur élevée de $Z_{0.5}$ en milieu humide (14 µm au lieu de 6,2 µm en milieu sec, [139]) semble être en faveur d'une meilleure pénétration du faisceau d'excitation. Ce dernier phénomène représenterait le principal facteur impliqué dans l'augmentation de la vitesse de photodégradation du pesticide.

L'effet de la température, étudié à 5° C, 15°C et 35°C, est représenté sur la Figure B-23. Il montre une nette augmentation de la vitesse initiale de photodégradation. Celle-ci est due à une meilleure diffusion du pesticide dans l'épaisseur de l'argile (23 µm), fortement dépendante de la température. L'augmentation de l'humidité du milieu pour l'expérience entreprise à 5°C, est responsable de l'augmentation rapide de la vitesse de dégradation observée après 150 minutes d'irradiation.



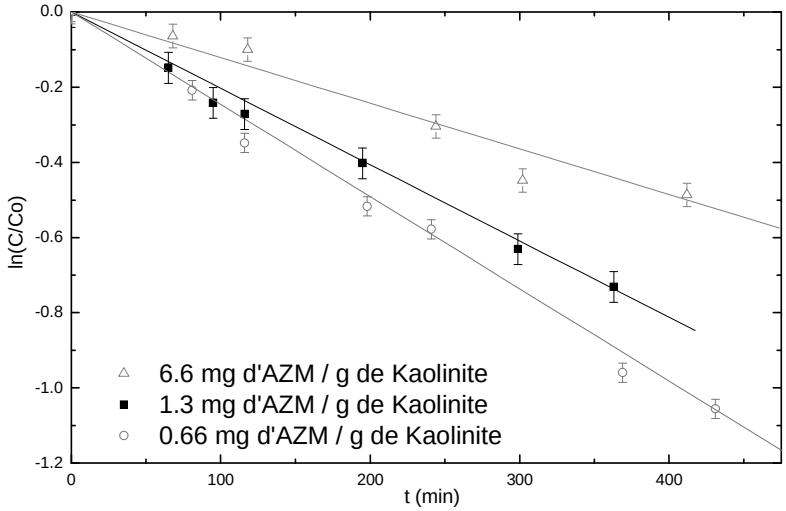
Température (°C)	k_{obs} (min^{-1})
5	1,3 x 10^{-3}
15	2,0 x 10^{-3}
35	2,7 x 10^{-3}

Figure B-23 : Cinétiques de disparition de l'AZM dans la kaolinite sèche à différentes températures. Irradiation en Suntest (765 W/m²), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

III.2.3. Effet de la concentration en azinphos-méthyle

En fonction de la saison et de l'intensité du traitement d'une parcelle, la teneur en pesticide d'un sol varie de manière importante. Cet aspect a un rôle important dans le processus de la photodégradation et sera étudié ici dans le domaine de concentration 0,6 – 7,0 mg de pesticide par g d'argile. Les résultats sont donnés sur la Figure B-24.

L'augmentation de la concentration de l'azinphos-méthyle dans la kaolinite provoque une diminution très significative de la vitesse de dégradation. Cet effet est principalement attribué à une absorption de la lumière plus importante par l'azinphos-méthyle sur les premiers micromètres dans le domaine 290 – 350 nm. Cet effet d'écran a pour conséquence une diminution très significative de la pénétration de la lumière dans le milieu.



C_{AZM} (mg/g argile)	K_{obs} (min^{-1})
0,66	$2,4 \times 10^{-3}$
1,3	$2,0 \times 10^{-3}$
6,6	$1,2 \times 10^{-3}$

Figure B-24 : Cinétiques de disparition de l'AZM dans la kaolinite sèche à différentes concentrations initiales. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm.

III.2.4. Effet de la teneur en Acide Humique

La partie organique d'un sol peut représenter un paramètre important dans le processus de photodégradation de pesticides [120]. Cet aspect a pu être étudié en présence de 0,5 et 2 % d'un acide humique commercial. Les résultats représentés sur la Figure B-25 ne montrent aucune augmentation de la vitesse de dégradation lorsque le taux est inférieur à 0,5%. Pour le taux de 2%, la nette diminution observée est le résultat de l'effet d'écran, induit par l'acide humique dans le domaine 290 – 400 nm.

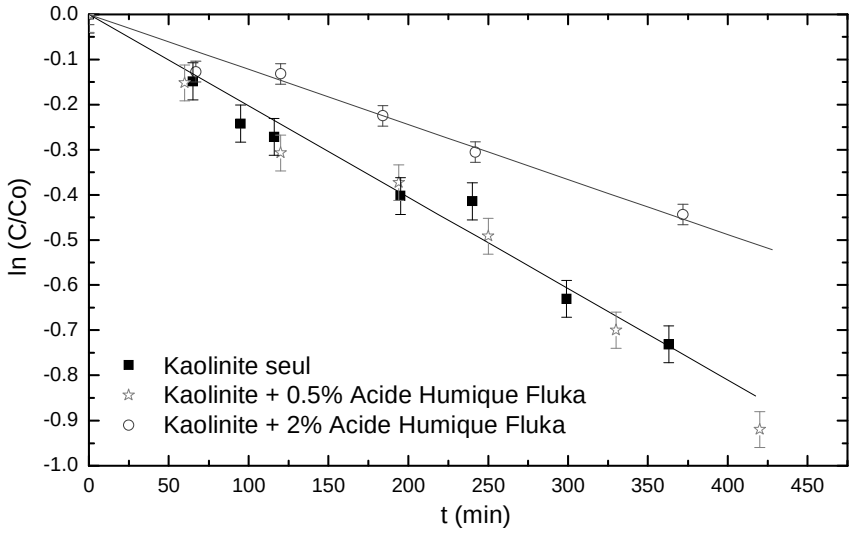


Figure B-25 : Cinétiques de disparition de l'AZM dans la kaolinite sèche à différentes teneurs en acide humique. Irradiation en Suntest (765W/m², 15°C), Z = 23µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

III.2.5. Effet de la concentration en Fer(III)

Le fer est un élément important dans la chimie des sols. Sur le plan photochimique, il peut être impliqué dans un certain de nombre de réactions photoinduites ([166-171]). Nous avons donc ajouté le fer au degré d'oxydation trois, sous forme de perchlorate, à la kaolinite avant addition du pesticide. Les dosages de la disparition de l'azinphos-méthyle et de la formation du fer(II), sont réalisés en parallèle tout au long de l'irradiation. Il faut noter que, dans nos conditions expérimentales, peu de fer(II) a pu être récupéré après extraction. Les résultats sont donnés ci-dessous.

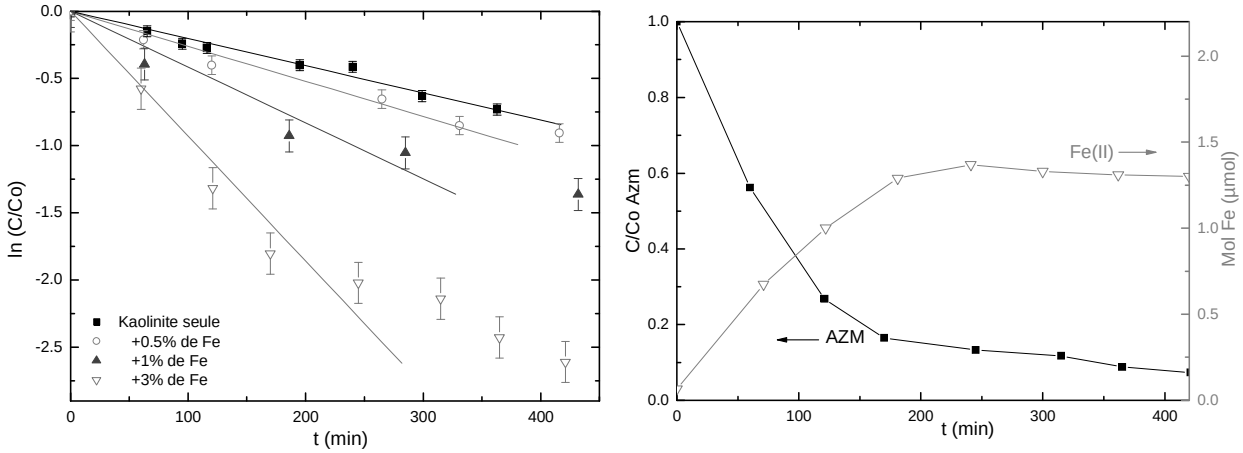


Figure B-26 : (A) Cinétiques de disparition de l'AZM sur kaolinite sèche à différentes teneur en fer, (B) dégradation de l'AZM et apparition du fer(II) lors de l'irradiation de la kaolinite + 3% de fer. Irradiations en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

Comme nous pouvons l'observer, la présence du fer augmente considérablement la vitesse de dégradation de l'azinphos-méthyle. Pour un taux de fer ajouté équivalent à 3%, la vitesse est augmentée d'un facteur 5. Cet effet traduit une accélération de la photodégradation due à un processus photoinducteur du fer équivalent à celui observé en solution aqueuse [167, 168]. Le processus photorédox traduisant la transformation photochimique du fer(III) en fer(II) est observé dès les premiers instants d'irradiation.

Le tracé de la constante de vitesse observée, dans le domaine étudié et pour une épaisseur de 23 µm, en fonction de la teneur en fer (III) semble linéaire traduisant un processus de dégradation photochimique proportionnel au nombre de photons absorbés (Figure B-27).

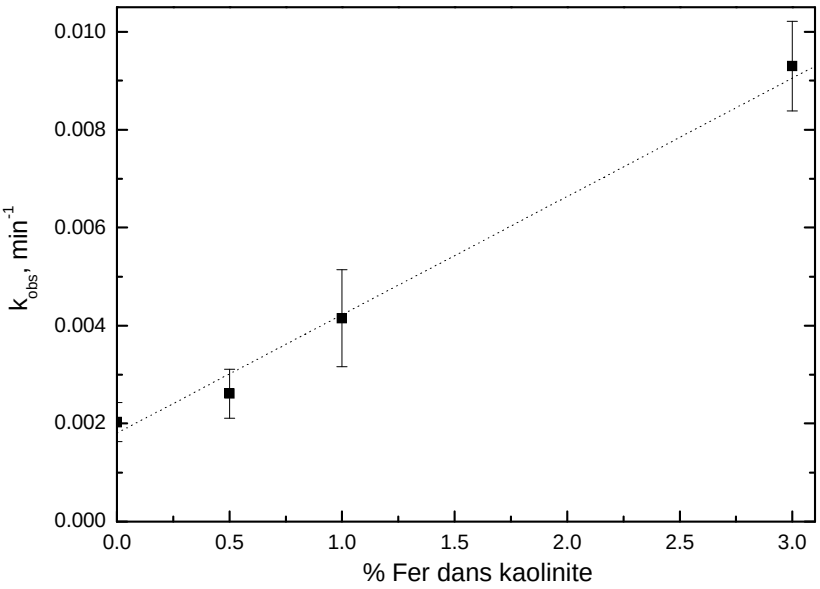
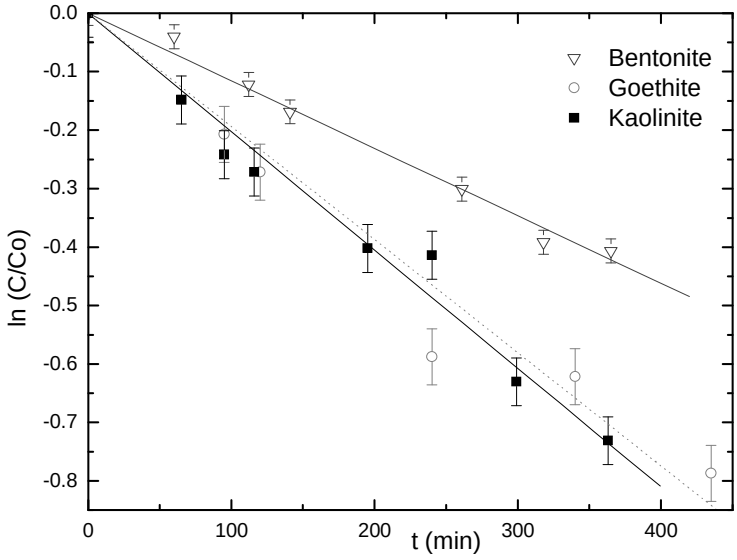


Figure B-27 : Evolution de k_{obs} en fonction de la teneur en fer dans la kaolinite.

III.3. Influence de la nature du support

Sur la Figure B-28, nous avons réalisé les irradiations de l'azinphos-méthyle dans la bentonite et la goethite. Les résultats relatifs à la kaolinite sont donnés ici pour comparaison.



Argile	k_{obs} (min^{-1})
Bentonite	1,2 x 10^{-3}
Kaolinite	2,0 x 10^{-3}
Goethite	1,9 x 10^{-3}

Figure B-28 : Cinétiques de disparition de l'AZM dans la kaolinite, la bentonite et la goethite sèche. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

Ces constantes de vitesses étant apparentes, elles ne tiennent pas compte de la pénétration de la lumière dans les supports. Ce dernier processus varie avec la valeur de $Z_{0.5}$ et donc avec la nature de l'argile. Pour une comparaison précise, nous avons déterminé les rendements quantiques de disparition de l'azinphos-méthyle sur les deux supports, la goethite et la bentonite, (Tableau B-3) en utilisant la même procédure que celle adoptée pour la kaolinite.

Argile	$Z_{0.5}$ (µm)	k_p^0 (min^{-1})	Φ_{disp}
Kaolinite	6,2	4,6 (± 0,2) x 10^{-4}	1,4 x 10^{-3}
Goethite	0,2	1,4 (± 0,2) x 10^{-2}	4,1 x 10^{-2}
Bentonite	5,5	3,9 (± 0,4) x 10^{-5}	1,2 x 10^{-3}

Tableau B-3 : Epaisseur $Z_{0,5}$, en µm, Constante de photodégradation en min^{-1} et rendement quantique à la surface pour des longueurs d'onde de 290 à 350 nm.

Les rendements quantiques de disparition de l'azinphos-méthyle dans la bentonite et la kaolinite apparaissent identiques ; celui obtenu sur la goethite est nettement plus élevé. L'oxyde de fer, la goethite, a donc des propriétés permettant de favoriser le processus de photodégradation de l'azinphos-méthyle.

Il faut noter que les calculs entrepris pour la détermination des rendements quantiques ont leurs limites dans la mesure où ils ne tiennent pas compte des processus photoinduits par les argiles elles-mêmes. Ces dernières possèdent des caractéristiques d'absorption propres et contribuent donc à la disparition du pesticide par la production d'espèces réactives lors de leurs irradiations.

Il convient maintenant de mettre en évidence la formation de telles espèces en étudiant les argiles seules sous irradiation.

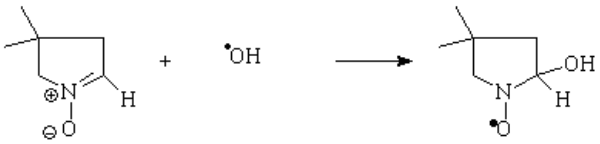
IV. Propriétés photoinductrices des argiles

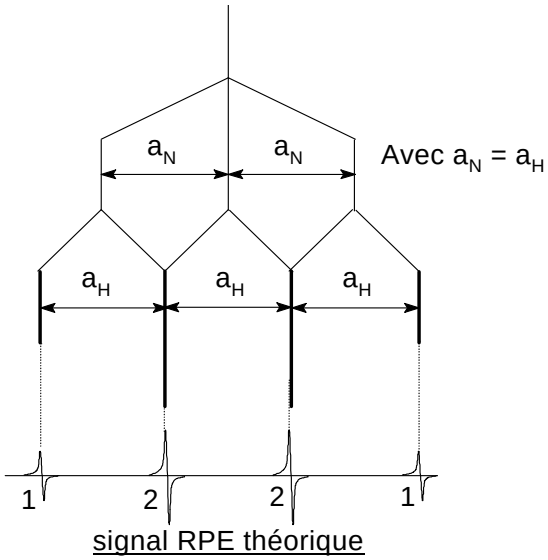
D'après les données de la littérature, la principale espèce réactive susceptible d'être formée par excitation des argiles et des oxydes de fer est le radical hydroxyle. Ce radical, connu pour être un oxydant puissant, est capable d'oxyder la plupart des composés organiques avec une constante de vitesse proche d'un processus contrôlé par la diffusion [172]. Il est d'ailleurs largement utilisé dans les Processus d'Oxydation Avancés (POA) pour la décontamination des eaux polluées [173, 174]. Sa formation s'avère ainsi être importante pour décrire les processus de dégradation de l'azinphos-méthyle sur les argiles.

Afin de mettre en évidence la présence d'une telle espèce au cours de l'irradiation d'une argile, deux techniques de détection différentes mais complémentaires ont été utilisées :

- l'analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Celle-ci a pu être abordée après piégeage du radical hydroxyle par le DMPO. L'adduit formé •OH-DMPO présente un signal caractéristique [175].

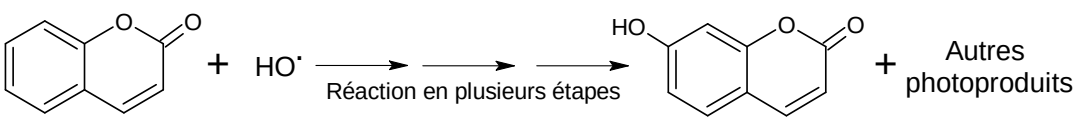
Piégage du radical hydroxyle par le DMPO





signal RPE théorique

- Un dosage par fluorescence après capture du radical hydroxyle par la coumarine. Cette réaction permet la formation de la 7-hydroxy coumarine, un composé fortement fluorescent [176].



IV.1. Analyse par RPE

Les argiles en suspension dans l'eau pure ont été analysées par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sous excitation lumineuse (lampe Xénon 1000 W, $\lambda > 345$ nm, 300 mg d'argile) pendant un temps t, en présence de DMPO (environ 0,5 mg par gramme de substrat). L'expérience a été entreprise avec quatre argiles différentes et un oxyde de fer : la kaolinite, la bentonite, la montmorillonite, la goethite et une argile de type HDL (Hydroxyde Double Lamellaire HDL-$MgCl_2$). Cette dernière argile de synthèse a été utilisée pour comparaison. Il est à noter que dans nos conditions expérimentales, aucun signal significatif n'a été observé lors de l'irradiation de solutions aqueuses de DMPO. De plus, les mélanges DMPO-argiles n'induisent aucun signal lorsqu'ils sont conservés à l'obscurité.

La Figure B-29 montre les signaux obtenus sous irradiation in situ de mélanges DMPO-argile. Hormis le cas des HDL, toutes les supports utilisés ont permis l'observation d'un signal RPE intense composé d'un quadruplet d'intensité 1,2,2,1 avec un couplage de 14,2 G. Ce dernier met clairement en évidence la formation de radicaux hydroxyles dans le milieu. Ces résultats ont été confirmés, en phase hétérogène, en effectuant la même expérience avec le dioxyde de titane comme précurseur efficace de ces espèces radicalaires.

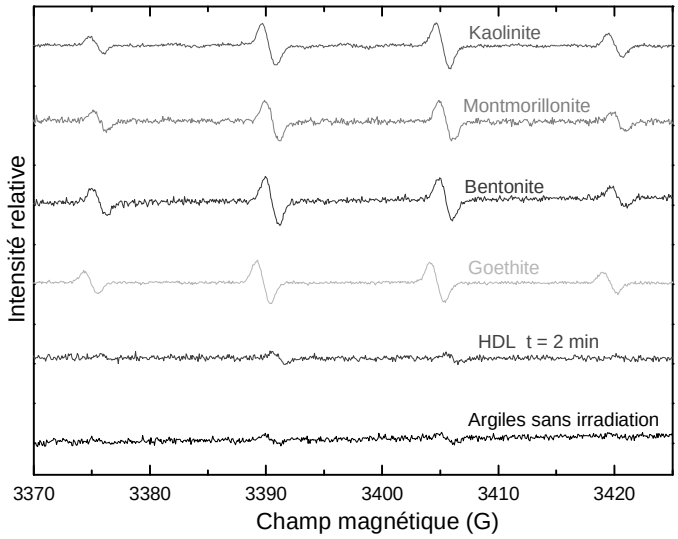


Figure B-29 : Spectres RPE de différentes argiles sous irradiation continue à $\lambda > 345$nm, t= 30s.

Afin de comparer les vitesses de formation, nous avons entrepris des expériences en utilisant une technique beaucoup plus sensible : la fluorescence.

IV.2. Comparaison des vitesses de formation des radicaux hydroxyles

La réaction des radicaux hydroxyles sur la coumarine conduit à la formation de plusieurs produits dont la 7-hydroxy-coumarine (7-HC). Ce dernier présente une intense bande de fluorescence dont le maximum se situe à 455 nm [176]. L'augmentation de l'intensité de la fluorescence permet d'accéder directement à la vitesse de formation des radicaux hydroxyles.

En premier lieu, l'expérience a été réalisée et validée en utilisant le TiO_2 comme précurseur de radicaux hydroxyles. L'évolution du spectre de fluorescence de la solution au cours de l'irradiation est donnée sur la Figure B-30. L'émission initiale centrée à 388 nm, observée avant irradiation, est due à la présence de la coumarine. L'apparition de la 7-hydroxy-Coumarine est caractérisée par le développement de bande entre 400 et 600 nm.

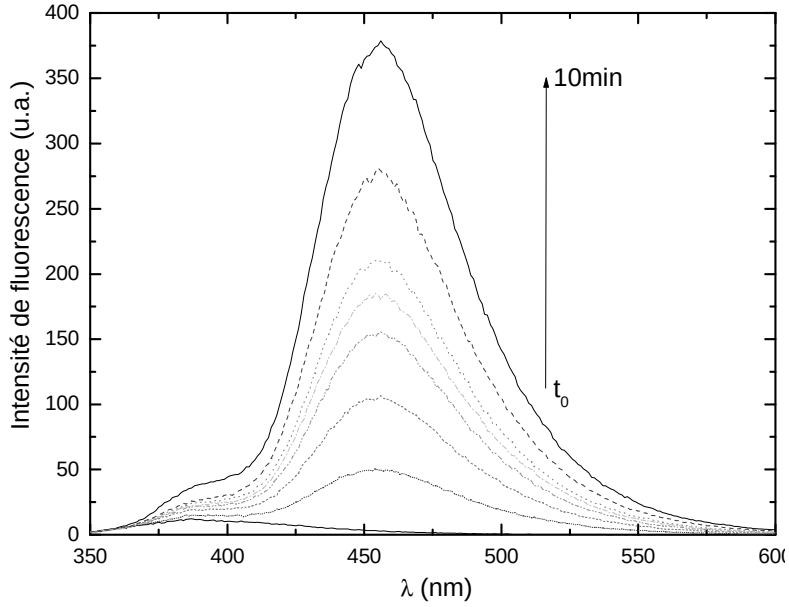


Figure B-30 : Evolution du spectre de fluorescence au cours de l'irradiation de suspension de TiO_2 (C = 1 g/L) en présence de coumarine (C = 5 x 10^{-4} M), $\lambda_{excitation}$ = 365 nm.

Les argiles étudiées en suspension dans l'eau, à la concentration de 1 g L^{-1}, ont été irradiées en présence de coumarine (C = 5 x 10^{-4} M) en enceinte à 365 nm. Dans ces conditions, seule l'argile est excitée. L'apparition de la 7-hydroxy-Coumarine a pu être suivie tout au long de l'expérience en analysant l'intensité de fluorescence à 455 nm (Figure B-31).

Dans nos conditions expérimentales, la formation des radicaux hydroxyles est confirmée dans le cas de la kaolinite, bentonite, montmorillonite et goethite. Elle est très faible pour les HDL. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés par RPE. La vitesse de formation ainsi que la quantité formée sont plus importantes dans le cas de la kaolinite. Ces courbes doivent cependant être corrigées en tenant compte de l'absorption de l'argile à 365 nm.

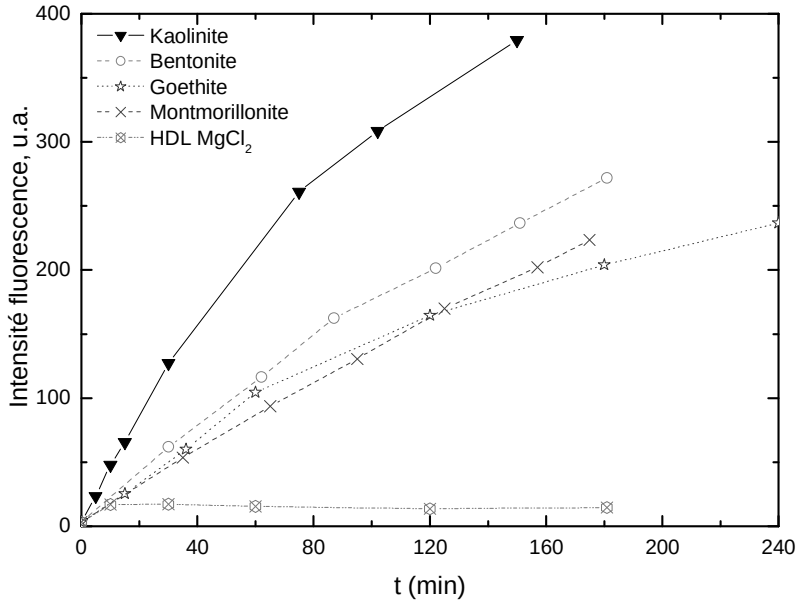


Figure B-31 : Evolution de la fluorescence à 455 nm au cours de l'irradiation de suspension des différents supports (C = 1 g/L) en présence de coumarine (C = 5 x 10^{-4} M), $\lambda_{excitation}$ = 365 nm.

La kaolinite produit le plus de radicaux hydroxyles. La bentonite, la goethite et la montmorillonite ont des cinétiques semblables. Les résultats concernant l'HDL corroborent ceux obtenus par RPE, puisque les radicaux hydroxyles ne sont observés qu'a l'état de trace.

Afin de mieux comprendre l'origine des radicaux hydroxyles, des irradiations ont été entreprises en absence d'oxygène et en utilisant une kaolinite de synthèse (MAG820). Comme indiqué sur la Figure B-32, l'absence d'oxygène diminue considérablement la quantité de radicaux hydroxyles formés. Ceci justifie l'implication de l'oxygène moléculaire dans le processus de formation de ces entités oxydantes. De plus, il faut noter que la kaolinite de synthèse, ne contenant aucune trace de fer (III) ou de TiO_2, conduit également à la formation de radicaux hydroxyles. De tels résultats sont en faveur du mécanisme proposé dans la littérature et qui met en jeu un transfert d'électrons entre la phase inorganique et l'oxygène [141].

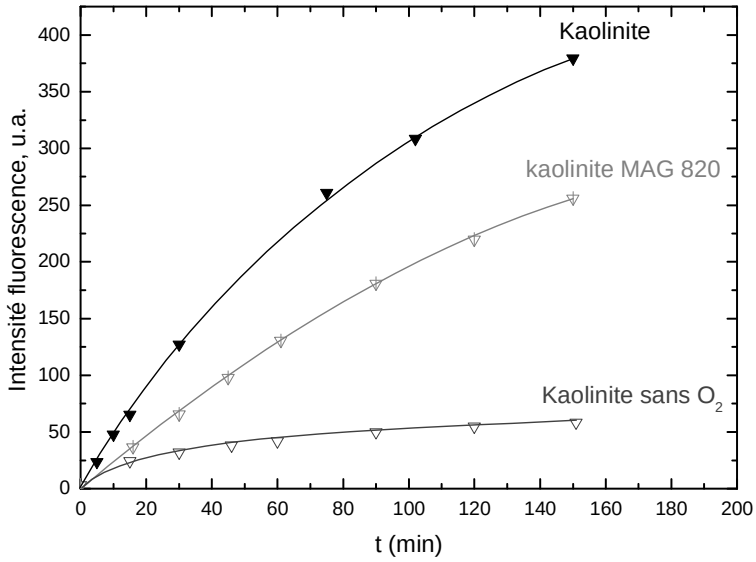


Figure B-32 : Evolution de la fluorescence à 455 nm au cours de l'irradiation de suspension de kaolinite, en milieu aéré ou désoxygéné (C = 1 g/L) en présence de coumarine (C = 5 x 10^{-4} M), $\lambda_{excitation}$ = 365 nm.

IV.3. Formation des radicaux hydroxyles sur support sec

Afin de mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles sur support sec, les échantillons ont été préparés en mélangeant la coumarine (1,3 mg/g d'argile) à l'argile. Les irradiations sont réalisées sur des échantillons sédimentés (épaisseur 23 µm) en Suntest (avec $\lambda > 320$ nm obtenu à l'aide d'un filtre). Dans les mêmes conditions, une solution aqueuse de coumarine ne forme pas une quantité significative de 7-hydroxy coumarine. Le protocole d'extraction utilisé pour récupérer la 7-hydroxy coumarine formée est identique à celui utilisé précédemment. La Figure B-33, donnant l'évolution de la fluorescence à 455 nm pour différentes argiles, montre que les radicaux hydroxyles sont formés dès les premiers instants d'irradiation. La vitesse initiale de formation est similaire pour la bentonite et la goethite. Elle est néanmoins importante dans le cas de la kaolinite. Comme indiqué précédemment, cette formation de radicaux hydroxyles est donnée à titre indicatif car elle ne tient pas compte du nombre de photons absorbés par le support.

Comme dans les irradiations en phase hétérogène, les HDL produisent peu de radicaux hydroxyles.

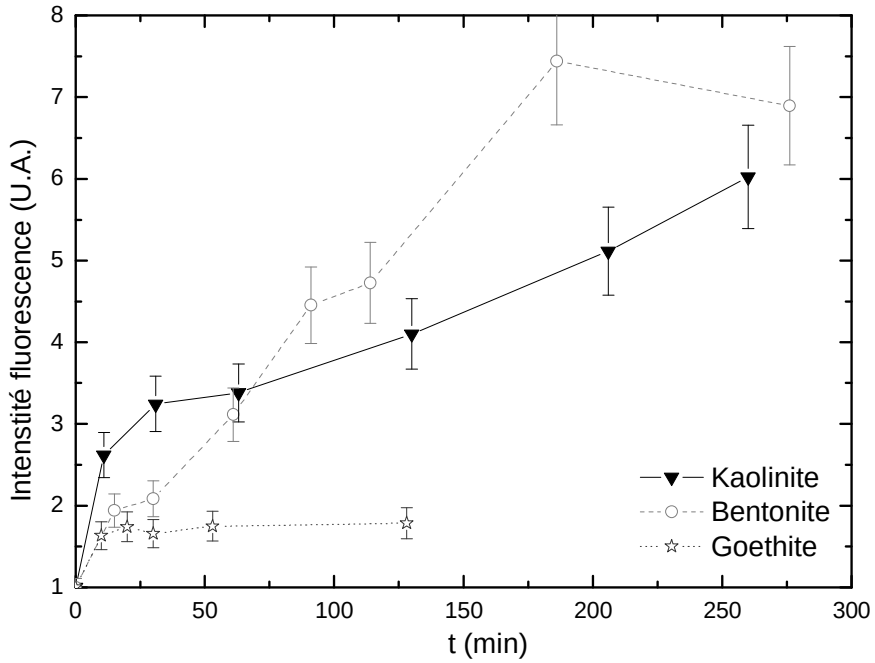


Figure B-33 : Evolution de la fluorescence à 455 nm au cours de l'irradiation de différents supports (Z = 23µm) en présence de coumarine (1,3 mg/g d'argile), en enceinte Suntest, 765 W.m^{-2}, 15°C, sous une plaque de verre.

En conclusion, les argiles kaolinite, bentonite, montmorillonite et l'oxyde de fer, la goethite, conduisent, sous irradiation à la formation d'une quantité non négligeable de radicaux hydroxyles. Ces espèces doivent être prises en compte au cours de l'étude menée sur la photodégradation de l'azinphos-méthyle sur les supports argileux. Cette dégradation est donc due simultanément à l'excitation directe du pesticide et à des processus photoinduits par les supports en présence d'oxygène moléculaire.

V. Identifications des photoproduits formés

Après irradiation en Suntest de l'azinphos-méthyle déposé sur les différents supports, nous avons entrepris l'étude analytique par HPLC et HPLC/MS. Toutes les extractions ont été réalisées selon la procédure décrite dans la partie expérimentale. La Figure B-34 montre les chromatogrammes obtenus lors de l'irradiation dans la kaolinite, bentonite et goethite. Plusieurs produits sont détectés mais avec des proportions différentes selon le support utilisé.

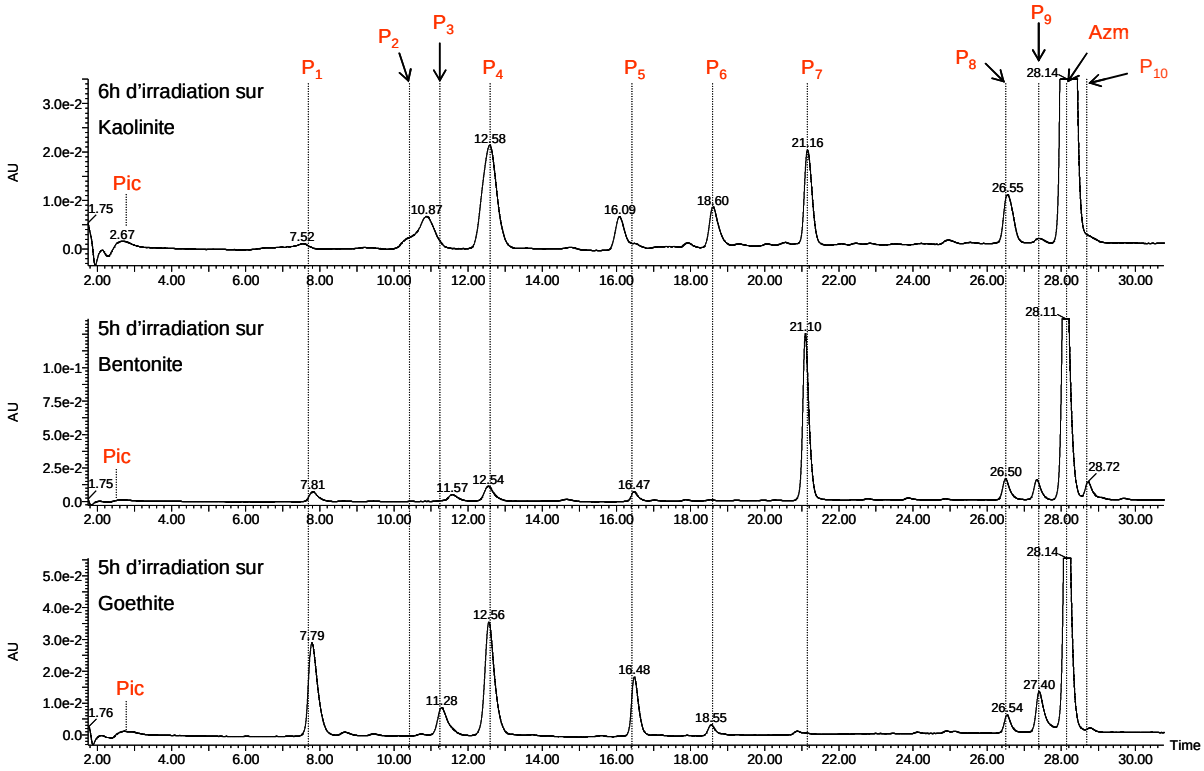


Figure B-34 : Chromatogramme HPLC ($\lambda_{détection}$ = 280 nm) d'argiles contenant de l'AZM irradiées en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

Les produits P_1, P_2 et P_3 n'ont pas pu être formellement identifiés. Certains ont été déjà élucidés lors de l'étude en phase aqueuse. Les temps de rétention et les structures sont donnés dans le tableau suivant :

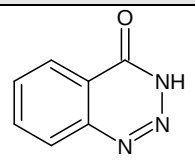
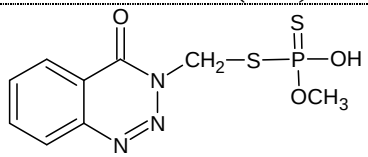
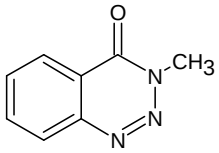
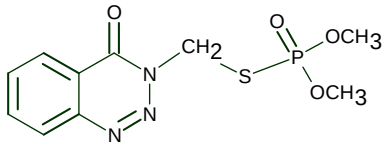
Produit ($t_{rétention}$)	**Structure**
P_4 (12,6 min)	 Benzotriazone *(BZT)*
P_5 (16,5 min)	 Déméthyle AZM
P_6 (18,5 min)	 Méthyle benzotriazone-

Tableau B-4 : Structures proposées pour les photoproduits P_4, P_5 et P_6.

Le produit P_7

Le spectre d'absorption du produit P_7 est donné sur le Tableau B-5. Il est identique en tout point à celui de l'azinphos-méthyle justifiant la présence du même groupement chromophore. Le spectre de masse (Tableau B-5), obtenu en mode positif, montre la présence d'un ion moléculaire avec 16 unités de masse de moins que l'azinphos-méthyle ($[M+H^+]$ = 302). Ceci est en bon accord avec la structure azinphos-oxon (produit non détecté lors de l'étude en solution aqueuse). La formation de certains fragments est similaire à celle proposée pour l'azinphos-méthyle (annexe 5).



Azinphos-méthyle oxon (AZM-oxon)

Ce produit étant commercial, cette identification a été validée en comparant le temps de rétention, le spectre de masse et le spectre d'absorption UV-visible.

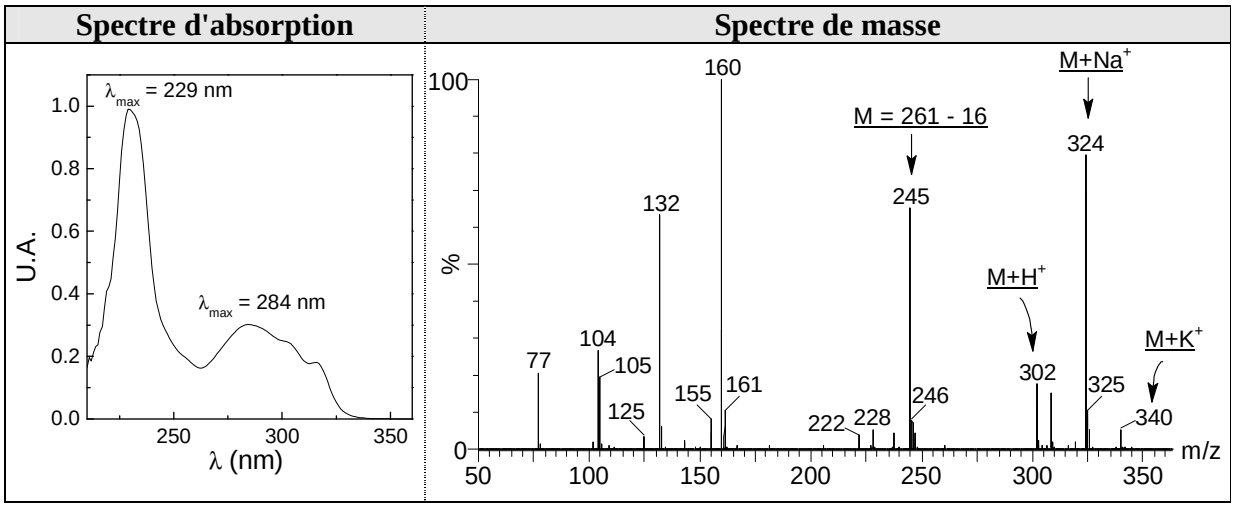


Tableau B-5 : Spectre d'absorption et de masse de l'azinphos-méthyle oxon.

Les produits P_8 à P_{10}

Les produits P_8 à P_{10} présentent également des spectres d'absorption similaires à celui de l'azinphos-méthyle (Figure B-35). Un léger déplacement dans le rouge de la bande structurée, représentant la partie triazine, est observé du produit P_8 au produit P_{10}. Ces observations sur le plan spectroscopique conduisent à envisager la conservation du groupement chromophore.

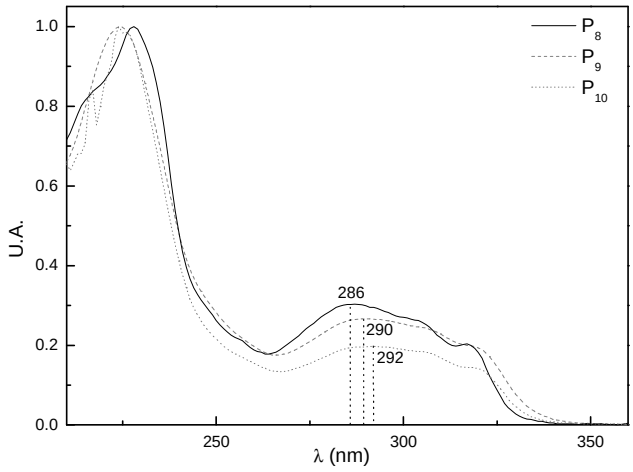


Figure B-35 : Spectre d'absorption des produit P_8, P_9 et P_{10}.

Le spectre de masse de P_8 en mode ES+ montre un ion moléculaire à $[M+H^+] = 353$. Cette valeur élevée de masse moléculaire, associée à la conservation du groupement chromophore, permet d'envisager une structure de type dimère de l'azinphos-méthyle.

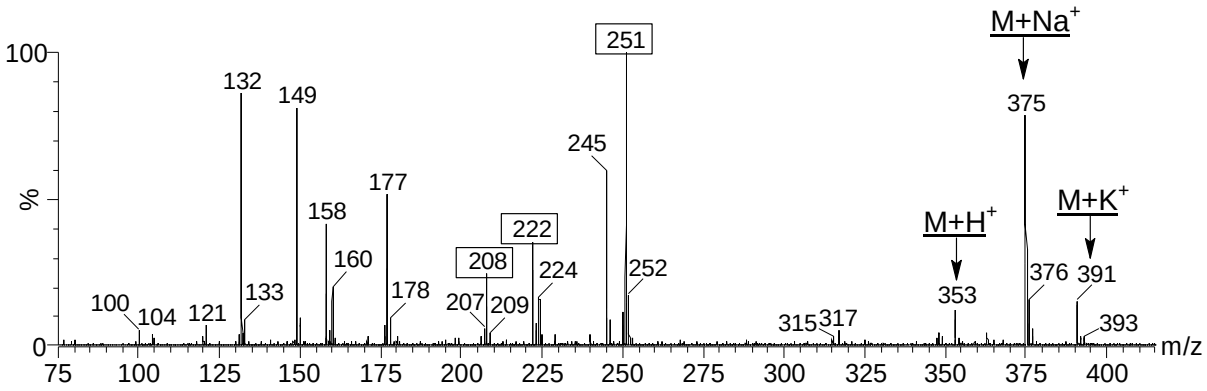
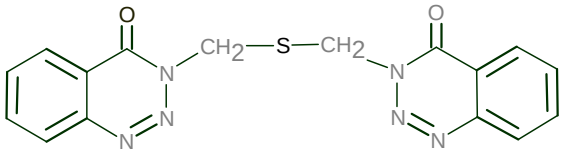


Figure B-36 : Spectre de masse du produit P_8 obtenu avec un cône de 20 V en mode ES+.

Une structure avec un motif thioether ou sulfide peut être proposée pour le produit P_8 :



En plus de la similarité des spectres d'absorption, les spectres de masse de deux photoproduits P_9 et P_{10} présentent des fragments similaires au produit P_8. Ces composés présentent néanmoins des ions moléculaires ([M+H$^+$]) différents : respectivement 385 et 417.

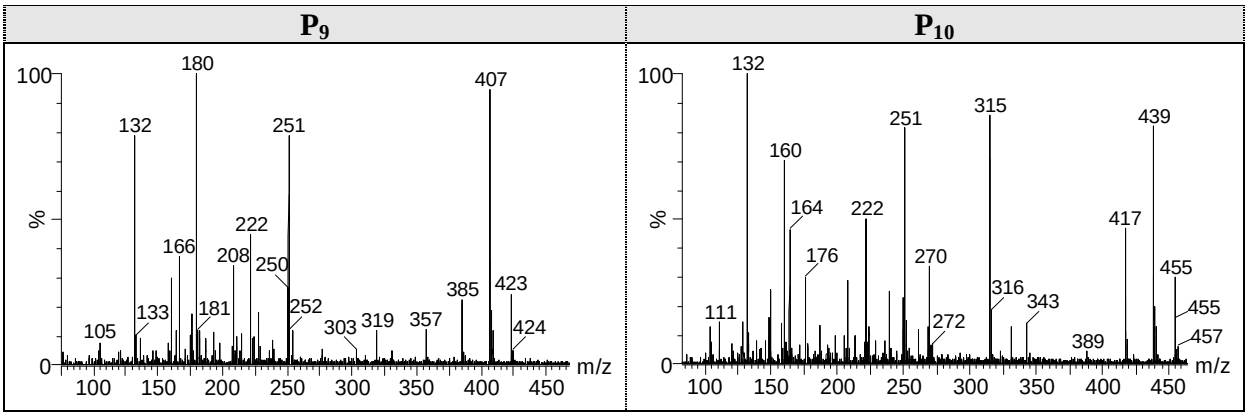


Tableau B-6 : Spectres de masse de P_9 et de P_{10}.

Ces résultats nous permettent de proposer les structures dimères de benzotriazone méthyle avec un motif de type sulfone et/ou pont disulfure:

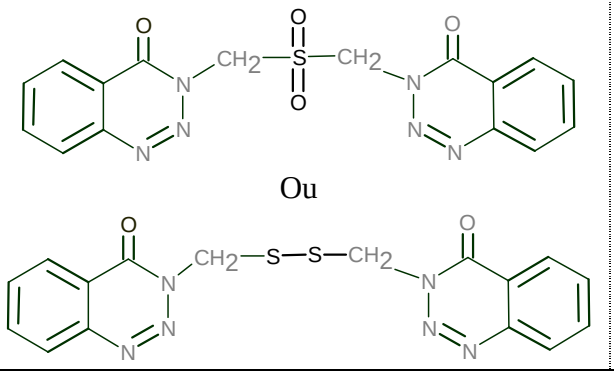
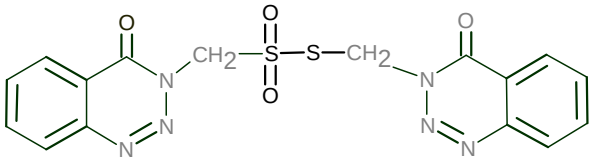
P_9	P_{10}
	

Tableau B-7 : Structures proposées des produits P_9 et de P_{10}.

Il est très important de noter que la formation d'un composé similaire contenant deux motifs sulfones a pu être mise en évidence grâce à une recherche sélective de la masse $[M+H^+]$ = 449.

De plus, comme dans le cas de l'étude en solution aqueuse, plusieurs autres produits de bas poids moléculaire ont pu être détectés à $t_{rétention}$ = 2,6 minutes. La proportion de ces photoproduits dépend de la nature de l'argile utilisée. Le tableau suivant rassemble les structures proposées :

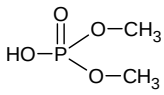
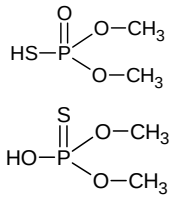
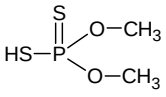
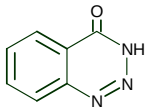
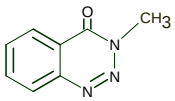
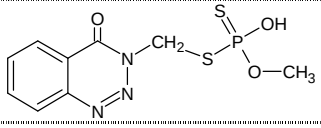
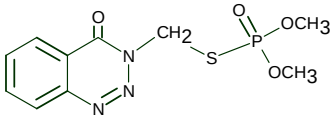
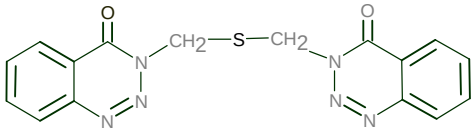
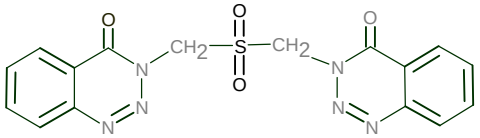
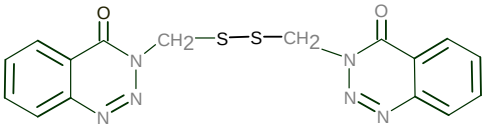
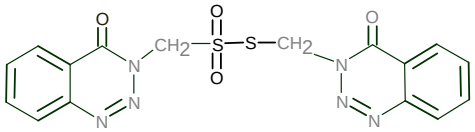
Structures proposées		
		

Tableau B-8 : Structures proposées pour les photoproduits présents dans les pics à t=2,6 min.

Récapitulatif des photoproduits de l'AZM

Nom	T_{hplc} (min)	Abréviations	Structures proposée
P₄	*12,6*	*BZT*	
P₅	*16,5*	*Méthyle BZT*	
P₆	*18,5*	*Démethyle AZM*	
P₇	*21,1*	*AZM-oxon*	
P₈	*26,5*	*Dimère S*	
P₉	*27,4*	*Dimère SS*	 ou 
P₁₀	*28,7*	*Dimère SOS*	

Selon l'argile ou l'oxyde de fer utilisé, ces différents photoproduits se forment avec des vitesses et des proportions différentes. Il est donc important de suivre leurs vitesses de formation.

VI. Cinétique de formation des photoproduits

Les différents photoproduits ont été analysés par HPLC. Dans toutes les expériences, les irradiations sont réalisées en Suntest (765 W/m², 15°C) pour des épaisseurs de 23 µm contenant 1,3 mg d'azinphos-méthyle par gramme d'argile ou d'oxyde de fer.

Les cinétiques de formation des produits de dégradation de l'azinphos-méthyle déposé sur la kaolinite sont données sur la Figure B-37. Elle montre clairement que tous les produits majoritaires, l'azinphos-oxon, la benzotriazone, la méthyle benzotriazone et les dimères, se forment dès les premiers instants d'irradiation. La plupart d'entre eux s'accumulent très bien dans le milieu et atteignent une concentration stationnaire après 100 minutes d'irradiation.

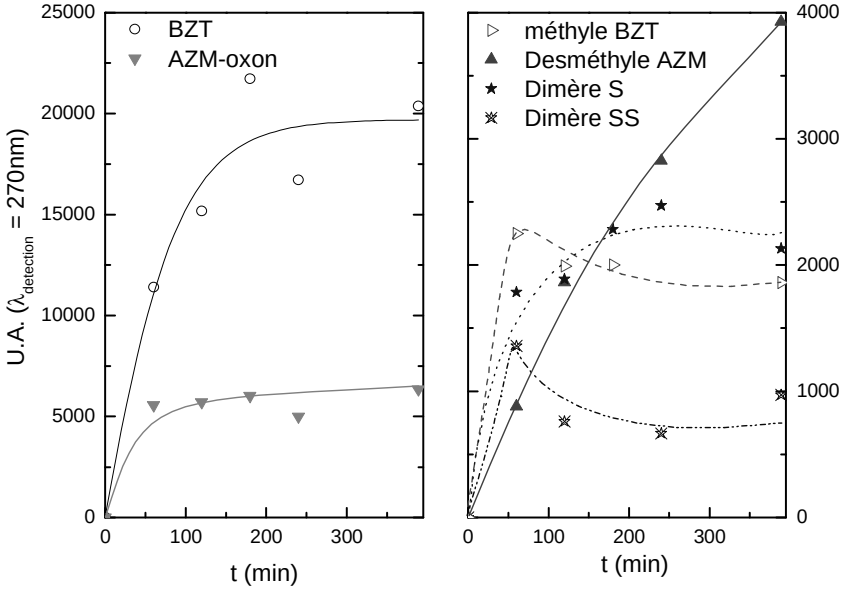


Figure B-37 : Cinétique d'apparition des photoproduits de l'AZM dans la kaolinite. Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile. $\lambda_{détection}$ = 270 nm.

On remarque la formation majoritaire de deux photoproduits : la forme oxon de l'azinphos-méthyle et la benzotriazone. Ces deux composés se forment de façon importante durant les 100 premières minutes d'irradiation puis leurs concentrations restent constantes dans le milieu.

Parmi les autres composés, les dimères S et SS ainsi que la méthyle benzotriazone ont des cinétiques de formation similaires. Leur formation est effective entre 0 et 100 min environ puis leur dégradation devient prépondérante. Le Déméthyle AZM s'accumule quant à lui efficacement dans le milieu.

Les cinétiques d'apparition des photoproduits du pesticide ont également été suivies dans la goethite et la bentonite. Les évolutions des aires HPLC des photoproduits pour des irradiations effectuées dans les deux supports sont données sur la Figure B-38 (1) et (2).

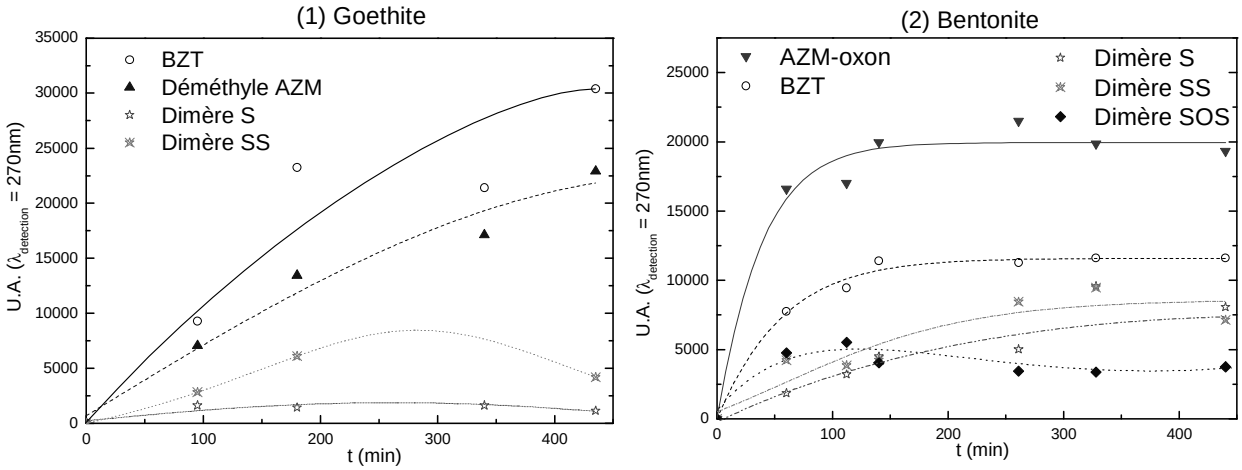


Figure B-38 : Cinétiques d'apparition des photoproduits de l'AZM dans la goethite (1) et la bentonite (2). Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g de support. $\lambda_{détection}$ = 270 nm.

La benzotriazone est présente en quantité non-négligeable lors des irradiations de l'azinphos-méthyle sur tous les supports. L'azinphos-méthyle oxon se forme de manière importante dans la bentonite alors qu'il n'est pas détecté lors de l'irradiation dans la goethite. Sur le plan cinétique, tous les photoproduits semblent se former tout au long de l'irradiation à la surface de la goethite alors qu'ils atteignent une concentration maximale après 100 minutes d'irradiation dans la bentonite.

La cinétique de formation de l'azinphos-méthyle oxon dépend considérablement de la teneur en eau des argiles ou oxyde de fer. Comme indiqué sur la Figure B-39, il s'accumule lors des irradiations en milieu sec alors qu'il se dégrade rapidement sur un support humide. Cet aspect est en plein accord avec la non détection de ce produit lors des études en solution aqueuse. Dans nos conditions expérimentales, l'azinphos-méthyle-oxon représente 37% de la conversion de l'azinphos-méthyle dans la bentonite humide (26% en milieu sec) et 7 à 8 % dans la kaolinite sèche ou humide.

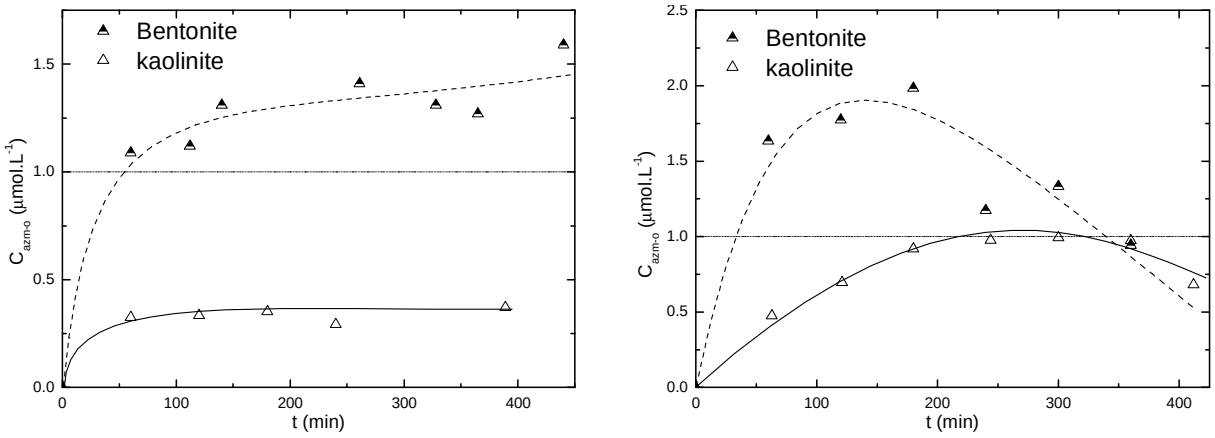


Figure B-39 : Apparition de l'AZM-oxon sur les différentes argiles sèches (1) et humides (2). Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

Dans le cas de la benzotriazone, sa cinétique de formation est représentée sur la Figure B-40. En phase sèche, la formation de la BZT est plus importante sur la goethite que sur les autres argiles. Sur la kaolinite, la teneur en eau semble favoriser sa formation. Le pourcentage de conversion varie cependant peu avec la quantité d'eau. Il représente 20 à 25 % sur la kaolinite et 16 à 19% lors des irradiations dans la bentonite et la goethite.

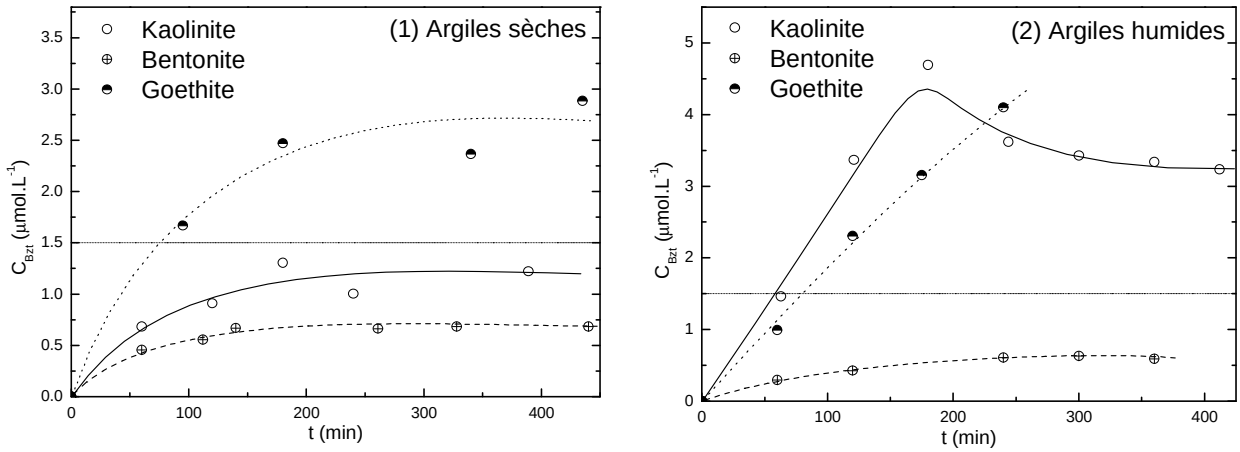


Figure B-40 : Apparition de BZT sur les différentes argiles sèches (1) et humides (2). Irradiation en Suntest (765 W/m², 15°C), Z = 23 µm, 1,3 mg d'AZM par g d'argile.

VII. Etude de la photodégradation de l'azinphos-méthyle sur sols

Afin de vérifier que la dégradation de l'azinphos-méthyle est effective à la surface de matrices naturelles, nous avons entrepris une étude photochimique en utilisant différents types de sols. Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe Xénon 1000 W à environ 18°C. Ces études ont été essentiellement menées dans le but de mettre au point une procédure expérimentale reproductible et surtout de comparer les cinétiques de dégradation de l'azinphos-méthyle sur sols et argiles. Les supports utilisés pour comparaison sont les suivants :

- un sol prélevé du milieu naturel (Lezay, département 86) (Sol 1),

- le sol précédent mais dépourvu de sa matière organique (Sol 1D),

- un sol de référence (Sol R),

- la kaolinite.

La dégradation de l'azinphos-méthyle (1,3 mg/g de support) obtenue lors de l'irradiation dans les différents supports est représentée sur la Figure B-41.

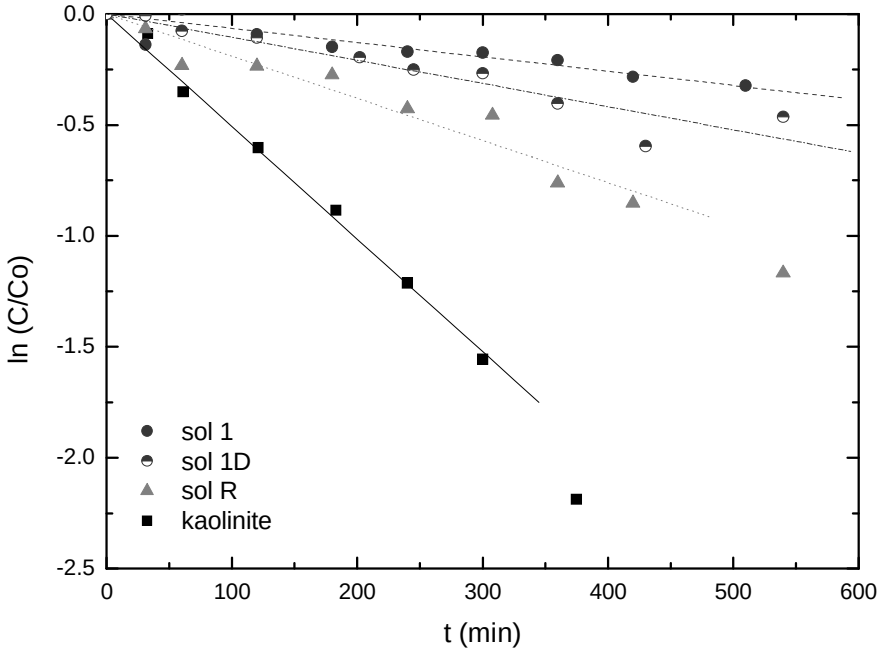


Figure B-41 : Cinétique de disparition de l'AZM dans différents sols. Irradiation lampe Xénon 1000 W à flux de photon vertical à 18°C, 1,3 mg d'AZM par g de sol.

Comme nous pouvons le remarquer, la dégradation de l'azinphos-méthyle est efficace sur les sols. Dans tous les cas, la dégradation suit une cinétique de premier ordre apparent avec une constante de vitesse apparente beaucoup plus faible que celle observée pour la kaolinite. Ces constantes de vitesse sont reportées ci-dessous :

Substrat	**Constante ($x10^{-4}$ min^{-1})**
Kaolinite	51
Sol 1	6
Sol 1D	10
Sol R	19

Tableau B-9 : Constantes de vitesse de disparition de l'AZM dans les sols et la kaolinite.

La plus faible vitesse de dégradation est obtenue pour les irradiations entreprises dans le sol 1. Celle-ci est légèrement plus rapide pour le même sol dépourvu de sa matière organique ou dans le cas du sol de référence. Ceci est vraisemblablement dû à l'effet d'écran induit par la matière organique comme observé lors de l'addition des acides humiques dans les argiles.

En conclusion, la dégradation de l'azinphos-méthyle à la surface de sols demeure efficace mais plusieurs paramètres doivent être pris en considération : teneur en matière organique, teneur en eau, composition de la partie inorganique…. Tous ces facteurs auront pour conséquence la mise en jeu de processus photoinduits différents, d'effet d'écran et de modification de propriétés spectroscopiques.

VIII. Discussion et mécanismes

Au cours de ce travail, nous avons clairement mis en évidence l'implication de deux processus différents dans la dégradation de l'azinphos-méthyle déposé sur argiles et oxyde de fer:

- la dégradation par excitation directe du pesticide à $\lambda < 350$ nm.

- la dégradation induite par les radicaux hydroxyles formés sous irradiation des argiles.

Le second processus, plus surprenant, met en jeu la formation de radicaux hydroxyles. Ces derniers ont été mis en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et par fluorescence en utilisant respectivement le DMPO et la coumarine comme capteurs. La formation des radicaux hydroxyles dépend fortement de la nature du support et ne semble pas être due à la présence d'impuretés types TiO_2 ou fer. La capacité des argiles à produire les radicaux hydroxyles n'a pas été étudiée en détail dans ce travail mais fera l'objet d'une étude plus approfondie au laboratoire. Cependant, sachant que l'oxygène joue un rôle essentiel dans le processus de leur formation, la réaction de transfert d'électron proposé par Katagi *et al.* [141] semble être une voie tout à fait envisageable :

$$O_2 + \text{Argiles} \xrightarrow{h\nu} O_2^{\bullet -} + (\text{Argiles})^{\bullet +}$$

$$O_2^{\bullet -} + H_2O \longrightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + HO^{\bullet}$$

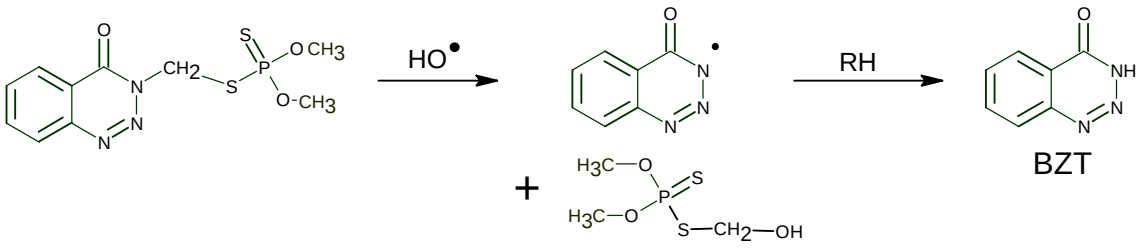
La dégradation de l'azinphos-méthyle est efficace dans toutes les argiles et oxyde de fer étudiés. Le rendement quantique de disparition est très élevé dans le cas de la goethite par rapport à la kaolinite et la bentonite. Ceci est lié, selon toute vraisemblance, aux propriétés photocatalytiques de la goethite. De plus, dans tous les cas étudiés, l'eau favorise la photodégradation du pesticide par l'augmentation de la valeur de $Z_{0,5}$. Ce dernier aspect, qui dépend largement la longueur d'onde, permet une meilleure pénétration du faisceau d'excitation.

La teneur et la nature du fer présent dans les argiles sont des paramètres qui peuvent également favoriser la dégradation photoinduite de l'azinphos-méthyle. Les acides humiques utilisés dans le cadre de cette étude n'ont pas permis une amélioration de la vitesse de dégradation. Ils interviennent ainsi probablement dans un phénomène d'effet d'écran.

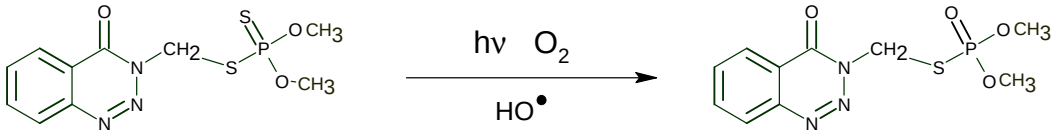
Sur le plan analytique, les photoproduits détectés peuvent provenir soit de l'irradiation directe, soit de réactions induites par les radicaux hydroxyles. Des expériences réalisées en présence de TiO_2, connu pour son aspect photocatalytique, ont permis de mettre en évidence la formation des mêmes photoproduits. Cependant, deux éléments sont à souligner

- La formation et l'accumulation de l'azinphos-méthyle oxon, un composé fortement toxique et qui peut poser de réels problèmes environnementaux. Ce produit ne semble pas s'accumuler dans le milieu lors des irradiations en solutions aqueuses.
- La formation et l'accumulation de produits de types dimères : sulfide, disulfure, sulfone et disulfone. Ces produits n'ont pas été détectés lors des études en solution et semblent donc être caractéristiques des irradiations à la surface des argiles et/ou de réactions avec les radicaux hydroxyles.

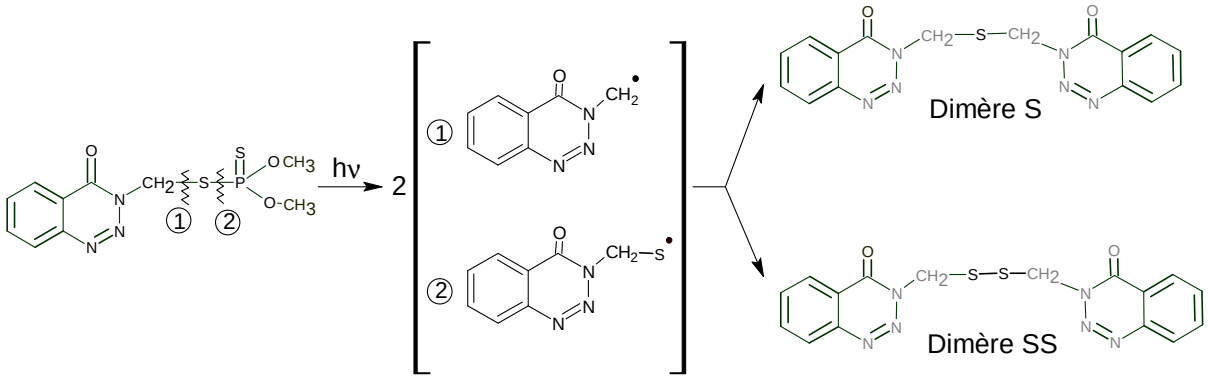
Les produits majoritaires formés à la surface des argiles sont : l'azinphos-méthyle oxon et la benzotriazone. Ils représentent ensemble au minimum entre 20 et 55 % de la conversion de l'azinphos-méthyle selon le type de support et les conditions utilisées (notamment la teneur en humidité). Dans le cas de la benzotriazone, une dissociation homolytique équivalente à celle proposée lors de l'étude en solution aqueuse peut être proposée. A la surface de l'argile, ce type de scission homolytique serait beaucoup plus probable en phase sèche qu'en solution aqueuse. L'attaque de l'azinphos-méthyle par les radicaux hydroxyles conduit également à la formation de la benzotriazone (démontrée par des expériences en photocatalyse avec le dioxyde de titane). Celle–ci pourrait se produire par une réactivité au niveau du groupement méthylène selon le mécanisme suivant :



L'azinphos-méthyle oxon a été mis en évidence à la fois sous excitation directe et par la réactivité des radicaux hydroxyles. Ces deux processus nécessitent la présence de l'oxygène dans le milieu :

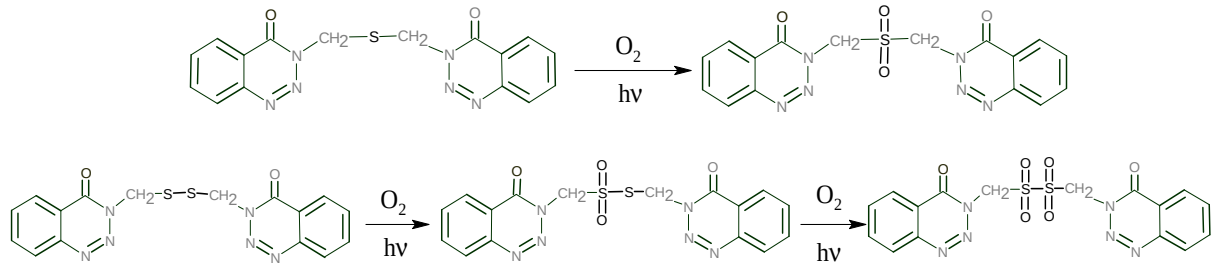


Parmi tous les processus mis en jeu, celui permettant la formation des dimères semble se produire uniquement à la surface de l'argile. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de l'étude de la phototransformation des monochlorophénols à la surface de la glace [177]. En effet, la phototransformation des chlorophénols conduit principalement à la formation de différents chlorobiphényles. Ce phénomène a pu être expliqué par une agrégation du produit organique dans la glace. Dans le cas de l'argile, les coupures homolytiques associées à la proximité des molécules, dues à ces phénomènes d'agrégation, favoriseraient la formation de structures dimères de types sulfure ou disulfure.



Ces phénomènes d'agrégation vont dépendre de la nature du support utilisé : granulométrie, le volume poreux…etc. Dans le cas des argiles utilisées, la formation des dimères semble beaucoup plus importante dans la bentonite (0,25 $cm^3.g^{-1}$) que dans la kaolinite (0,05 $cm^3.g^{-1}$). Cette relation structure de l'argile - formation des dimères nécessite une étude plus approfondie qui sera abordée au laboratoire dans le futur.

L'oxydation thermique ou photochimique des structures sulfures [178] permet la formation de sulfones détectés :



Etant donné le caractère semi-conducteur de la goethite [154], des réactions de transfert d'électron entre l'argile et l'azinphos-méthyle peuvent également être envisagées. Un tel processus permet l'oxydation du pesticide et peut également conduire à la formation des différents produits précédemment cités.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail nous avons montré que la lumière pouvait jouer un rôle important dans le processus de dégradation de deux pesticides organophosphorés : l'azinphos-méthyle et lecyanophos et ceci à la fois en solution aqueuse et à la surface de sols. Dans les deux milieux, les études ont été abordées à la fois d'un point de vue cinétique et analytique.

La photodégradation de l'azinphos-méthyle en solution aqueuse dépend fortement de la longueur d'onde d'irradiation. Son efficacité est plus importante lorsque l'énergie d'excitation est élevée. Cet effet, très peu observé dans les molécules organiques, peut être dû à des processus de photoionisation ou de coupures homolytiques des liaisons N-N du groupement triazone. En effet, le même phénomène a été observé lors de l'étude spécifique du groupement chromophore de l'azinphos-méthyle : la benzotriazone. Ce dernier composé apparaît être le photoproduit majoritaire et représente environ 50 % de la conversion. Sa formation représente la principale voie de disparition de l'azinphos-méthyle et met un jeu un processus de photohydrolyse à partir de l'état excité singulet. Plusieurs autres photoproduits ont pu être identifiés dont l'acide anthranilique, un produit secondaire, et la méthyle benzotriazone. L'azinphos-oxon, non détecté dans nos conditions expérimentales, semble disparaître rapidement sous irradiation.

L'étude de la photodégradation de la benzotriazone s'est montrée être d'une aide précieuse pour la mise au point du mécanisme de dégradation de l'azinphos-méthyle. En effet, le produit majoritaire formé lors de l'irradiation de la benzotriazone est l'acide anthranilique. Ce dernier est issu de l'élimination photochimique de diazote conduisant, après hydrolyse d'un intermédiaire cétène-imine, à la formation de l'acide anthranilique. Cette réactivité semble être spécifique au groupement triazone.

Dans le cas du cyanophos, le comportement photochimique met en jeu les états excités triplet et singulet. Le rendement quantique de disparition est indépendant de la longueur d'onde d'excitation mais dépend fortement de la concentration d'oxygène. Les principaux produits formés sont : le cyanophénol, le cyanophos-oxon et l'acide 4-[(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque. Si les deux premiers sont respectivement formés à partir d'une réaction de photohydrolyse et d'une réaction de photooxydation, le dernier produit est issu d'une réactivité propre du groupement cyano.

Dans le cas des deux pesticides, nous avons pu étudier l'évolution de la toxicité en adoptant la méthode d'Ellman avec l'enzyme acétylcholinestérase, souvent utilisée pour les composés organophosphoprés. Pour les deux pesticides étudiés, l'inhibition de l'activité de l'enzyme diminue en fonction du temps d'irradiation indiquant la formation de produits toxiques de type oxon. Cet effet, très marqué juste après irradiation de l'azinphos méthyle, est dû à l'éventuelle formation du dérivé oxon. Ce dernier, en accord avec les résultats analytiques, disparaît en solution.

Le comportement photochimique des pesticides a pu également être étudié à la surface d'argiles et d'un oxyde de fer. Cette première approche s'est avérée nécessaire à la compréhension des processus mis en jeu dans les sols qui constitue un milieu complexe.

Les études menées sur la dégradation de l'azinphos-méthyle à la surface des différents supports montrent que ce composé disparaît rapidement sous irradiation en Suntest. En ne tenant compte que des processus sous excitation directe du polluant, l'étude cinétique nous a permis de déterminer la constante de vitesse à la surface du support et ainsi de définir le rendement quantique de disparition. La vitesse de phototransformation dépend essentiellement de la nature du support, de l'épaisseur du milieu, du degré d'humidité, de la teneur en acide humique et du taux de fer(III). Nous avons clairement montré que la transformation sous excitation directe ne pouvait pas être le seul processus mis en jeu. Le rôle phoinducteur des différents supports étudiés était également à considérer. Ces dernières, sous excitation permettaient la formation des radicaux hydroxyles mis en évidence par RPE et fluorescence. L'étude des sous produits a révélé que le mécanisme a lieu via les deux processus, excitation directe et photoinduit. Ils conduisent à la formation et l'accumulation, à la surface des argiles, de l'azinphos-oxon. La vitesse de disparition de ce composé très toxique augmente lorsque la teneur en eau augmente. La phototransformation à la surface des argiles de l'azinphos-méthyle a favorisé la formation de produits de recombinaison de type sulfure et sulfone, non observés en solution aqueuse. Des phénomènes d'agrégation de l'azinphos-méthyle dans les argiles semblent être à l'origine de ces réactions.

Matériels et Méthodes

CHAPITRE C : MATERIELS ET METHODES

I. Réactifs utilisés

Pour la phase aqueuse :

- Azinphos méthyl, Aldrich, 98%.
- Azinphos-méthyle oxon, supelco.
- 1,2,3 -Benzotriazin-4(3H)-one, , 98% Aldrich.
- Acide Anthranilique, Fluka, 99%.
- Cyanophos, Aldrich, 98%.
- Cyanophénol, Janseen chimica.
- Acrylamide, Aldrich.
- hydroquinone, Aldrich, >99%.
- Acétonitrile, Méthanol, Carlo Erba Reagenti.
- Isopropanol, Prolabo.
- 1,10-phénanthroline, Fluka, >99%.
- Acétate d'ammonium, Aldrich, >98%.
- Acétate de sodium, Prolabo, >99%.
- ammoniac, Merck, > 25% dans l'eau.

Pour le dosage enzymatique :

- Acétylcholinestérase, Aldrich.
- Acide 5,5-Dithiobis 2-nitro-benzoique, DNTB, Aldrich.
- Acétylthiocholine de iodide, >98%, Aldrich.
- NaCl, Aldrich.
- Serum Albumen Bovin, BSA, Aldrich.

Pour les expériences sur argiles et sols :

- Kaolinite, Fluka.
- Montmorillonite, Aldrich.
- Bentonite, Aldrich.
- Goethite de synthèse.
- Kaolinite MAG820 de synthèse.
- HDL de synthèse.
- Dioxyde de Titane, TiO_2, Interchim.
- Acide humique, Aldrich et Fluka.
- Perchlorate de Fer, $Fe(ClO_4)_3$, 9 H_2O, Aldrich.
- Perchlorate de Fer, $Fe(ClO_4)_2$, X H_2O, Aldich.
- DMPO, Aldrich.
- Coumarine, Carlo hertsa.

II. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure fournie par un appareil MilliQ (Millipore) et contrôlée par mesure de sa résistivité (≥ 18,2 $M\Omega cm^{-1}$). Cette eau est très peu chargée en carbone (COT ≤ 0,15 $mg.L^{-1}$).

L'ajustement du pH des solutions à la valeur souhaitée a été obtenu par ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide perchlorique dans le cas des pH acides et de l'hydroxyde de sodium ou de tampon phosphate dans le cas des pH basiques. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Jenway 3310 équipé d'une électrode combinée de type Orion. La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité.

Désoxygénation et saturation des solutions en oxygène

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en oxygène. La désoxygénation est réalisée par barbotage à l'argon ou l'azote pendant 30 minutes alors qu'un barbotage d'oxygène pur permettait d'avoir une suroxygénation de la solution. Dans le cas d'un réacteur de 50 mL, le barbotage est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

Tampon acétate d'ammonium

Le tampon acétate d'ammonium a été préparé par dissolution de 192,7 g d'acétate d'ammonium dans 200 mL d'eau ; puis après addition de 170 mL d'ammoniac à 25%, nous avons complété à 500 mL avec de l'eau. Un léger chauffage de la solution, sous agitation, peut également être nécessaire pour obtenir la complète dissolution.

III. Dispositifs d'irradiation

III.1. Irradiations en lumière monochromatique

Dans tous les cas suivants, le faisceau est homogène et parallèle ce qui permet de mesurer l'intensité I_0 émise par ce système d'irradiation et de déterminer les rendements quantiques de transformation

Irradiations entre 270 et 365 nm

Les irradiations en lumière monochromatique à 270, 280, 290 et 365 nm ont été réalisées à l'aide d'une lampe Xénon 1600W équipée d'un monochromateur Schoeffel.

Irradiations à 254 nm

Les irradiations en lumière monochromatique à 254 nm ont été réalisées par une lampe germicide de 6 W dont la surface n'est ouverte que sur quelques cm^2 permettant au faisceau d'être parallèle. Les solutions sont irradiées dans une cellule de 1 cm de trajet optique placée à 6 cm de la source lumineuse.

Irradiations à 313 nm

Les irradiations à 313 nm sont réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure 200W équipée d'un monochromateur Oriel.

Intensités du flux photonique

λ (nm)	254	270	280	290	300	313
I_0 ($x10^{14}$ Photons.cm^{-2}.s^{-1})	2,73	3,2	4,8	7,2	9,1	10,8

III.2. Irradiations en enceinte

Irradiations en enceinte monochromatique 254 nm : Les irradiations en enceinte monochromatique 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique à base elliptique. Une lampe à vapeur de mercure basse pression TUV Phillips 15W est placée à l'un des axes focaux du dispositif, l'autre étant occupé par un réacteur en quartz (Figure C-1).

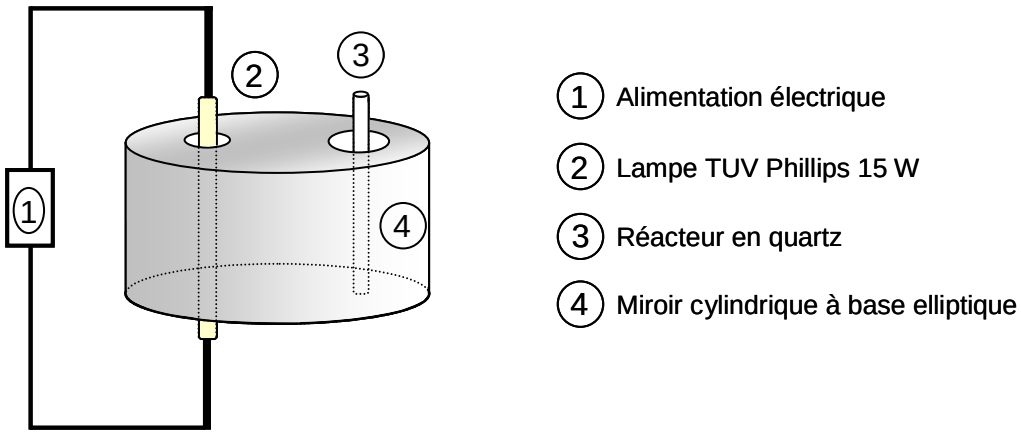


Figure C-1 : Enceinte d'irradiation à 254 nm.

Irradiations à 310 nm : Le dispositif utilisé pour ces irradiations est une enceinte réfléchissante à base circulaire équipée de six tubes fluorescents de type DUKE Sunlamp FL 20 W avec un maximum d'émission à 310 nm (Figure C-2). La solution est placée en position centrale dans un tube en Pyrex et l'ensemble est refroidi par un ventilateur.

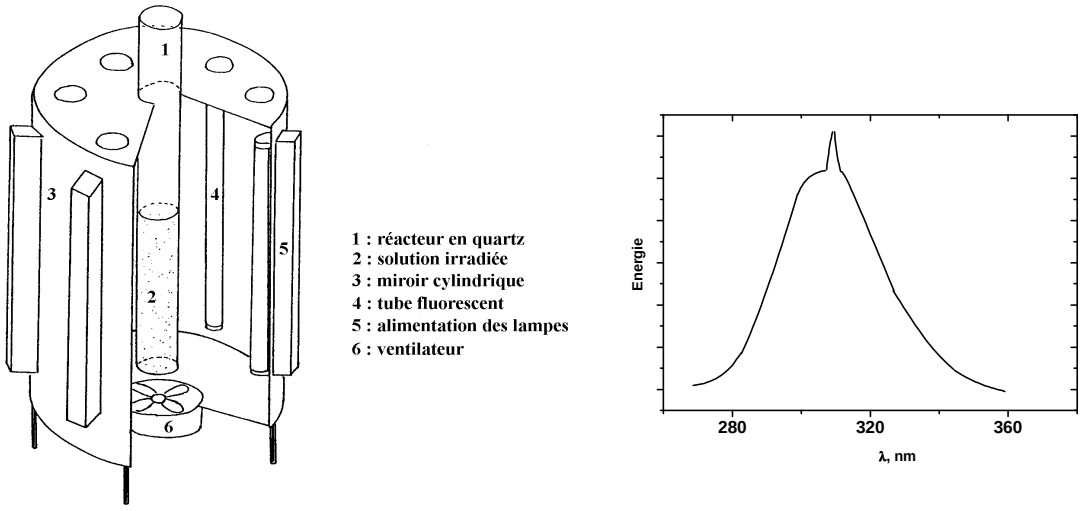


Figure C-2 : Schéma technique et spectre d'émission du dispositif d'irradiation à 310 nm

Irradiations en enceinte Suntest : La Suntest est un dispositif d'irradiation conçu pour s'approcher au plus près des conditions d'irradiations solaires. L'appareil est constitué d'une lampe Xénon à laquelle on a apposé différents filtres de manière à reproduire le plus fidèlement possible le rayonnement solaire. Un potentiomètre situé sur l'appareil permet de régler l'intensité globale émise en $W.m^{-2}$.

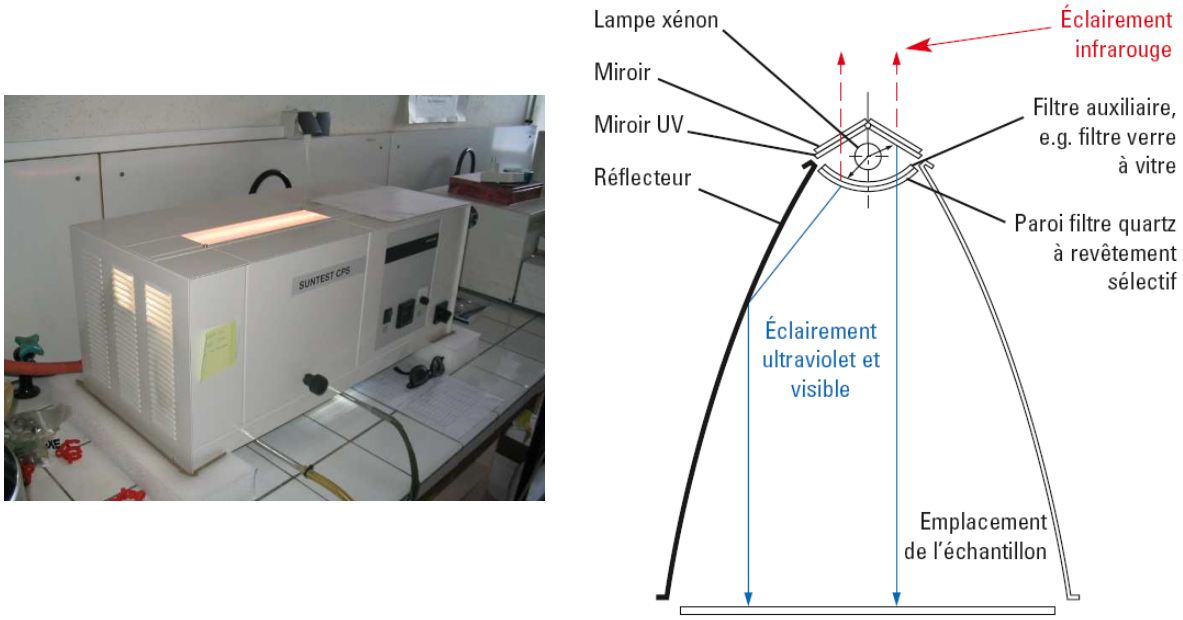
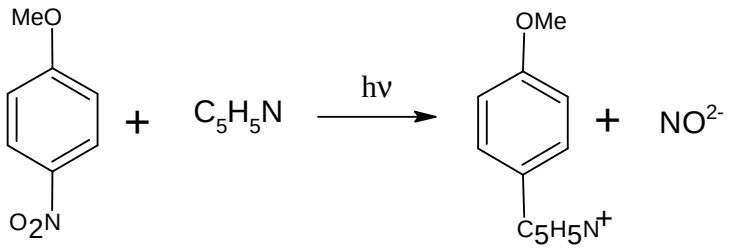


Figure C-3 : Photographie et schéma de l'enceinte Suntest utilisée.

Son spectre d'émission est donné par le constructeur. Il nous permet d'avoir les intensités relatives entre les différentes longueurs d'onde émises dans la chambre d'irradiation, les intensités réelles devant être déterminées par actinométrie. Afin de calculer l'intensité du flux photonique, nous avons effectué une actinométrie décrite par Dulin *et al.* ([179]), usuellement utilisé pour l'analyse du spectre solaire. Cette dernière est basée sur la photodégradation du p –Nitroanisole ou PNA en présence de Pyridine (C_5H_5N).



La vitesse de photolyse du PNA en présence de pyridine dépend presque exclusivement, sous des conditions expérimentales contrôlées, de la concentration de cette dernière. En effet, le rendement quantique de la disparition du PNA, $\Phi_{PNA/PYR}$, en présence de pyridine suit la relation suivante [179] :

$$(1) \qquad \Phi_{PNA/PYR} = 0,44 \times [PYR] + 0,00023$$

On peut ainsi connaitre la valeur du flux photonique absorbé, I_a, par la molécule en revenant à la définition d'un rendement quantique :

$$(2) \qquad I_a = \frac{\Delta N_{PNA}}{\Phi_{PNA/PYR}}$$

Avec ΔN_{PNA} le nombre de molécules de PNA disparues par unité de surface d et de temps en molécules.m^{-2}.s^{-1}. ΔN_{PNA} peut être déterminé par des irradiations du mélange PNA/Pyridine en prenant des concentrations initiales respectivement de 8,4 µM et 2,8 mM. Cette valeur de I_a est sommée sur l'ensemble du recouvrement du spectre d'émission de la Suntest avec le spectre d'absorption du PNA.

Le constructeur nous fournit des valeurs de I_o correspondant à des mesures par radiomètre, longueur d'onde par longueur d'onde, à une hauteur inconnue dans la Suntest. On peut donc exprimer I_a en fonction de ces valeurs, le facteur α prenant néanmoins en compte les différences de mesure de I_o entre le cas étudié et les mesures du constructeur. On a ainsi :

$$(3) \qquad I_a = \sum_{290nm}^{400nm} I_0(\lambda)(1-10^{-A_\lambda}) = \alpha \times \sum_{290nm}^{400nm} I_0^{Const}(\lambda)(1-10^{-A_\lambda})$$

Avec A l'absorbance, $I_o(\lambda)$ l'intensité réelle du flux photonique au niveau des échantillons en photons.cm^{-2}.s^{-1}, I_o^{const} l'intensité relative du flux photonique de la Suntest donnée par le constructeur en photons.cm^{-2}.s^{-1}, et α la constante reliant ces deux valeurs.

On peut calculer $\sum_{290nm}^{400nm} I_0^{Const}(\lambda)(1-10^{-A_\lambda})$ (équation (3)) grâce aux données constructeur et I_a grâce aux équations (1) et (2). On calcule ainsi α, grâce à l'équation (3), constante qui permet de passer de l'Io constructeur à l'Io réel. On peut ainsi déterminer la valeur du flux photonique à chaque longueur d'onde au niveau des échantillons irradiés (cf Figure C-4).

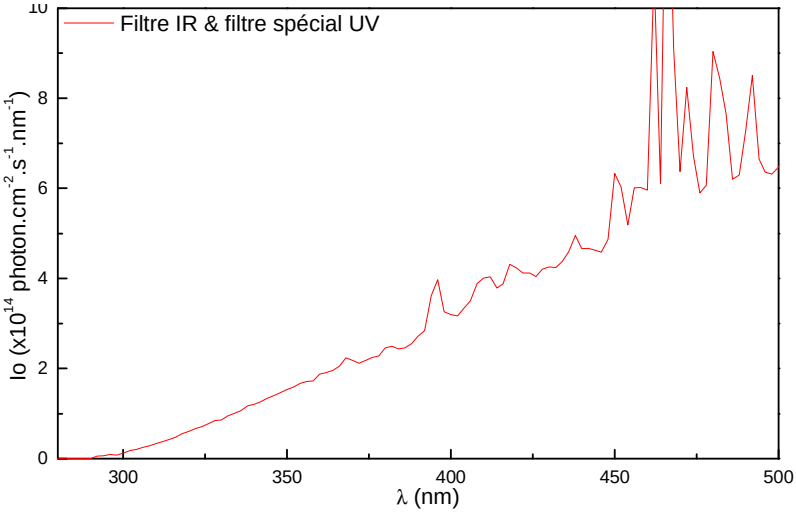


Figure C-4 : Spectre de la Suntest équipée des filtres Infrarouge et Ultra-violet.

Irradiations à 365 nm : Les irradiations à 365 nm ont été réalisées à l'aide du dispositif décrit sur la Figure C-6. Les sources lumineuses sont des lampes MAZDA MAW 125W ; ce sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir, se situe principalement à 365 nm (Figure C-5).

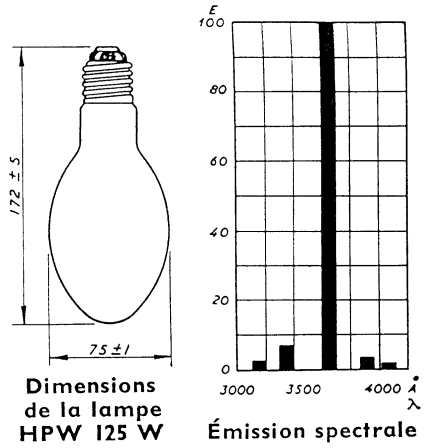


Figure C-5 : Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125W.

Le dispositif d'irradiation est une enceinte réfléchissante bâtie sur une base circulaire. Le réacteur et le système de circulation d'eau sont placés au centre de l'enceinte et trois lampes sont disposées autour de cet ensemble. De plus, le dispositif est équipé d'un agitateur équipé d'un bras rotatif à palme qui nous permet d'avoir une bonne homogénéisation des solutions au cours de l'irradiation.

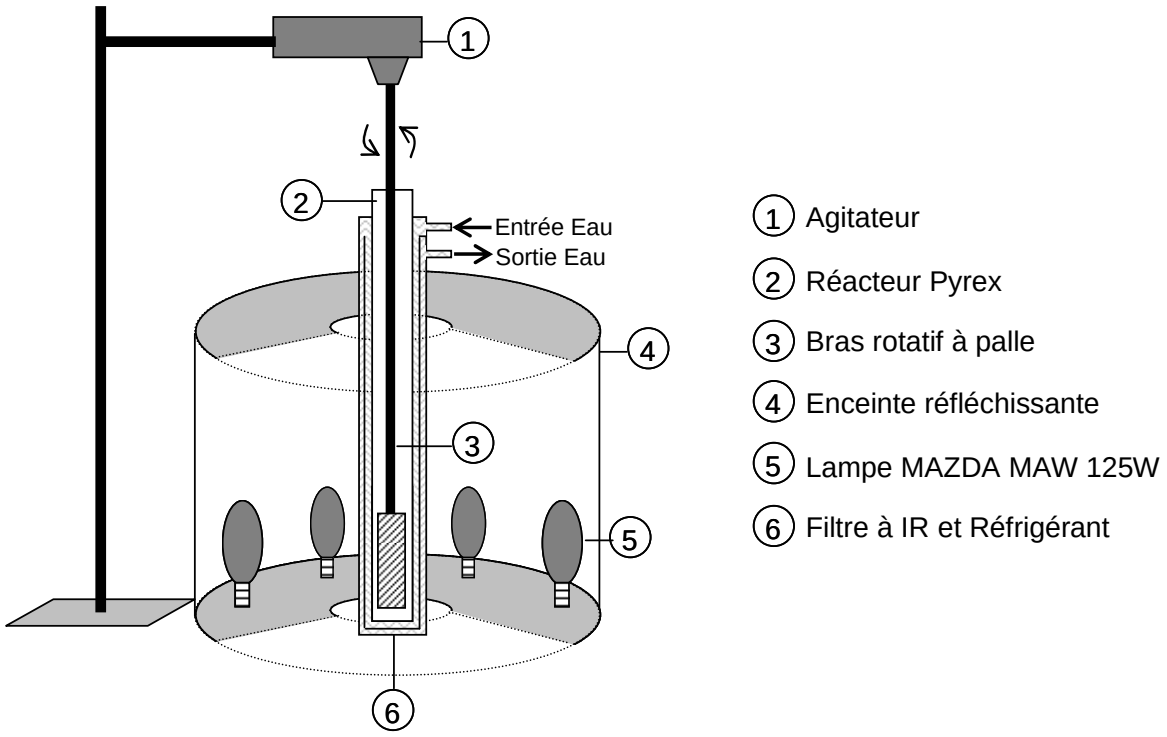


Figure C-6 : Dispositif d'irradiation à 365 nm.

L'émission de cette lampe présente également une composante infrarouge qui est absorbée en totalité par l'eau entourant le réacteur ; ce système d'irradiation fournit donc une lumière quasi monochromatique à 365 nm (environ 93% de la lumière émise).

IV. Techniques d'analyses

IV.1. Méthodes spectrométriques

IV.1.1.a. Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Cary 3 ou 13 à double faisceau parallèle informatisés pour la mémorisation et le retraitement des spectres. La précision de l'appareil est de ± 0,002 d'absorbance.

IV.1.1.b. Spectrofluorimètre

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur spectromètre de fluorescence Varian, Cary Eclipse. Les conditions utilisées pour la détection de la 7-hydroxycoumarine sont : $\lambda_{excitation}$ = 340 nm, $\lambda_{détection}$ = 350 - 600 nm. Les fentes utilisées sont de 5 mm pour l'excitation et l'émission.

IV.1.1.c. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique

L'appareil du Centre Régional de Mesures Physiques, un Brucker ER 200D, bande X (γ = 9,30 GHz), fréquence de modulations 100 kHz, a été utilisé. Les irradiations ont pu être effectuées dans la cavité du spectromètre grâce à une lampe Xe-Hg avec une émission polychromatique filtrée à 345 nm. Nous avons travaillé à température ambiante avec une cellule en quartz de 0,1 mm d'épaisseur. Le 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde a été utilisé comme un piège à radicaux (voir Figure ci-dessous).

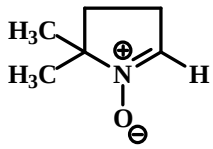


Figure C-7 : 5,5-diméthylpyrroline-N-oxyde (DMPO).

Les conditions expérimentales utilisées ont été les suivantes : Champ central 3400 G, Fenêtre spectrale : ± 80 G, champ statique 3300 G, gain fixé à $6{,}32 \times 10^4$, fréquence de modulation 100 kHz, Amplitude de modulation 1 G, Constante de temps : 10,24 ms, Temps de conversion 81,92 ms.

IV.1.1.d. Spectrométrie de masse

Les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées au le centre régional de mesures physiques (CRMP) à Clermont-Ferrand (France). L'appareillage utilisé était de marque Q-tof-Micro/Water 2699.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon. La Figure C-8 résume les différents composants nécessaires au fonctionnement d'un spectromètre de masse.

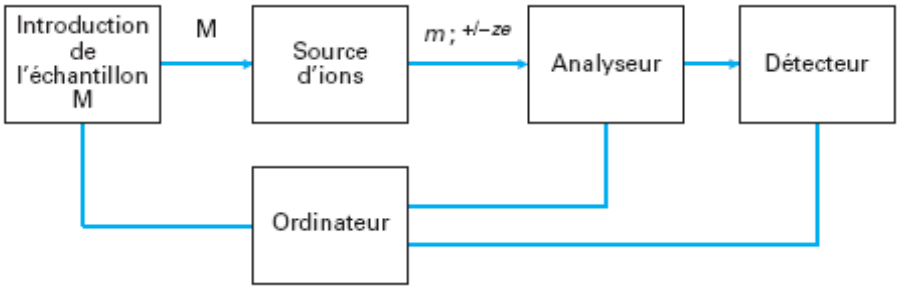


Figure C-8 : Eléments constitutifs d'un spectromètre de masse.

L'appareil étant couplé à une Chromatographie Liquide Haute Performance, l'introduction de la solution dans le spectromètre se fait par vaporisation directe (à l'aide d'un gaz de nébulisation) via un tube capillaire. Le mode d'ionisation utilisé est un mode Electronébullisation Electrospray (ESI, *Electrospray ionization*) qui permet d'observer des molécules relativement fragiles en phase gazeuse.

Le soluté à analyser pénètre dans la source *via* un capillaire métallique. Un champ électrique de 2 000 à 4 000 volts est établi entre le capillaire et une électrode annulaire, ce champ électrique intense charge les gouttelettes de liquide qui se forment à la sortie du capillaire. Le solvant contenu dans les gouttelettes est évaporé par collision avec un gaz inerte (généralement l'azote, à une pression ≈ 1 Pa et un débit ≈ 100 mL/min). Au fur et à mesure de l'évaporation, les gouttelettes se scindent en gouttelettes de plus petites tailles, ce processus peut conduire à la formation d'ions totalement désolvatés, éventuellement multiplement chargés.

En ce qui concerne les paramètres chromatographiques, la séparation des produits a été réalisée en phase inverse (gradient d'élution) avec les conditions suivantes :

- colonne Nucleosil 100-5 C_{18}, 3,5 µm (2,1mm x150mm), la température est fixée à 20°C.
- le gradient d'élution est réalisé en utilisant comme solvants l'acétonitrile et l'eau acidifiée avec l'acide formique (0,4 %). Celui-ci est reporté dans le tableau suivant, le débit utilisé était de 0,3 $ml.min^{-1}$:

t (min)	% eau (A)	% acétonitrile
0	2,0	98,0
10	10,0	90,0
35	70,0	30,0
42	2,0	98,0

Tableau C-1 : Gradient d'élution utilisé en LC/MS.

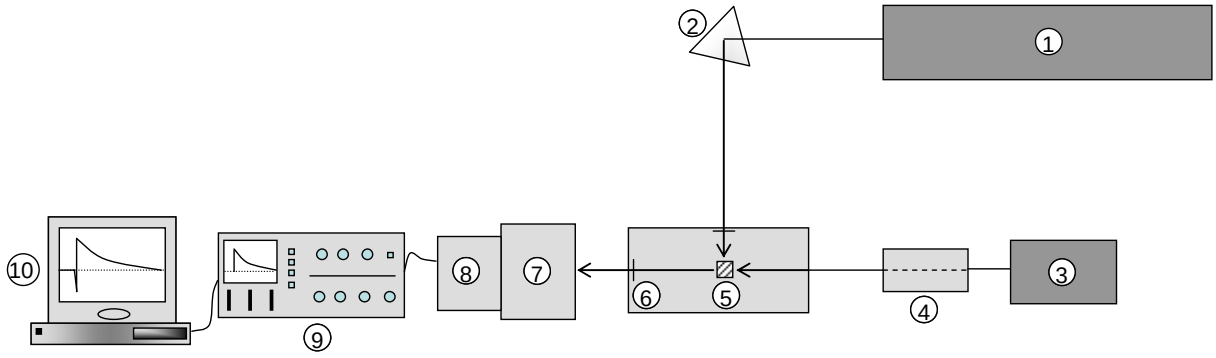
IV.1.1.e. Spectromètre laser nanoseconde

La cinétique rapide permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie. Cette technique consiste à perturber le système étudié par excitation lumineuse brève et intense et à suivre l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre ou vers un retour à l'état initial. Elle permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques dans l'échelle de temps de la réaction élémentaire.

L'éclair d'excitation doit être bref et intense pour peupler les états excités intervenant dans le mécanisme en concentration suffisante pour être détectés par absorption UV-visible.

Les études de cinétique rapide ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Applied Photophysics type LKS 60. Le laser est un Quanta Ray GCR 130-1 Nd:YAG de Spectra Physics. Les échantillons ont été excités à l'aide de la quatrième harmonique du laser à 266 nm. Les absorptions transitoires ont été mesurées avec un système de détection constitué d'une lampe Xénon (150 W) pulsée, permettant de lire les densités optiques immédiatement après l'excitation par le laser. La lumière d'analyse traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation. Le signal polychromatique passe ensuite dans un monochromateur pour aboutir à un signal monochromatique qui passe dans un photomultiplicateur (type R928). L'intensité du signal est mesurée par un oscilloscope qui transmet le spectre à un ordinateur.

Un module permet de gérer l'ouverture/fermeture des trappes permettant l'excitation par le laser et la lecture de l'absorption (voir Figure C-9).



① Laser ou (rayons α, β, γ, ions accélérées)
② Prisme
③ lampe Xénon
④ Pulseur
⑤ Echantillon dans une cuve fluorescence en quartz
⑥ Module à trappes d'entrée/sortie
⑦ Monochromateur
⑧ Photomultiplicateur
⑨ Oscilloscope
⑩ Système d'exploitation

Figure C-9 : Schéma de principe de l'appareillage de cinétique rapide.

Préalablement à toute analyse, les valeurs S_0 correspondant au 0% transmission (absorbance toutes trappes fermées), et S_{100} correspondant au 100% transmission (absorbance de l'échantillon sans excitation laser) sont enregistrées. Les variations de la transmission optique peuvent ainsi être converties en variation de l'absorbance ΔA_t à un instant t donné par : $\Delta A_t = \log [(S_{100}-S_0) / (S_t-S_0)]$ où S_t représente la valeur du signal à un instant t après excitation.

Si l'absorption est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps nous renseignent sur les variations de la concentration de cette espèce. Elles permettent en effet d'en définir les propriétés cinétiques. En modifiant la longueur d'onde, et en répétant l'expérience, on peut déterminer, point par point, le spectre d'absorption de l'espèce transitoire considérée ce qui permet d'en définir les propriétés spectroscopiques. Si l'absorption est due à plusieurs espèces, il faut rechercher sur l'ensemble du domaine spectral accessible des zones où l'absorption d'une espèce particulière est prépondérante. Ceci permet d'en déterminer les propriétés cinétiques comme la vitesse de formation ou de disparition.

IV.2. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

La disparition des réactifs et la formation des photoproduits organiques ont pu être évaluées quantitativement par chromatographie liquide haute performance HPLC en utilisant différents types d'appareils :

Une HPLC Waters équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 996), d'un passeur d'échantillon 717 et de deux pompes (type 510), l'ensemble est piloté par un ordinateur muni du logiciel Millennium.

Une HPLC Waters équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 990) et de deux pompes (type 515).

Une HPLC équipée d'un intégrateur Shimadzu, d'un détecteur d'absorption UV-visible Gilson (type 115) et d'une pompe Waters (type 515).

Une HPLC Hewlet Packard équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible HP (type 1050) et de deux pompes HP (type 1050), d'un passeur d'échantillon HP 1050 ; l'appareil est également équipé d'un dégazeur modèle dégasys DG-2410. L'acquisition et le traitement des données sont assurés par le logiciel Class VP

Une HPLC Spectra-physic équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible SP (type 8450), de quatre pompes SP (type P4000), d'un dégazeur modèle Spectra System de Type SCM400, d'un passeur d'échantillon SP (modèle AS3000) et d'un fluorimètre Shimadzu RP-530. L'acquisition et le traitement des données sont assurés par le logiciel Class VP

Les colonnes utilisées étaient à polarité de phase inverse, de granulométrie 5 µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm.

- Une colonne silice greffée C_8, Marchery-Nagel Nucleodur 100-5,
- Une colonne Zorbax SB silice greffée C_{18}.

Les séparations ont été effectuées en utilisant comme éluant, du méthanol ou de l'acétonitrile et l'eau acidifiée avec différents pourcentages d'acide formique afin de fixer le pH, avec des débits de 1 $mL.min^{-1}$.

La précision de la méthode est évaluée à ± 5% ; les injections ont été en général effectuées deux fois.

V. Méthodes de dosages

V.1. Calcul de l'intensité du flux photonique

$$\left[Fe^{3+}(C_2O_4)_3\right]^{3-} \xrightarrow{h\upsilon} \left[Fe^{2+}(C_2O_4)_2\right]^{2-} + C_2O_4^{\bullet -} \qquad (1)$$

$$\left[Fe^{3+}(C_2O_4)_3\right]^{3-} + C_2O_4^{\bullet -} \longrightarrow \left[Fe^{3+}(C_2O_4)_3\right]^{2-} + C_2O_4^{2-} \qquad (2)$$

$$\left[Fe^{3+}(C_2O_4)_3\right]^{2-} \longrightarrow \left[Fe^{2+}(C_2O_4)_2\right]^{2-} + 2\,CO_2 \qquad (3)$$

Pour le dosage de la quantité de fer(II) obtenue, nous avons utilisé une méthode basée sur la formation sélective d'un complexe entre le fer(II) et la 1,10-phénanthroline, complexe dont le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est connu et égal à $1{,}118 \times 10^4$ L.mol^{-1}.cm^{-1} [180].

Le principe de ce dosage est le suivant : après irradiation d'un volume v_1 d'une solution de ferrioxalate de potassium (0,006 mol.L^{-1}) pendant un temps t (exprimé en secondes), nous avons ajouté à un volume v_2 (2 mL) de cette solution irradiée 1 mL de tampon acétate et 0,5 mL de 1,10-phénanthroline à 0,1% en masse. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 5 mL (v_3). Après agitation, ce mélange est alors laissé à l'obscurité pendant une heure avant la lecture de sa densité optique à 510 nm dans une cellule de trajet optique ℓ.

Le nombre d'ions fer(II) formés durant la photolyse a été alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{6{,}023 \times 10^{20}\, v_1\, v_3\, DO_{510}}{\varepsilon_{510}\, v_2\, \ell}$$

Avec $DO_{510} = (DO_{solution} - DO_{blanc})_{510}$, la valeur de la densité optique du blanc à 510 nm est celle obtenue avec la même solution de ferrioxalate de potassium, mais non irradiée et préparée comme précédemment.

Ce nombre d'ions formés est proportionnel à la fraction de lumière absorbée par la solution durant ce temps t ; l'intensité émise par le système, en photons par seconde pour le volume v_1, est donc égale à :

$$I_0 = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{Fe^{2+}}\, t\,(1-10^{-DO})} \quad \text{en photons}\,.\,s^{-1}$$

$(1\text{-}10^{-DO})$ représente le pourcentage de photons absorbés par la solution à la longueur d'onde d'irradiation à t = 0.

Soit alors :

$$I_0 = \frac{6{,}023\times10^{20}\ v_1\ v_3\ DO_{510}}{\Phi_{Fe^{2+}}\ t\ (1-10^{-DO})\ \varepsilon_{510}\ v_2\ \ell} \quad \text{en photons.s}^{-1} \text{ pour } v_1\ mL$$

Ces flux photoniques ont été exprimés en photons.s^{-1}.cm^{-2}, car en faisceau parallèle, v_1 peut être assimilé à la longueur du trajet optique de la cellule $\ell_{irr.}$; ces flux ont été contrôlés tout au long de ce travail.

D'où alors :

$$I_0 = \frac{6{,}023\times10^{20}\ v_3\ \ell_{irr.}\ DO_{510}}{\Phi_{Fe^{2+}}\ t\ (1-10^{-DO})\ \varepsilon_{510}\ v_2\ \ell} \qquad \text{en photons.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}$$

Avec $\ell_{irr.}$ a longueur du trajet optique de la cellule irradiée.

V.2. Dosage du fer(II) en solution

La méthode utilisée pour calculer le flux photonique peut également permettre de calculer la concentration de Fer(II) présente en solution. La méthode de dosage est identique mais on utilise plusieurs concentrations de ferrioxalate de potassium pour réaliser une droite d'étalonnage permettant d'associer une D.O. à une concentration en Fe(II) (voir Figure C-10). On réalise deux courbes d'étalonnage, comme décrit en Figure C-10. Une est réalisée avec du ferrioxalate mis en solution, l'autre est réalisée avec du ferrioxalate incorporé à la kaolinite puis extrait par agitation pendant 30 min dans de l'eau suivi d'une centrifugation à 13500 tr/min pendant 15 min.

On remplace ensuite le ferrioxalate par la solution à analyser et on peut calculer sa concentration en Fer(II).

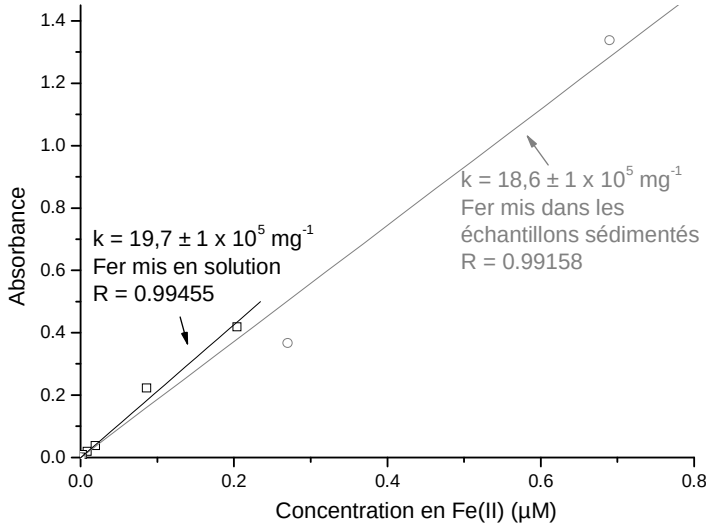


Figure C-10 : Droite d'étalonnage pour le dosage du Fe(II).

V.3. Dosage des radicaux hydroxyles par la Coumarine

La Coumarine est un composé peu fluorescent qui a l'avantage de réagir avec les radicaux hydroxyles [181, 182]. En solution aqueuse, la Coumarine va être transformée en 7-Hydroxy-coumarine, (7-HC) composé fluorescent tel que :

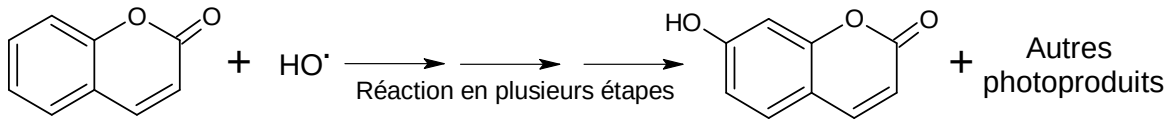


Figure C-11 : Réaction des radicaux $OH^{\bullet}$ sur la coumarine, [176].

La fluorescence sera ainsi proportionnelle au nombre de molécules de 7-hydroxy coumarine formées, lui-même proportionnel au nombre de radicaux $OH^{\bullet}$ pouvant réagir localement. En effet la fluorescence des autres isomères (3-hydroxy coumarine, 4-hydroxy coumarine,…) est négligeable devant celle de la 7- hydroxy coumarine [183]. cette technique permet de détecter des teneurs en radicaux hydroxyles de l'ordre 3 x 10^{-8} mol.dm^{-3} pour des concentrations en coumarine relativement basses (10^{-8} mol.dm^{-3}) [183].

Cette réaction va nous permettre de suivre par fluorescence l'apparition des radicaux $OH^{\bullet}$ dans les argiles. Deux types de conditions ont été testées : l'irradiation des argiles en suspension dans de l'eau Utrapure et les argiles en phase sèche.

Travaux en phase hétérogène :

Les solutions sont toutes réalisées avec 1 g/L d'argile (kaolinite, goethite, bentonite, montmorillonite, HDL) ou autre (TiO_2) et une concentration de Coumarine de 5 x 10^{-4} M. 50 mL de ces solutions sont irradiées :

- soit dans l'enceinte 365 nm décrite précédemment sous agitation (400 rpm).

- Soit à λ = 365 nm en monochromatique, sous agitation constante.

Les expériences nécessitant un dégazage de solution sont dégazées à l'azote tout au long de l'irradiation. Chaque prélèvement est réalisé et immédiatement filtré à 22 µm. La fluorescence du surnageant est alors dosée par spectro-fluorimétrie.

Travaux en phase sèche :

La coumarine peut être utilisée pour doser les radicaux hydroxyles dans des films de TiO_2 [184]. La 7-HC est ainsi notée comme stable dans le cas de film de TiO_2 sous irradiation UV.

Ainsi, nous avons adapté la méthode pour doser la production de coumarine par les argiles en phase sèche. La coumarine a été incorporée aux différentes argiles selon la méthode développée pour l'azinphos-méthyle (voir VI.1, p.220). Des lames de 23 µm d'épaisseur ont été préparées en mélangeant les argiles avec 10 mL de solution de Coumarine dans l'eau à C = 200mg/L. On arrive ici à une teneur en coumarine de 1,3 mg par mg de substrat.

Les lames sont ainsi irradiées en Suntest (765 W/m², 15°C) filtré à 345nm pour éviter une photodégradation directe de la coumarine trop importante. Les échantillons prélevés sont mélangés à 4 mL d'eau pendant 15 minutes afin d'extraire les composés. Ils sont ensuite immédiatement filtrés sur filtres 22 µm pour se débarrasser des solides en suspension. La fluorescence du surnageant est alors dosée par spectro-fluorimétrie.

VI. Protocole d'irradiation du pesticide dans les solides

VI.1. Protocoles utilisés pour les argiles

Détermination de l'épaisseur des échantillons sédimentés

On peut réaliser des couches d'argiles d'une épaisseur donnée en connaissant sa masse volumique et en déposant l'argile humide sur une lame de verre dans un moule dont on connaît exactement la superficie (dans notre cas S= 3,6 cm²). On peut ainsi calculer l'épaisseur d'argile selon :

$$E = \frac{m}{\rho \times S} \times 10^4$$

Avec E, l'épaisseur d'argile en µm, ρ la masse volumique en g.cm^{-3}, S la superficie du moule en cm² et m la masse d'argile mise en solution en g.

Préparation des échantillons

Ainsi on mettra une masse d'argile différente en fonction de la masse volumique de l'argile et de l'épaisseur souhaitée. Les différentes masses volumiques et les proportions des différents composants utilisés pour obtenir des épaisseurs de 23 µm de chaque argile sont recensées dans le tableau ci-dessous :

Argile	**Kaolinite**	**Bentonite**	**Goethite**
ρ_{Argile}, g/cm^3	1,8	2,4	3
masse, mg	*150*	*200*	*250*
V(AZM C=200mg/L), mL	*1*	*1,3*	*1,62*
V eau, mL	*9*	*8,.7*	*8,38*
Rapport m_{Azm}/m_{Argile}	1,33 x 10^{-3}	1,30 x 10^{-3}	1,30 x 10^{-3}
Epaisseur, µm	23,1	23,1	23,1

Tableau C-2 : Paramètres expérimentaux pour obtenir des lames de 23µm de kaolinite, bentonite et goethite.

On mélange tout d'abord l'argile et l'eau pendant environ 1h de façon à équilibrer l'argile. On ajoute ensuite une solution concentrée d'AZM dans le méthanol (200mg/L) à une certaine concentration permettant de garder un rapport masse d'AZM sur masse d'argile identique pour les différentes argiles. La solution est mise à agiter 2 à 3 heures afin d'obtenir une solution bien homogène en argile et en AZM. On en prélève ensuite un certain volume (de 0,5 à 1 mL), selon l'épaisseur de la lame souhaitée, que l'on place sur une lame de verre ou de quartz dans un moule en téflon (comme indiqué en Figure C-12).

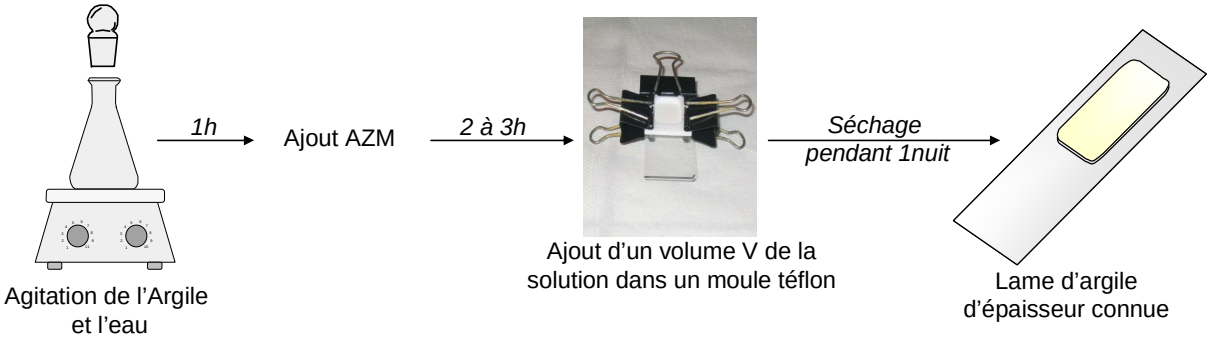


Figure C-12 : Protocole utilisé pour obtenir les couches homogènes d'argile.



On peut ajouter dès le départ d'autres composés comme le fer sous forme ($Fe(Cl_2O_4)_3$) ou les acides humiques. Dans le cas des acides humiques des problèmes d'interaction acides humiques-argile ont été observés. En effet, les acides humiques Aldrich se regroupent au centre de la lame en un amas compact au cours du séchage (voir photographie ci-contre). Les acides humiques Fluka ont alors été utilisés, ils se mélangent mieux à la kaolinite sans toutefois permettre une homogénéisation parfaite.

<u>Irradiation et extraction</u>

Les lames ainsi préparées sont irradiées en Suntest à 765 W/m². L'irradiation est menée généralement à 15°C sauf indication contraire. On prélève une lame pour chaque point de mesure. L'AZM contenu dans la lame prélevée est extrait par agitation dans 2 mL de Méthanol pendant 15 min. La solution est ensuite centrifugée pendant 10 min à 13500 $tr.min^{-1}$ et est injectée en HPLC.

La Figure C-13 représente la quantité d'AZM théorique que l'on devrait extraire des lames en comparaison avec la quantité extraite. On récupère ainsi 84% de l'azinphos-méthyle mis dans les lames.

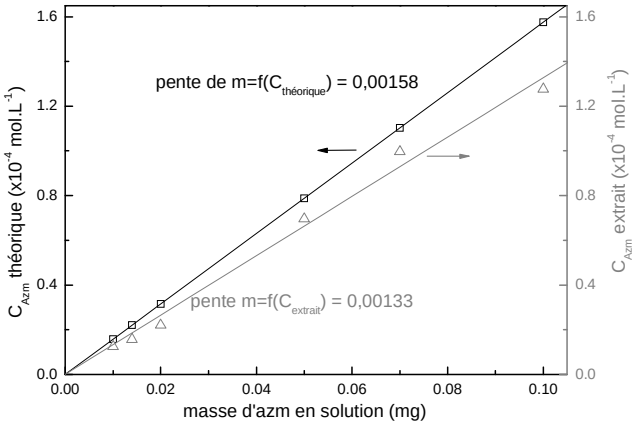


Figure C-13 : Ecart entre les concentrations d'AZM théoriques mises dans les lames et les concentrations extraites.

Dans le cas des irradiations de substrats humides, les échantillons sont humidifiés par de l'eau déposée à l'aide d'une pipette pasteur. Cette manipulation est réalisée toutes les 30 min pour palier à l'évaporation de l'eau au cours de l'irradiation.

Pour les expériences en LC/MS, 7 lames sont extraites dans 2 mL de méthanol pendant 15 min, centrifugées puis mises à évaporer sous une hotte à flux laminaire. Une fois le méthanol évaporé, on ajoute 1,5 mL d'eau ultra pure. On s'assure que les photoproduits ne changent pas par comparaison des produits en solution par HPLC.

VI.2. Protocoles utilisés pour les sols

Préparation des échantillons

Les échantillons de sols sont préparés en mélangeant 2,5 g de sol à 30,6 mL d'eau et à 3,4 mL de solution d'azinphos-méthyle dans le méthanol à 1 g/L. Ceci permet de rester avec un rapport massique pesticide / substrat d'environ 1,3 x 10^{-3}. Les sols utilisés sont : un sol de référence INRA et un sol naturel S_1 (Lezay, 86).

Oxydation de la matière organique

Pour oxyder la matière organique, nous avons traité le sol naturel S_1 avec du H_2O_2 [162]. Le sol est mis en contact pendant 3 jours avec de l'eau oxygénée jusqu'à arrêt du dégagement de CO_2. Il a ensuite été lavé avec du $CaCl_2$ une nuit durant. Il a enfin été successivement, lavé 3 fois à l'eau, puis centrifugé et séché à l'étuve à 50°C pour se débarrasser de l'eau résiduelle.

Irradiation et extraction

Les sols ne peuvent être étudiés en fines couches du fait de leur granulométrie diverse et de leurs faibles propriétés de cohésion. Leur irradiation se fait donc dans un bécher sous agitation constante. La température est maintenue à l'aide d'un circuit de refroidissement à 15-18°C. L'irradiation se fait de manière verticale grâce à une lampe Xénon 1000 W et un miroir semi réfléchissant laissant passer les longueurs d'onde inférieure à environ 400 nm.

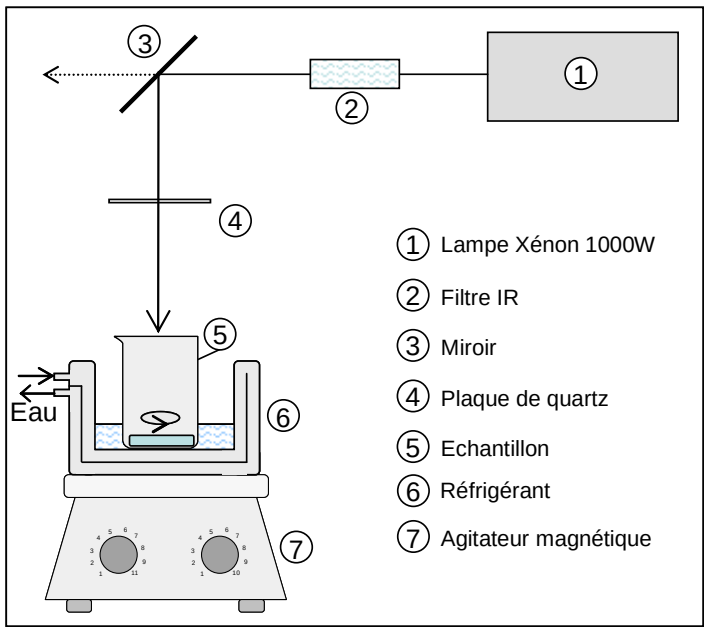


Figure C-14 : Schéma de l'irradiation des sols sous Xénon 1000 W.

Les prélèvements se font à l'aide d'une spatule et sont ensuite pesés de façon à avoir toujours exactement 50mg de sol lors de l'extraction. L'extraction se fait par agitation de l'échantillon dans 2mL de Méthanol pendant 15 min suivie d'une centrifugation à 13500 $tr.min^{-1}$ pour éliminer le sol. Les dosages se font ensuite par HPLC.

VI.3. Dosage de l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase

VI.3.1. Dosage de l'activité de l'enzyme acétylcholinestérase

L'activité enzymatique des enzymes en solution est généralement exprimée en unités internationales (UI), 1 UI étant définie comme la quantité d'enzyme qui catalyse la transformation d'une micromole de substrat par minute (µmole/min). L'activité de l'acétylcholinestérase est déterminée par mesure de l'évolution de la densité optique.

La mesure de la vitesse initiale (V_i) de la réaction est déterminée en calculant la pente de la partie linéaire de la cinétique (A=f(temps)), exprimée en unité d'absorbance par minute (voir Figure C-15).

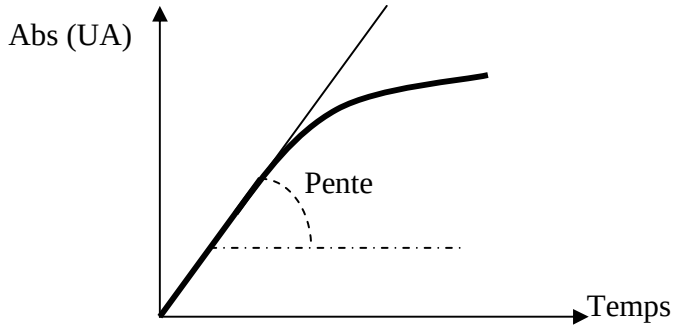
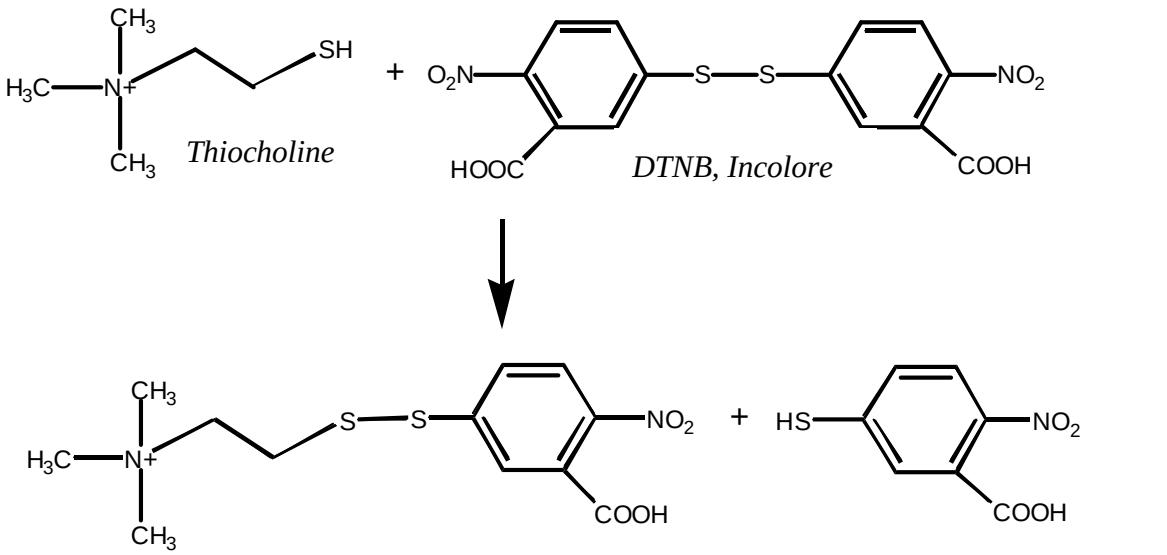


Figure C-15 : Représentation d'une cinétique enzymatique, $v_i = \Delta UA/\Delta t$.

La détermination de l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase est basée sur la méthode d'Ellman. Cette méthode consiste à fournir à l'enzyme un substrat : l'acétylthiocholine dont l'hydrolyse libère de la thiocholine et de l'acide acétique :

$$\underset{\textit{Acétylthiocholine}}{(CH_3)_3N^+CH_2CH_2SCH_2CH_3} + H_2O \xrightarrow{\textbf{\textit{AChE}}} \underset{\textit{Thiocholine}}{(CH_3)_3N^+CH_2CH_2SH} + CH_3COOH$$

La Thiocholine réagit alors avec le DTNB (acide 5,5'-DiThiobis(2-NitroBenzoique) pour donner un composé jaune qui absorbe à λ_{max} = 412 nm (ε = 1,36 x 10^4 $M^{-1}cm^{-1}$) :



Acide 4-mercapto,2-nitrobenzoïque (Jaune, dosé à 412 nm)

Le protocole de la mesure est présenté dans le Tableau C-3 : la réaction est initiée par l'ajout du substrat dans la cuve de mesure. La cinétique de la réaction est ensuite suivie à 412 nm (immédiatement après l'addition du substrat et homogénéisation) pendant 1 minute. Tous les réactifs sont conservés à 30°C pendant toute la durée des analyses.

Réactifs	Blanc (µl)	Essai (µl)
Tampon phosphate 0.1M, pH=7	300	290
Solution BSA g/L dans phosphate 0.1M, pH=7	200	200
DTNB 1 mg/ml	300	300
Eau distillée	100	100
ATChI (substrat) 10mM	100	100
AChE (enzyme)	-	10

Tableau C-3 : Protocole de mesure de l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase.

VI.3.2. Détermination des constantes d'inhibition

Les mesures des constantes d'inhibition k_i des insecticides étudiés sont basées sur des mesures spectrophotométriques de l'activité enzymatique avant et après incubation de l'enzyme dans différentes concentrations d'inhibiteur avec différents temps d'incubation, en utilisant le même principe que pour la détermination de l'activité enzymatique. Pour cela, on introduit dans bain thermostaté à 30°C un microtube contenant 800 µl de tampon phosphate 0,1 M, pH 7 et 100 µl de solution d'insecticide. A t = 0, 100 µl de solution enzymatique sont ajoutés, l'activité enzymatique est mesurée immédiatement. L'activité résiduelle est mesurée à chaque prélèvement en faisant le rapport entre l'activité au temps t et l'activité à t=0. La représentation du Log de l'activité résiduelle (exprimée en pourcentage) en fonction du temps de pré-incubation permet d'obtenir une droite dont la pente correspond au k_{obs}, (exprimé en min^{-1}). La représentation de l'inverse de k_{obs} en fonction de l'inverse de la concentration d'inhibiteur donne une droite dont de la pente correspond à l'inverse de la constante d'inhibition k_i ($M^{-1}.min^{-1}$) ((a) et (b)).

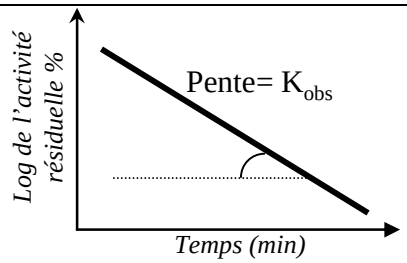


Figure C-16 : (a).

La représentation du Log de l'activité résiduelle en fonction du temps de pré-incubation permet d'obtenir une droite dont la pente correspond au k_{obs}.

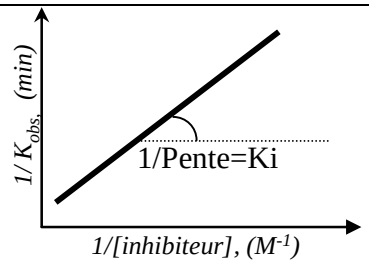


Figure C-16 : (b).

La représentation de l'inverse de k_{obs} en fonction de l'inverse de la concentration d'inhibiteur donne une droite dont de la pente correspond à l'inverse de la constante d'inhibition k_i.

Dans notre cas, la concentration en inhibiteur varie avec le temps d'irradiation de la solution de pesticide. Cette donnée sera plus amplement discutée dans le texte.

ANNEXES

ANNEXE 1 : DONNÉE D'IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS ISSUS DE L'AZM. 229

ANNEXE 2 : DÉMONSTRATION DE LA RELATION DE STERN-VOLMER UTILISÉE 230

ANNEXE 3 : DONNÉE SUR LES PHOTOPRODUITS ISSUS DU CYA. 232

ANNEXE 4 : DONNÉE D'IDENTIFICATION DES PRODUITS ISSUS DE LA PHOTOSENSIBILISATION DU CYA PAR L' HQ..... 233

ANNEXE 5 : DONNÉES D'IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS DE L'AZM SE FORMANT SUR ARGILES..... 234

ANNEXE 1 : DONNEE D'IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS ISSUS DE L'AZM.

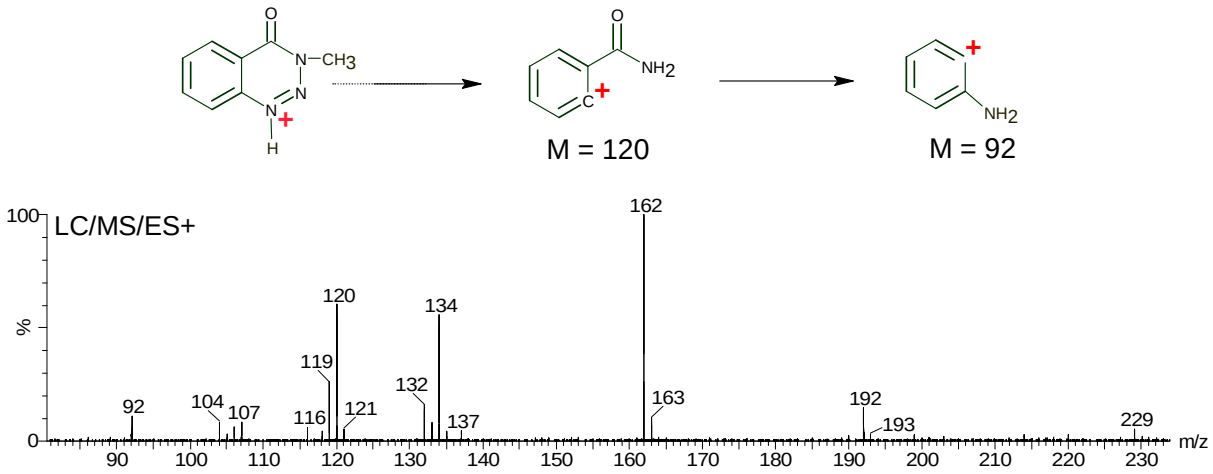


Figure 0-1 : Spectre de masse et fragmentation du méthyle BZT.

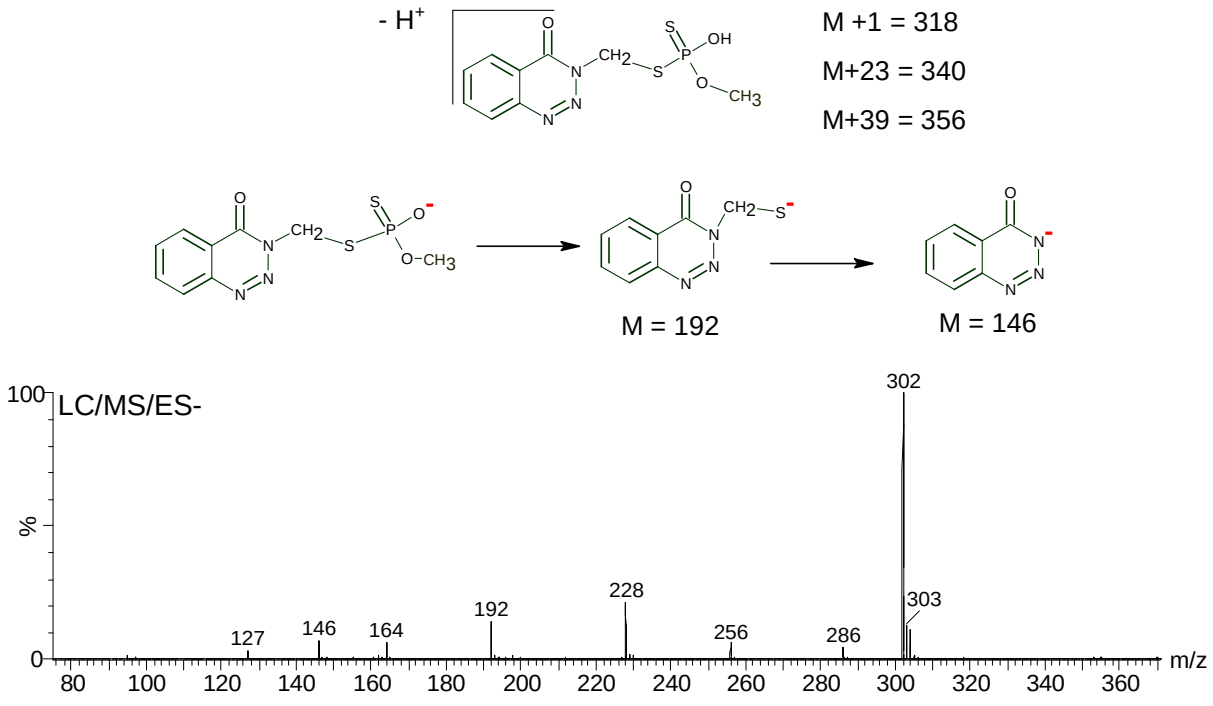
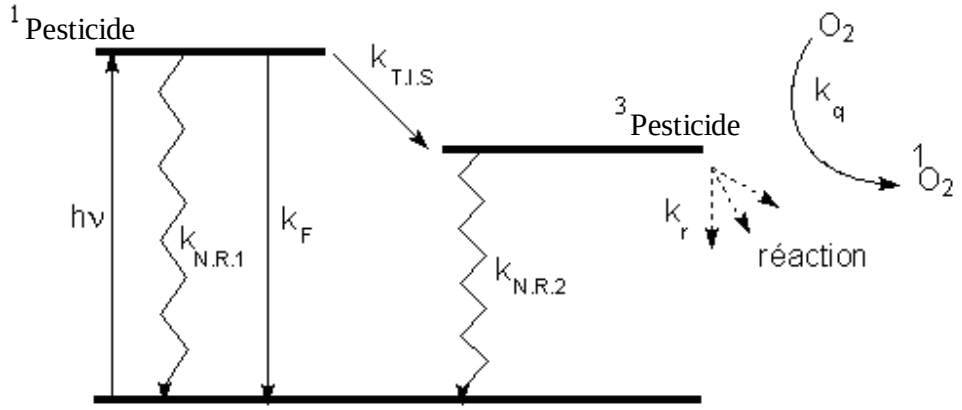


Figure 0-2 : Spectre de masse et fragmentation du déméthyle AZM.

ANNEXE 2 : DEMONSTRATION DE LA RELATION DE STERN-VOLMER UTILISEE

Pour établir cette relation, on suppose l'état excité triplet comme le seul état excité mis en jeu lors de la phototransformation du pesticide. Dans ce cas, complètement hypothétique, nous pourrions établir le schéma réactionnel suivant :



Où

[1]Pesticide : état excité singulet du pesticide,

[3]Pesticide : état excité triplet du pesticide,

k_i : constantes de vitesse des différents processus (F : fluorescence ; T.I.S. : processus de conversion inter-système ; N.R.1 et N.R.2 : processus de transition non radiatives ; r : transformation ou réaction ; q : processus d'inhibition par l'oxygène conduisant à la formation de l'oxygène singulet $^1O_2$)

Le rendement quantique de disparition de la molécule peut être exprimé en fonction des différentes constantes de vitesse :

- *En absence d'oxygène* : $\Phi o = \frac{k_r}{k_{N.R.2} + kr} \quad \frac{k_{T.I.S}}{k_{N.R.1} + k_F + k_{T.I.S}}$

- *En présence d'oxygène* : $\Phi = \frac{k_r}{k_{N.R.2} + kr + k_q [O_2]} \quad \frac{k_{T.I.S}}{k_{N.R.1} + k_F + k_{T.I.S}}$

Sachant que la durée de vie de l'état excité triplet en absence d'oxygène est donnée par la forme $\tau = \frac{1}{k_{N.R.2}+k_r}$, la relation de Stern-Volmer $\Phi_o/\Phi = 1 + k_q \tau [O_2]$ peut être ainsi déduite.

Le tracé Φ_o/Φ en fonction de la concentration en oxygène est alors linéaire. Il est schématisé sur la figure ci-dessous.

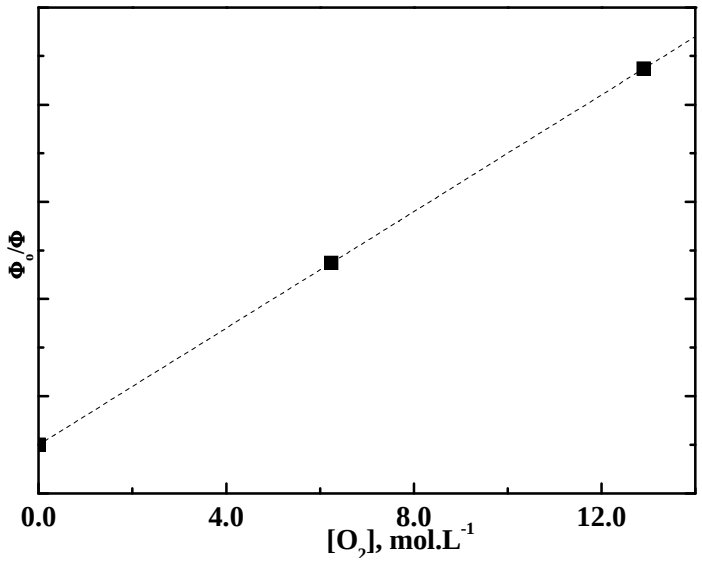


Figure 0-3 : Exemple de tracé de Stern-Volmer, $\Phi_o/\Phi = f([O_2])$.

Connaissant la durée de vie de l'état excité triplet en absence d'oxygène, la constante de vitesse du processus d'inhibition par l'oxygène peut être calculée par la relation de Stern-Volmer. Cette valeur peu alors être comparer à celle déterminée directement par photolyse laser. Ce qui permettra de déterminer si l'état excité triplet est la seule espèce transitoire mise en jeu dans la photolyse du pesticide.

ANNEXE 3 : DONNEE SUR LES PHOTOPRODUITS ISSUS DU CYA.

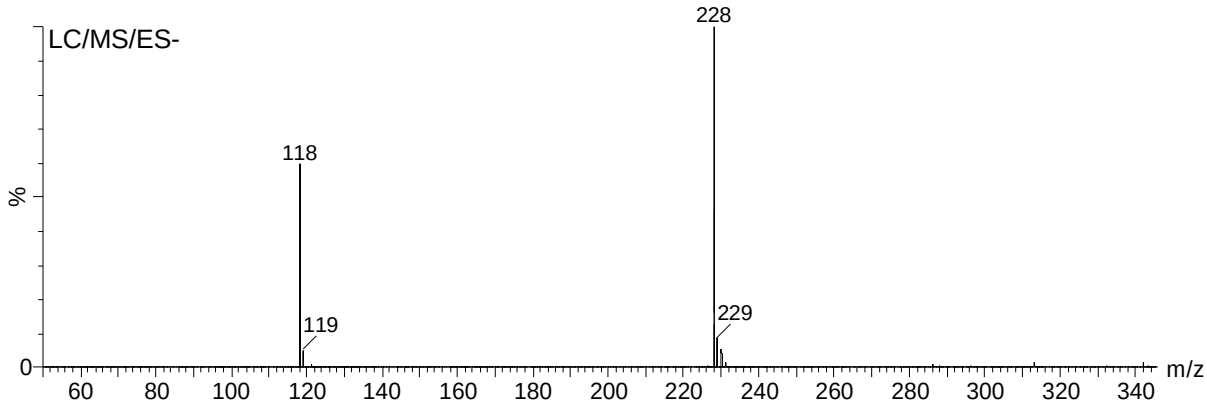
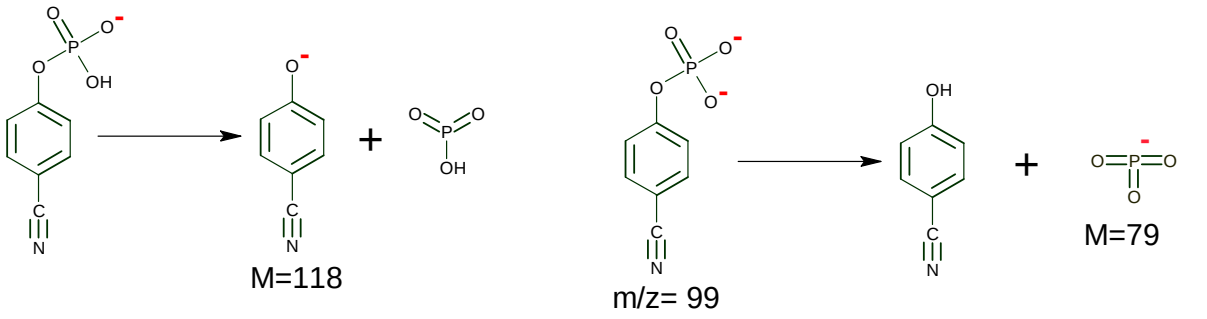


Figure 0-4 : Spectre de masse du produit de masse [M-H$^+$] = 228.



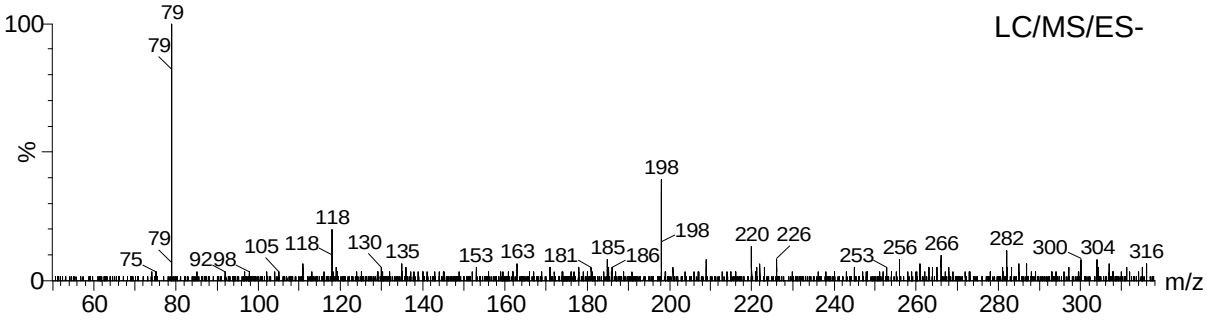


Figure 0-5 : Spectre de masse et fragmentation du produit de [M-H$^+$] = 199.

ANNEXE 4 : DONNEE D'IDENTIFICATION DES PRODUITS ISSUS DE LA PHOTOSENSIBILISATION DU CYA PAR L' HQ.

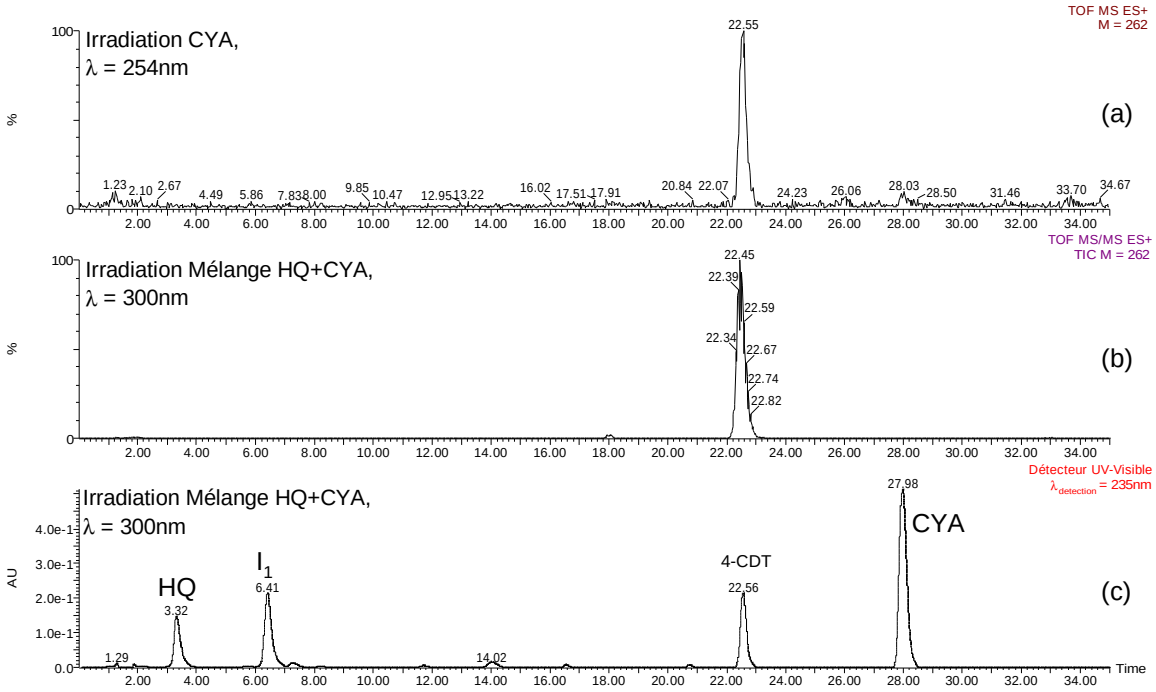


Figure 0-6 : (a) Chromatogramme LC/ES+ en détection spécifique des masses 262 g.mol^{-1} d'une solution de CYA irradiée 50min (C_0 = 3,3x10^{-5} mol L^{-1}, pH = 5,7), $\lambda_{excitation}$ = 254nm. (b) et (c) respectivement le chromatogramme MS/ES+ en détection spécifique des masses 262 g.mol^{-1}+ et HPLC classique d'une solution d'HQ (9x10^{-4} mol.L^{-1}) et de CYA ([6,2x10^{-4} mol.L^{-1}) irradiée 60min à λ=300nm.

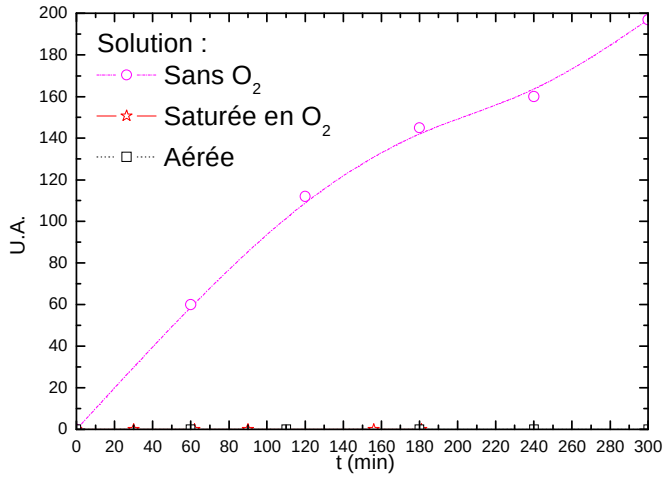


Figure 0-7 : Effet de l'oxygène sur la formation du 4 CDT. Irradiation d'une solution de CYA (C=1,2x10^{-4} mol.L^{-1}, pH=5,3) à 310nm.

ANNEXE 5 : DONNEES D'IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS DE L'AZM SE FORMANT SUR ARGILES

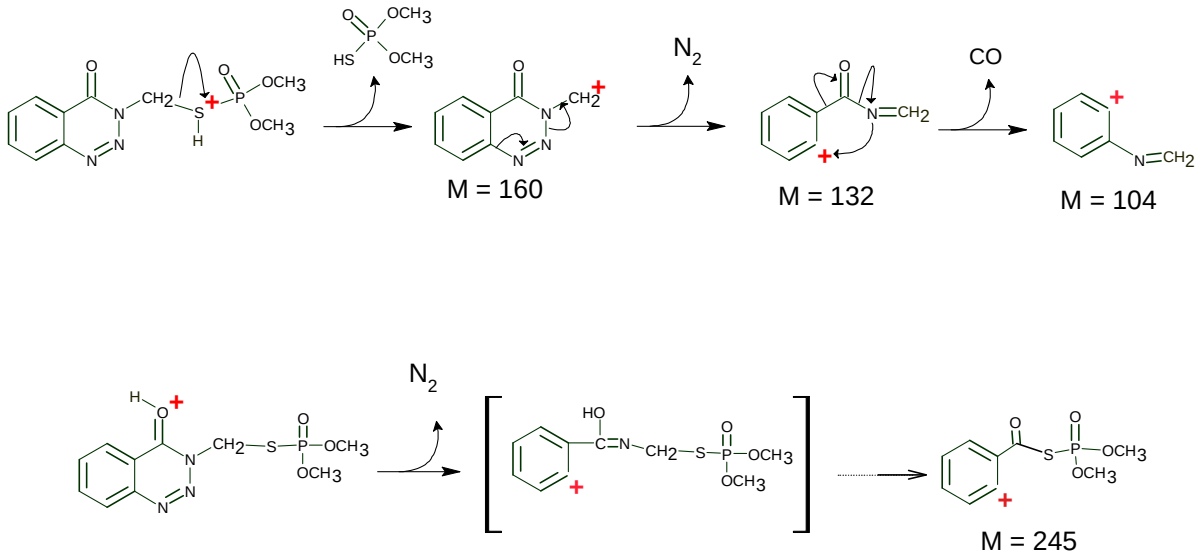


Figure 0-8 : Fragmentation de l'azinphos-méthyle oxon en LC/MS mode ES+.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zepp R. G. and Cline D. M., 1977. *Rates of direct photolysis in aquatic environment.* Environmental Science and Technology. **11**(4): p. 359-366.

2. Suppan P., 1994. *Chemistry and light.* Royal Society of Chemistry. p. 11-26.

3. Floesser-Mueller H. and Swack W., 2001. *Photochemistry of organophophorus insecticides.* Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. **172**: p. 129-228.

4. Lemaire J., 1972. *Une introduction élementaire à la photochimie.* in Eléments de Photochimie Avancée, P Courtot, Herman.

5. Kasha M., 1950. *Characterization of electronic transitions in complex molecules.* Discussion of Faraday Society. **9**: p. 14.

6. Larson R. A. and Berenbaum M. R., 1988. *Environmental phototoxicity.* Environmental Science and Technology. **22**(4): p. 354-360.

7. McGlynn S.P., Azumi T., and Kinoshita., 1969. *The triplet state.* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

8. Wayne R.P., 1970. *Photochemistry.* Butterworths, London.

9. Ramade F., 2002. *Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement, 2ème edition.* Edition Dunod.

10. Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP), *http://www.uipp.org/.*

11. Mansour S.A., 2004. *Pesticides exposure - Egyptian scene.* Toxicology. **198**: p. 91-115.

12. Food and Agriculture Organisation (FAO), 1991. *World ressources 1992-1993.* In World Resources Institute (WRI). **12**: p. 179.

13. Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP), *http://www.observatoire-pesticides.fr/.*

14. Moses M., Johnson E.S., Anger W.K., Buse V.W., Horstman S.W., Jackson R.J., Lewis R.G., Maddy K.T., McConnel R., Meggs W.T., and Zahm S.H., 1993. *Environmental equity and pesticide exposure.* Toxicol. Ind. Health. **9**(5): p. 913-959.

15. Dubus I. G., Hollis J. M., and Brown C. D., 2000. *Pesticides in rainfall in Europe.* Environmental pollution. **110**(2): p. 331-344.

16. Blanchoud H., Garban B., Ollivon D., and Chevreuil M., 2002. *Herbicides and nitrogen in precipitation: progression from west to east and contribution to the Marne river (France).* Chemosphere. **47**(9): p. 1025-1031.

17. Glotfelty D. E., Majewski M. S., and Seiber J. N., 1990. *Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogs in a foggy atmosphere.* Environmental Science and Technology. **24**(3): p. 353-357.

18. Louchart X., Voltz M., Andrieux P., and Moussa R., 2001. *Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean Vineyard Area.* Journal of Environmental Quality. **30**(3): p. 982-991.

19. Schulz R., 2001. *Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event.* Water Research. **35**(8): p. 1869-1876.

20. Schimmel S. C., Garnas R. L., Patrick J. M. Jr., and Moore J. C., 1983. *Acute toxicity, bioconcentration, and persistence of AC 222,705, benthiocarb, chlorpyrifos, fenvalerate, methyl parathion, and permethrin in the estuarine environment.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **31**(1): p. 104-113.

21. Foreman W.T., Majewski M.S., Goolsby D.A., Wiebe F.W., and Coupe R.H., 2000. *Pesticides in the atmosphere of the Mississipi River Valley, Part II - air.* The Science of the total Environment. **248**: p. 213-226.

22. Majewski M.S., Foreman W.T., and Goolsby D.A., 2000. *Pesticides in the atmosphere of the Mississipi River Valley, Part I - rain.* The Science of the total Environment. **248**: p. 201-212.

23. Bossan D., Wortham H., and Masclet P., 1995. *Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols I. Photodegradation in simulated atmosphere.* Chemosphere. **30**(1): p. 21-29.

24. Bossi R., Vejrup K. V., Mogensenb B. B., and Asman W. A. H., 2002. *Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.* Journal of Chromatography A. **957**(1): p. 27-36.

25. Loewy M., Kirs V., Carvajal G., Venturino A., and Pechen de D'Angelo A. M., 1999. *Groundwater contanmination by azinphos-methyl in the Northwern Patagonic Region (Argentina).* The Science of the total Environment. **225**: p. 211-218.

26. Leterme B., Vanclooster M., Rounsevell M., and Bogaert P., 2006. *Discriminating between point and non-point sources of atrazine contamination of a sandy aquifer.* Science of The Total Environment. **362**(1-3): p. 124-142.

27. Johnson A. C., Besien T. J., Bhardwaj C. L., Dixon A., Gooddy D. C., Haria A. H., and White C., 2001. *Penetration of herbicides to groundwater in an unconfined chalk aquifer following normal soil applications.* Journal of Contaminant Hydrology. **53**(1-2): p. 101-117.

28. Worrall F., Besien T., and Kolpin D. W., 2002. *Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties.* The Science of The Total Environment. **299**(1-3): p. 131-143.

29. Lekkas T., Kolokythas G., Nikolaou A., Kostopoulou M., Kotrikla A., Gatidou G., Thomaidis N. S., Golfinopoulos S., Makri C., Babos D., Vagi M., Stasinakis A., Petsas A., and Lekkas D. F., 2004. *Evaluation of the pollution of the surface waters of Greece from the priority compounds of list II, 76/464/EEC directive, and other toxic compounds.* Environment international. **30**(8): p. 995-1007.

30. IFEN, 2004. *http://www.ifen.fr/.*

31. Simonich S.L. and Hites R.A., 1995. *Global distribution of persistent organochlorine compounds.* Science. **269**(5232): p. 1851-4.

32. Burrows H. D., Canle L M., Santaballa J. A., and Steenken S., 2002. *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides.* Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. **67**(2): p. 71-108.

33. Rosen J. D., 1972. *Photochemistry of several pesticides.* Environ. Toxicol. Pestic.: p. 435-447.

34. Plimmer J. R., 1972. *Photochemistry of organochlorine insecticides.* Pestic. Chem., Proc. Int. Congr. Pestic. Chem., 2nd. **1**: p. 413-432.

35. Crosby D. G., 1972. *Photodecomposition of pesticides in water.* Advances in Chemistry Series. **111**(Fate of Org. Pestic in the Aquatic Environ.): p. 173-188.

36. Meallier P., 1999. *Phototransformation of pesticides in aqueous solution.* In Environmental Photo-Chemistry, Pierre Boule, Springer. p. 241-261.

37. Sigg L., Behra P., and Stumm W., 2000. *Chimie des milieux aquatiques, 3ème Edition.* Edition Dunod. p. 8.

38. Pehkonen S.O. and Zhang Q., 2002. *The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters : A critical review.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology. **32**(1): p. 17-72.

39. Wandiga S. O., Jumba I. O., Mutaaga W. G., and Lalah J. O., 2003. *The distribution, metabolism and toxicity of 14C-DDT in model aquarium tanks with fish and sediment simulating a tropical marine environment.* Toxicological and Environmental Chemistry. **85**(4-6): p. 253-268.

40. Allen M. J., Moore S. L., Weisberg S. B., Groce A. K., and Leecaster M. K., 2002. *Comparability of bioaccumulation within the sanddab guild in coastal southern California.* Marine Pollution Bulletin. **44**(6): p. 452-458.

41. 63, E.H.C., 1986. *Organophosphorus insecticides : A general introduction.* Publication of the World Health Organization.

42. Marques P.R.B.O, Nunes G.S., Dos Santos T.C.R., and Marty J.L., 2004. *Comparative investigation between acetylcholinesterase obtained from commercial sources and genetically modified Drosophila melanogaster, Application in amperometric biosensors for methamidophos pesticide detection.* Biosensor and Bioelectronics. **20**: p. 825-832.

43. Rozengart E.V., 2002. *The relationship between the anticholinesterase effect of organophosphorous inhibitors and the extent of shielding (accessibility) of the phosphorus atom.* biochemistry, biophysics, and molecular biology. **389**: p. 130-133.

44. Fukuto T.R., 1971. *Relationship between the structure of the organophosphorus coupounds and their activity as acetylcholinesterase inhibitors.* Bulletin of World Health Organisation. **44**: p. 31-44.

45. Bocquené G., Bellanger C., Cadiou Y., and Galgani F., 1994. *Joint action of combinations of pollutants on the acetylcholinesterase activity of several marine species.* Ecotoxicology. **4**: p. 266-279.

46. Legierse K. C. H. M., Verhaar H. J. M., Vaes W. H. J., De Bruijn J. H. M., and Hermens J. L. M., 1999. *Analysis of the Time-Dependent Acute Aquatic Toxicity of Organophosphorus Pesticides: The Critical Target Occupation Model.* Environmental Science and Technology. **33**(6): p. 917-925.

47. Brown M.A. and Brix K.A., 1998. *Review of health consequences from High-, intermediate- and low level exposure to organophosphorus nerve agents.* Journal of Applied Toxicology. **18**: p. 393-408.

48. Johnson M. K. and Lotti M., 1980. *Delayed neurotoxicity caused by chronic feeding of organophosphates requires a high-point of inhibition of neurotoxic esterase.* Toxicology letters. **5**(1): p. 99-102.

49. Aluigi M. G., Angelini C., Falugi C., Fossa R., Genever P., Gallus L., Layer P. G., Prestipino G., Rakonczay Z., Sgro M., Thielecke H., and Trombino S., 2005. *Interaction between organophosphate compounds and cholinergic functions during development.* Chemico-Biological Interactions. **157-158**: p. 305-316.

50. Singh B. K. and Walker A., 2006. *Microbial degradation of organophosphorus compounds.* FEMS Microbiology Reviews. **30**(3): p. 428-471.

51. Engelhardt G., Ziegler W., Wallnoefer P. R., Oehlmann L., and Wagner K., 1981. *Degradation of azinphos-methyl by Pseudomonas fluorescens DSM 1976.* FEMS Microbiology Letters. **11**(2-3): p. 165-169.

52. Karpouzas D. G, Fotopoulou A., Menkissoglu-Spiroudi U., and Singh B. K., 2005. *Non-specific biodegradation of the organophosphorus pesticides, cadusafos and ethoprophos, by two bacterial isolates.* FEMS Microbiology Ecology. **53**(3): p. 369-378.

53. Ohshiro K., Kakuta T., Sakai T., Hirota H., T. Hoshino, and Uchiyama T., 1996. *Biodegradation of organophosphorus insecticides by bacteria isolated from turf green soil.* Journal of Fermentation and Bioengineering. **82**(3): p. 299-305.

54. Lartiges S.B. and Garrigues P.P., 1995. *Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various envronmental conditions.* Environmental Science and Technology. **29**: p. 1246-1254.

55. Kralj M.B., Franko M., and Trebše P., 2007. *Photodegradation of organophosphorus insecticides - Investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay.* Chemosphere. **67**: p. 99-107.

56. Mikami N., Ohikawa H., and Miyamoto J., 1976. *Photodecomposition of surecide (O-Ethyl O4-Cyanophnyl Phenylphosphonothioate) and cyanox (OO-Dimethyl O-4-Cyanophenyl Phosphorodithioate).* Journal of Pesticide Science. **1**: p. 273-281.

57. Katagi T., 1993. *Photochemistry of organophorus butamiphos.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **41**: p. 496-501.

58. Zamy C., Mazellier P., and Legube B., 2004. *Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqeous solutions.* Water Research. **38**: p. 2305-2314.

59. Eto M. 1974. *Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry*, ed. E.C. press.

60. Wan H. B., Wong M. K., and Mok C. Y., 1994. *Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqeous solution.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **42**: p. 2625-2630.

61. The Pesticide Manual, 2005. *13e édition,*. Ed. BCPC Publication.

62. Shiroma G.A., 1995. *Air Resources board monitoring of Azinphos-methyl.* Air resources board, state of California.

63. Athanasopoulos P. E. and Pappas C., 2000. *Effects of fruit acidity and storage conditions on the rate of degradation of azinphos methyl on apples and lemons.* Food Chemistry. **69**(1): p. 69-72.

64. Knuth M. L., Heinis L. J., and Anderson L. E., 2000. *Persistence and Distribution of Azinphos-methyl Following Application to Littoral Enclosure Mesocosms.* Ecotoxicology and Environmental Safety. **47**(2): p. 167-177.

65. Schulz R., Hahn C., Bennett E. R., Dabrowski J. M., Thiere G., and Peall S. K. C., 2003. *Fate and Effects of Azinphos-Methyl in a Flow-Through Wetland in South Africa.* Environmental Science and Technology. **37**(10): p. 2139-2144.

66. Kristoff G., Guerrero Noemi V., Pechen de D'Angelo A. M., and Cochon A. C., 2006. *Inhibition of cholinesterase activity by azinphos-methyl in two freshwater invertebrates: Biomphalaria glabrata and Lumbriculus variegatus.* Toxicology. **222**(3): p. 185-194.

67. Gill H., Wilson L.K., Cheng K.M., Trudeau S., and Ellott J.E., 2000. *Effect of azinphos-méthyl on American robins breedings in fruit orchads.* Bulletin of Environmental and Contamination Toxicology. **65**: p. 756-763.

68. Liang T. T. and Lichtenstein E. P., 1972. *Effect of light, temperature, and pH on the degradation of azinphosmethyl.* Journal of Economic Entomology. **65**(2): p. 315-321.

69. Bertoni G., Liberti A., Agostinone C. B., D'Antonio M., Pettinari L., and Leoni V., 1986. *Identification by gas chromatography-mass spectrometry of the products obtained from thermal decomposition of azinphosmethyl (guthion).* Annali di Chimica. **76**(1-2): p. 19-28.

70. Athanasopoulos P. E., Kyriakidis N. V., and Stavropoulos P., 2004. *A study on the environmental degradation of pesticides azinphos methyl and parathion methyl.* J. Environ. Sci. Health B. **39**(2): p. 297-309.

71. Engelhardt G., Oehlmann L., Wagner K., Wallnoefer P. R., and Wiedemann M., 1984. *Degradation of the insecticide azinphos-methyl in soil and by isolated soil bacteria.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **32**(1): p. 102-108.

72. Lin S.N., Chen C. Y., Murphy S. D., and Caprioli R. M., 1980. *Quantitative high-performance liquid chromatography and mass spectrometry for the analysis of the in vitro metabolism of the insecticide azinphos-methyl (Guthion) by rat liver homogenates.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **28**(1): p. 85-88.

73. Flocco C. G., Carranza M. P., Carvajal L. G., Loewy R. M., Pechen de D'Angelo A. M., and Giulietti A. M., 2004. *Removal of azinphos methyl by alfalfa plants (Medicago sativa L.) in a soil-free system.* Science of The Total Environment. **327**(1-3): p. 31-39.

74. Abdou W. M., Sidky M. M., and Wamhoff H., 1987. *Photochemistry of pesticides. 10. Photodegradation of O,O-diethyl S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo[d][1,2,3]triazin-3-ylmethyl phosphorodithioate (azinphos-ethyl).* Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences. **42**(7): p. 907-910.

75. Crosby D. G., 1969. *Experimental approaches to pesticide photodecomposition.* Residue review. **25**: p. 1-12.

76. Chukwudebe A., March R. B., Othman M., and Fukuto T. R., 1989. *Formation of trialkyl phosphorothioate esters from organophosphorus insecticides after exposure to either ultraviolet light or sunlight.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **37**(2): p. 539-545.

77. Zaven S. A. and Woodbury C., 1974. *Inhibiting aggressive behavior with 1,2,3* -

Benzotriazin-4(3H)-one. U.S. Pat. No. 3,794,726.

78. Katrizky A.R. and Lagowski J.M., 1963. *Advances in Heterocyclic Chemistry.* **1**: p. 339.

79. Hjortas J., 1973. *The crystal and molecular structure of 1,2,3 -Benzotriazin-4(3H)-one.* Acta Cryst. **B29**: p. 1916.

80. Vaughan K. and Derry E.V., 2002. **40**: p. 300-302.

81. Engelhardt G. and Wallnoefer P. R., 1983. *Microbial transformation of benzazimide, a microbial degradation product of the insecticide azinphos-methyl.* Chemosphere. **12**(7-8): p. 955-960.

82. Chapman O. L., 2. 1969. *Organic Photochemistry*. 133-134.

83. Mullie W. C., Diallo A. O., Gadji B., and Ndiaye M. D., 1999. *Environmental hazards of mobile ground spraying with cyanophos and fenthion for quelea control in Senegal.* Ecotoxicology and Environmental Safety. **43**(1): p. 1-10.

84. Al-Makkawy H. K. and Madbouly Magdy D., 1999. *Persistence and accumulation of some organic insecticides in Nile water and fish.* Resources, Conservation and Recycling. **27**(1-2): p. 105-115.

85. Awadallah S. M., Youssef H. M., and Elsibae A. A., 1997. *Fetotoxicity and teratogenicity of cyanophos insecticide in mice.* Alexandria Science Exchange. **18**(3): p. 313-320.

86. El-Kashoury A. A. I. and Hashim E. F. M., 2001. *Effect of acute exposure of cyanophos on clinico-biochemical and pathological aspects in rats.* Bulletin of the Faculty of Pharmacy. **39**(3): p. 213-218.

87. Khalil M. S., Younes M. W. F., and Abou El-Mahasen M. M., 1991. *Biological effects of Cyanox (cyanophos) on the nymphal instars of Cimex lectularius L. under laboratory conditions.* Delta Journal of Science. **15**(1): p. 292-304.

88. Yan D., Jiang X., Yu G., Zhao Z., Bian Y., and Wang F., 2006. *Quantitative structure-toxicity relationships of organophosphorous pesticides to fish (Cyprinus carpio).*

Chemosphere. **63**(5): p. 744-750.

89. Cisse B. S. and Gras G., 1984. *Evaluation of bird poison residues in "millet-eaters" (Quelea quelea L.). Toxicologic consequences arising from the consumption of poisoned birds by domestic animals and man. 2. Cyanophos.* Dakar medical. **29**(2): p. 377-382.

90. Tomigahara Y., Onogi M., Saito K., Shiba K., Kaneko H., Nakatsuka I., and Yamada H., 1995. *Metabolism of Cyanox in the rat. I. Absorption, disposition, excretion and biotransformation.* Xenobiotica. **25**(11): p. 1195-1206.

91. Kodaka R., Sugano T., Katagi T., and Takimoto Y., 2003. *Comparative metabolism of organophosphorus pesticides in water-sediment system.* Journal of Pesticide Science. **28**: p. 175-182.

92. Scavarda F., Bonnichon F., and Richard C., 1997. *Photoisomerization of 4-hydroxybenzonitrile into 4-hydroxybenzoisonitrile.* New Journal of Chemistry. **21**: p. 1119-1128.

93. Pilichowski J.F., Boule P., and Billard J.P., 1995. *Photochemistry of an aqueous solution of 4-nitrosophenol*. Canadian Journal of Chemistry. **73**(12): p. 2143-7.

94. Malkin J. *Photophysical and photochemical properties of aromatic compounds*, ed. E.C. Press.

95. Siddique Zainul A., Yamamoto Y., Ohno T., and Nozaki K., 2003. *Structure-dependent photophysical properties of singlet and triplet metal-to-ligand charge transfer states in copper(I) bis(diimine) compounds.* Inorganic chemistry. **42**(20): p. 6366-6378.

96. Kuhne T., Kuster R., and Vohringer P., 1998. *Femtosecond photodissociation of triiodide in solution: excitation energy dependence and transition state dynamics.* Chemical Physics. **233**(2,3): p. 161-178.

97. Caselli M, Ponterini G, and Vignali M, 2001. *Irradiation-wavelength dependent photochemistry of the bichromophoric sulfonylurea chlorsulfuron.* Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry. **138**(2): p. 129-137.

98. Murov S.L., Carmichael I., and Hug G.L. 1993. *Handbook of Photochemistry*. 2nd Edition De Dekker, New York.

99. Silverstein R.M., Basler G.C., and Morill T.C. 1998. *Identification spectrométrique de composés organiques*, . 5th Edition, Ed. De Boeck.

100. Land E.J., Navaratnam S., Parsons B.J., and Phillips G.O., 1982. Photochemistry and photobiology. **35**: p. 637.

101. Hart E.J. and Anbar M., 1970. *The hydrated electron.*

102. Smalley R.K. and Suschitzky H., 1966. *Thermolysis of isatoic acid and benzotriazinone.* Tetrahedron letters. **29**: p. 3465-3469.

103. Murray A.W and Vaughan K., 1970. *Thermolysis of 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one.* Journal of Chemical Society (C). p. 2070-2074.

104. Crabtree H.E., Smalley R.K., and Suschitzky H., 1968. *Thermolytic reactions of benzotriazone and isatoic acid.* Journal of Chemical Society (C). p. 1968-2733.

105. Riedl Z., Hajos G., Pelàez W.J., Ioulia T.G., Moyano E.L., and Yranzo G.Y., 2003. *Flash vacuum pyrolysis (F.V.P.) of 1,2,4-benzotriazine derivatives.* Tetrahedron. **59**: p. 851-856.

106. Ege G., 1965. *Photolysis of 3,4-dihydro-4-oxobenzo-1,2,3-triazines substitued in the 3-position.* Angew. chem. Intern. Ed. Engl. **4**: p. 699

107. Barkani H., Catastini C., Emmelin C., Sarakha M., El Azzouzi M., and Chovelon J.M., 2005. *Study of the phototransformation of imazaquin in aqueous solution: a kinetic approach.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **170**: p. 27-35.

108. Kronfeldx K. P. and Timpe H. J., 1988. *Water-soluble disulfonated aromatic ketones. Photophysical and photochemical properties.* Journal fuer Praktische Chemie. **330**(4): p. 571-584.

109. Ghiron C., Bazin M., and Santus R., 1988. *Determination of the acrylamide quenching*

constant for protein and model indole triplets. Photochemistry and Photobiology. **48**(4): p. 539-543.

110. Nesterova I.P. and Patrashku F.I., 1982. *Photolysis of metaphos, metathion and cyanox.* khim Sel'sk Khoz. **4**: p. 39-40.

111. David-Oudjehani K. and Boule P., 1995. *Photolysis of halophenols in aqueous solution sensitized by hydroquinone or phenol.* New Journal of Chemistry. **19**(2): p. 199-206.

112. Oudjehani Karima and Boule Pierre, 1993. *Phototransformation of 2-halogenophenols induced by excitation of hydroquinone in aqueous solution.* New Journal of Chemistry. **17**(8-9): p. 567-71.

113. Boule P., Rossi A., Pilichowski J. F., and Grabner G., 1992. *Photoreactivity of hydroquinone in aqueous solution.* New Journal of Chemistry. **16**(11): p. 1053-62.

114. Boule P., Rossi A., Pilickowski J.F., and Graber G., 1992. New Journal of Chemistry. **16**: p. 1053-1062.

115. Bennett J.E. and Howard J.A., 1973. Journal of American Chemical society. **24**: p. 4008-4010.

116. Herweh J. E. and Hoyle C. E., 1980. *Photodegradation of some alkyl N-arylcarbamates.* Journal of Organic Chemistry. **45**(11): p. 2195-201.

117. Aguer J. P., Boule P., Bonnemoy F., and Chezal J. M., 1998. *Phototransformation of napropamide [N,N-diethyl-2-(1-naphthyloxy)propionamide] in aqueous solution: influence on the toxicity of solutions.* Pesticide Science. **54**(3): p. 253-257.

118. Andreescu S., Avramescu A., Bala C., Magearu V., and Marty J.L., 2002. *Detection of organophosphorus insecticides with immobilized acetylcholinesterase - comparative study of two enzyme sensors.* Anal Bioanal Chem. **374**: p. 39-45.

119. Ellman G. L., Courtney K. D., Andres V. Jr., and Featherstone R. M., 1961. *A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity.* Biochemical

Pharmacology. **7**: p. 88-95.

120. Katagi T., 2004. *Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces.* Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. **182**: p. 1-189.

121. Ciani A., Goss K. U., and Schwarzenbach R. P., 2005. *Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media.* Chemosphere. **61**(10): p. 1410-1418.

122. Shichi T. and Takagi K., 2000. *Clay minerals as photochemical reaction fields.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **1**: p. 113-130.

123. Fordham A.W., 1969. *Sorption and precipitation of Iron on kaolinite.* Australian Journal of Soil Research. **7**: p. 199-212.

124. Gournis D., Karakassides M.A., and Petridis D., 2002. *Formation of hydroxyl radicals catalysed by clay surfaces.* Physical and Chemical Minerals. **29**: p. 155-158.

125. Jepson W.B., 1988. *Structural iron in kaolinite and in associated ancillary minerals*, in *Iron in soil and clay mineral*: Eds J.W. Stucki, B.A. Goodman and U. Schwertmann. p. 467-536.

126. Goldberg M.C., K.M. Cunningham, and Weiner E.R., 1993. *Aquatic photolysis: photolytic redox reactions between goethite and adsorbed organic acids in aqueous solutions.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **73**(2): p. 105-120.

127. Sanchez-Martin M.J. and Sanchez-Camazano M., 1991. *Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components.* Soil Science. **152**(4): p. 283-288.

128. Spark K.M. and Swift R.S., 2002. *Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption.* The Science of the total Environment. **298**: p. 147-161.

129. Sanchez-Martin M.J. and Sanchez-Camazano M., 1993. *Organo-clays as adsorbents for Azinphos-méthyl and Dichlorvos in aqueous medium.* Water, Air and Soil Pollution. **74**: p.

19-28.

130. K.U., G., 2004. *the air/surface adsorption equilibrium of organic coumpounds under ambient conditions.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology. **34**: p. 339-389.

131. Si Y., Zhou J., Chen H., Zhou D., and Yue Y., 2004. *Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuronmethyl on dry soil surfaces.* Chemosphere. **56**: p. 967-972.

132. Sanchez-Martin M.J. and Sanchez-Camazano M., 1984. *Aspect of adsorption of Azinphos-méthyl by smectite.* Journal of agricultural and food chemistry. **32**: p. 720-725.

133. Takagi K. and Shichi T., 2000. *Photophysics and photochemistry in clay mineral.* Molecular and Supramolecular Photochemistry. **5**: p. 31-110.

134. Sanchez-Martin M.J. and Sanchez-Camazano M., 1991. *Hydrolysis of Azinphos-méthyl catalysed by the surface of smectites.* Clays and Clay Minerals. **39**(6): p. 609-613.

135. Ciani A., Goss K. U., and Schwarzenbach R. P., 2005. *Photodegradation of Organic Compounds Adsorbed in Porous Mineral Layers: Determination of Quantum Yields.* Environmental Science and Technology. **39**(17): p. 6712-6720.

136. Hebertt V. R. and Miller G. C., 1990. *Depth Dependence of Direct and Indirect Photolysis on Soil Surfaces.* Journal of agricultural and food chemistry. **38**: p. 913-8.

137. Phillips-Invernizzi B., Dupont D., and Caze C., 2001. *Bibliographical review for reflectance of diffusing media.* Optical Engineering. **40**: p. 1082-1092.

138. Kubelka P., 1948. *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I.* Journal of the Optical Society of America. **44**: p. 330-335.

139. Ciani A., Goss K. U., and Schwarzenbach R. P., 2005. *Light penetration in soil and particulate minerals.* European Journal of Soil Science. **56**(5): p. 561-574.

140. Konstantinou I.K. , Zarkadis A.K. , and Albanis A.T., 2001. *Photodegradation of Selected*

Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions. Journal of Environmental Quality. **30**: p. 121-130.

141. Katagi T., 1990. *Photoinduced oxidation of the organophosphorus fungicide Tolcofos-methyl on clay minerals.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **38**: p. 1595-1600.

142. Katagi T., 1993. *Photodegradation of Esfenvalerate in clay suspension.* Journal of agricultural and food chemistry. **41**: p. 2176-2183.

143. Balmer M. E., Goss K.-U., and Schwarzenbach R., 2000. *Photolytic Transformation of Organic Pollutants on Soil Surfaces-An Experimental Approach.* Environmental Science and Technology. **34**(7): p. 1240-1245.

144. Hebert V. R. and Miller G. C., 1990. *Depth Dependence of Direct and Indirect Photolysis on Soil Surfaces.* Journal of agricultural and food chemistry. **38**: p. 913-918.

145. Gohre K. , Scholl R. , and Miller G.C., 1986. *Singlet Oxygen Reactions on Irradiated Soil Surfaces.* Environmental Science and Technology. **20**: p. 934-938.

146. Glinski J. and Stepniewski W. 1985. *Soil aeration and its role for plants*: CRC Press: Boca Raton, FL.

147. Chan K.H. and Chu W., 2005. *Effect of humic acid on the photolysis of the pesticide atrazine in a surfactant-aided soil-washing system in acidic condition.* Water Research. **39** p. 2154-2166.

148. Gohre K. and Miller G.C., 1985. *Photochemical Generation of Singlet Oxygen on Non-transition-metal Oxide Surfaces.* Journal of Chemical Society, Faraday Transformation 1. **81**: p. 793.

149. Draper W.M. and Crosby D.G. , 1984. *Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide.* Journal of agricultural and food chemistry. **32**: p. 231-237.

150. Fubini B. and Otero Are´an C., 1999. *Chemical aspects of the toxicity of inhaled mineral dusts.* Chemical Society Review. **28**: p. 373-381.

151. Bates H.G.C. and Uri N., 1952. *Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes.* Journal of the American Chemical Society. **75**: p. 2754-2759.

152. Cox L., Hermosfn M.C., Comejo J., and Mansour M., 1996. *Photolysis of Metamitron in water in the presence of soils and soil components.* Chemosphere. **33**(10): p. 2057-2064.

153. Cunningham K.M., Goldberg M.C., and Weiner E.R., 1988. *Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed Benzoate, Oxalate, and Succinate on Iron Oxyhydroxide (Goethite) surface.* Environmental Science and Technology **22** (9): p. 1097-1103.

154. Mazellier P. and Bolte M., 2000. *Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **132** p. 129-135.

155. Spencer W.F., Adams J.D., Shoup T.D., and Spear R.C., 1980. *Conversion of parathion to paraoxon on soil dust and clay minerals as affected by ozone and UV light.* Journal of agricultural and food chemistry. **28**: p. 366-371.

156. Burkhard N. and Guth J.A., 1979. *Photolysis of Organophosphorus insecticides on soil surface.* Pesticide Sience. **10**: p. 313-319.

157. Liang T. T. and Lichtenstein E. P., 1976. *Effects of soils and leaf surfaces on the photodecomposition of [14C]azinphosmethyl.* Journal of Agricultural and Food Chemistry. **24**(6): p. 1205-1210.

158. Franck M.P., Graebing P., and Chib J. S., 2002. *Effect of Soil Moisture and Sample Depth on Pesticide Photolysis.* Journal of agricultural and food chemistry. **50**: p. 2607-2614.

159. Gong A. , Ye C., Wang X., Lei Z., and Liu J. , 2001. *Dynamics and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface.* Pesticide Management Science. **57**: p. 380-385.

160. Graebing P. and Chib J. S., 2004. *Soil Photolysis in a Moisture- and Temperature-Controlled Environment. 2. Insecticides.* Journal of agricultural and food chemistry. **52**: p.

2606-2614.

161. Graebing P., Franck M.P., and Chib J. S., 2003. *Soil Photolysis of Herbicides in a Moisture- and Temperature-Controlled Environment.* Journal of agricultural and food chemistry. **51**: p. 4331-4337.

162. Aguer J.P., Cox L., Richard C., Hermosin M.C., and Cornejo J., 2000. *Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide Napropamide.* Journal of environmental scientific health. **B35**(6): p. 725-738.

163. Sukul P. and Spiteller M., 2001. *Influence of biotic and abiotic factors on dissipating metalaxyl in soil.* Chemosphere. **45**: p. 941-947.

164. V.C., F. 1974. *The Infrared spectra of monerals*. Mineralogical Society.

165. Kosmulski M., Durand-Vidal S., Maczka E., and Rosenholm J. B., 2004. *Morphology of synthetic goethite particles.* Journal of Colloid and Interface Science. **271**(2): p. 261-269.

166. Derbalah A. S., Nakatani N., and Sakugawa H., 2004. *Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction.* Chemosphere. **57**(7): p. 635-644.

167. Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., and Poulios I., 2007. *Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction.* Water Research. **41**(9): p. 2015-2027.

168. Catastini C., Sarakha M., Mailhot G., and Bolte M., 2002. *Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions.* The Science of The Total Environment. **298**(1-3): p. 219-228.

169. Mailhot G., Hykrdova L., Jirkovsky J., Lemr K., Grabner G., and Bolte M., 2004. *Iron(III)-photoinduced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution.* Applied Catalysis B: Environmental. **50**(1): p. 25-35.

170. Mest'ankova H., Mailhot G., Pilichowski J.F., Krysa J., Jirkovsky J., and Bolte M., 2004.

Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution. Chemosphere. **57**(10): p. 1307-1315.

171. Catastini C., Rafqah S., Mailhot G., and Sarakha M., 2004. *Degradation of amitrole by excitation of iron(III) aquacomplexes in aqueous solutions.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **162**(1): p. 97-103.

172. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., and Ross A.B., 1988. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O[-]) in aqueous solution.* Journal of physical chemistry reference data. **17**(2): p. 513-886.

173. Doong R. and Chang W., 1997. *Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **107**(1-3): p. 239-244.

174. Chatterjee D. and Dasgupta S., 2005. *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. **6**(2-3): p. 186-205.

175. Pieper G. M., Felix C. C., Kalyanaraman B., Turk M., and Roza A. M., 1995. *Detection by ESR of DMPO hydroxyl adduct formation from islets of langerhans.* Free Radical Biology and Medicine. **19**(2): p. 219-225.

176. Louit G., Foley S., Cabillic J., Coffigny H., Taran F., Valleix A., Renault J.P., and Pin P., 2005. *The reaction of coumarin with the OHradical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography.* Radiation Physics and Chemistry. **72**: p. 119-124.

177. Klánová J., Klán J., and Holoubeck I., 2003. *Environmental ice photochemistry : monochlorophenols.* Environmental Science and Technology. **37**: p. 1568-1574.

178. Pasto D.J., Cottard F., and Jumelle L., 1994. *The photooxydation of alkyl 4-Nitrophenyl sulfides and sulfoxides. Observation of oxydative C-S bond cleavage and rearrangement reactions.* Journal of American Chemical society. **116**: p. 8978-8984.

179. Dulin D. and Mill T., 1982. *Development and Evaluation of Sunlight Actinometers.* Environmental Science and Technology. **76**: p. 815-820.

180. Calvert J.G. and Pitts Jr. J.N., 1966. *Photochemistry.* Wiley, New York.

181. Foley S., Rotureau P., Pin S., Baldacchino G., Renault J.P., and Mialocq C., 2004. *Radiolysis of confned water : Production and reactivity of hydroxyl radicals.* Communication in Angewandte chemie International Edition. **44**(1): p. 110-112.

182. Newtona G.L. and Milligan J.R., 2006. *Fluorescence detection of hydroxyl radicals.* Radiation Physics and Chemistry. **75**: p. 473-478.

183. Louita G., Foleya S., Cabillica J., Coffignyb H., Taranc F., Valleixc A., Renaulta J.P., and Pina P., 2005. *The reaction of coumarin with the OHradical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography.* Radiation Physics and Chemistry. **72**: p. 119-124.

184. Ishibashi K.I., Fujishima A., Watanabe T., and Hashimoto K., 2000. *Detection of active oxidative species in Ti02 photocatalysis using the fluorescence technique.* Electrochemistry Communications. **2**: p. 207-210.

- Résumé -

Le travail a débuté par l'étude du comportement photochimique du composé organophosphoré azinphos-méthyle (AZM) et de sa molécule modèle, la benzotriazone, en solution aqueuse. Pour ces deux composés, l'efficacité de la photodégradation est plus importante lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ceci est très certainement dû à des différences de réactivité des états excités ou à des coupures homolytiques faisant intervenir le groupement triazone. La dégradation sous excitation directe de l'AZM conduit à la formation de la benzotriazone qui se dégrade à son tour pour former l'acide anthranilique. L'étude d'un autre composé organophosphoré, le cyanophos, a été menée dans l'eau. Sa dégradation sous excitation directe fait intervenir les états excités triplet et singulet. Ces états vont réagir selon différents processus : coupures homolytiques, hydrolyses et oxydations. Les principaux photoproduits sont le 4-cyanophénol, le cyanophos-oxon et l'acide [(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïque.

L'étude de la dégradation sous irradiation lumineuse de l'azinphos-méthyle a été ensuite menée sur argiles (kaolinite, bentonite) et à la surface d'un oxyde de fer (goethite). Le dépôt du pesticide dans l'argile modifie les propriétés spectroscopiques permettant une meilleure absorption de la lumière solaire. De plus, la photodégradation de l'AZM apparaît être efficace, en enceinte Suntest, sur toutes les supports étudiés. La vitesse de la réaction dépend essentiellement de la nature du support, de l'épaisseur du milieu, du degré d'humidité et du taux de fer(III). La dégradation de l'azinphos-méthyle intervient par des processus issus d'une excitation directe et par des processus photoinduits par les argiles ou l'oxyde de fer. La formation de radicaux hydroxyles a été mise en évidence par RPE et par des mesures de fluorescence. La photodégradation de l'AZM conduit, entre autre, à la formation et la persistance de l'azinphos-méthyle oxon, de toxicité très élevée.

- Summary –

The work presented inhere concerns the study of the photochemical behavior of the organophosphorus azinphos-methyl (AZM) and its model molecule, benzotriazone. For both compounds, the photodegradation efficiency increases with the excitation energy. Such effect can be attributed to a difference in the excited states reactivity or to homolytic bond dissociations of the triazone moiety. The degradation of azinphos-methyl involving direct excitation leads to the formation of benzotriazone which photodegrades in its turn into anthranillic acid. In the case of cyanophos, another organophosphorus pesticide, the degradation involves both singlet and triplet excited state. Several chemical processes were present: homolytic cleavage, hydrolysis. 4-cyanophenol, cyanophos-oxon and [(dimethoxyphosphorothiolyl) oxy] benzoïc acid represent the main observed photoproducts.

The study of azinphos-methyl degradation upon direct irradiation has been also studied at the surface of clays (kaolinite, bentonite) and iron oxide (goethite). Adsorption of the pesticide on clays leads to an enhancement of its spectroscopic features permitting a better solar light absorption. Moreover, the photodegradation of AZM appears to be efficient, in Suntest device, on all the studied clays. The efficiency of the reaction depend on the type of clay, thickness, water content, and iron(III) concentration. The degradation of azinphos-methyl involves both direct photochemical reactions and clay photoinduced processes. The involvement of hydroxyl radical was demonstrated by ESR and fluorescence measurements. Among several other products, azinphos-methyl oxon was found to be formed and to accumulate in the medium inducing an increase of the toxicity.