N° d'ordre : D.U. 2329

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 739

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie Physique

Par Natacha ARLIE

Diplômée du Master 2 Recherche : Hydrologie, hydrochimie, sol et Environnement

---

Réactivité de radicaux inorganiques, $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ en solution aqueuse

---

Soutenue publiquement le 21 décembre 2012 devant la commission d'examen.

Rapporteurs :

Dr. Didier ROBERT (MC, Université de Lorraine, Metz)

Dr. Joseph De Laat (PR, Université de Poitiers)

Examinateurs :

Pr. Patrick Mazellier (Pr. Directeur de thèse, Université de Bordeaux)

Pr. Bernard David (MCF, Université de Savoie, Chambery)

Pr. Daniel Zambon (Pr.,Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)

Pr. Mohamed Sarakha (Pr. Directeur de thèse ; Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)

Dédicaces

A mes enfants, Solyane et Syoban

Et leurs marraines respectives, Eliana et Marie

Remerciements

Cette étude a été effectuée à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, UMR CNRS 6296 de l'Université Blaise Pascal (équipe de Photochimie) et au laboratoire Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, Equipe Laboratoire de Physico et ToxicoChimie de l'Environnement, site de Périgueux, UMR CNRS 5805 de l'Université Bordeaux 1. Elle s'inscrit dans le cadre du projet REACTING soutenu financièrement par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux deux directeurs de cette thèse dans leurs laboratoires respectifs, Monsieur Mohamed Sarakha, et Monsieur Patrick Mazellier.

Je tiens à adresser ma gratitude à Monsieur Mohamed Sarakha, pour son implication dans cette étude, ses conseils et sa disponibilité.

Mes remerciements vont également à Monsieur Didier Robert, maitre de conférence à l'Université de Lorraine et à Monsieur Joseph De Laat, professeur à l'Université de Poitiers, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'en d'être les rapporteurs auprès de l'Université.

Je suis également reconnaissante envers Monsieur Bernard David, maitre de conférences à l'Université de Savoie, Monsieur Patrick Mazellier, professeur à l'Université de Bordeaux pour avoir accepté d'être membres du jury.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnels des laboratoires, permanents et étudiants, et plus particulièrement Guillaume, Pascal, Marcello et POB pour les murs, et Marie, Eliana , Anne, Aurélie, Romain, Arout, Shirin et Geoffrey pour les étudiants. Que tous trouvent l'expression de ma chaleureuse amitié et de ma profonde reconnaissance.

J'exprime aussi ma profonde et chaleureuse amitié à Evelyne et Narcisse pour m'avoir logé, nourri, encouragé, gardé Syoban …et bien plus encore pendant plusieurs semaines au simple titre de la solidarité.

Merci à tous ceux, qui par leur efficacité et leur enthousiasme ont rendu possibles toutes ces belles rencontres studieuses.

Enfin, ce grand voyage dans l'univers de la chimie avait aussi ces escales, les longues discussions en peinture, littérature ou cinéma avec Marie, les sorties resto avec Eliana et Marie, mes répétitions de guitare, ma troupe de théâtre, mes copains du cirque et ma famille. Qu'ils soient ici tous salués pour la joie qu'ils m'ont offerte.

Résumé

Dans les eaux naturelles ou bien dans les eaux en cours de traitement,de nombreux processus peuvent générer des espèces réactives telles que de l´oxygène singulet, des ions superoxydes, des radicaux hydroxyles, ou bien d'autres oxydants. Dans les eaux naturelles, ces processus impliquent les substances humiques ou les ions nitrates en présence de lumière et d´oxygène. Dans les eaux en cours de traitement, les procédés d'oxydation avancée sont une source de production de radicaux hydroxyle. D'autres radicaux peuvent ensuite être formés par des réactions secondaires avec la matrice inorganique des eaux. Ces réactions aboutissent à la formation radicaux inorganiques tel que les radicaux carbonates $CO_3^{\bullet-}$ et les radicaux chlores $Cl^{\bullet}$ (atome de chlore) La réactivité de ces derniers est mal connue.

Ce travail a pour but d'étudier la réactivité des radicaux carbonates et chlores avec des pesticides de type phénylurées, utilisés comme molécules modèles, et d'identifier les produits de dégradation.
Le radical carbonate a été généré par la photolyse de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$, par photosensibilisation à partir de la 4- carboxybenzophenone, de la 1-nitronaphtalène et de la duroquinone et par l'excitation UV du peroxyde d'hydrogène.Le radical chlore a été généré par l'excitation UV du peroxyde d'hydrogène.

Les constantes de vitesse de réaction des radicaux carbonates et chlores avec les pesticides étudiés, ont été déterminées, après validation d'une méthode de cinétique compétitive ou par modélisation cinétique. Ces constantes sont comprises pour le radical carbonate dans l'intervalle 0,35-3,5.10^7 L mol^{-1} s^{-1}, et dans l'intervalle 1,2-3,9.10^8 L mol^{-1} s^{-1} pour le radical chlore. La comparaison de la réactivité des radicaux carbonates et chlores avec celle des radicaux hydroxyles, indique un facteur de l'ordre de 1000 pour le radical carbonate et de 100 pour le radical chlore, et ceci en faveur de la réactivité des radicaux hydroxyles.

Plusieurs produits de dégradation du radical carbonate ont été identifiés. Il s'agit de produits d'hydroxylation du cycle aromatique, des produits issus d'une déméthylation, un dérivé quinone imine pour le fénuron, la cassure du pont dissulfure pour le metsulfuron méthyl.
La comparaison des produits de dégradation formés avec les radicaux carbonates et hydroxyles met en évidence certains produits communs aux deux processus tandis que d'autres sont plus spécifiques.

Les produits issus du radical carbonate sont moins nombreux en nombre que ceux issus du radical hydroxyle.

Sommaire

Introduction générale…… 3

I. Bibliographie……... 7

I.A. Positionnement de l'étude……...…… 8

I.A.1. Matrice inorganique des eaux……. 8
I.A.2. Origine et formation des radicaux inorganiques dans les eaux…….. 10

I.B. Le radical carbonate…… 14

I.B.1. Caractéristiques physico-chimiques……... 14
I.B.2. Méthodes expérimentales d'obtention du radical carbonate ($CO_3^{\bullet -}$)…….. 16
I.B.2.1. Par génération directe…….. 16
I.B.2.2. Par génération indirecte en présence d'ions HCO_3^-/CO_3^{2-}……. 18
I.B.3. Réactivité du radical carbonate ($CO_3^{\bullet -}$)…….. 24
I.B.3.1. Aspect cinétique…… 24
I.B.3.2. Aspect produit de dégradation…….. 27

I.C. Le radical chlore (atome de chlore) et dichlorure : $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet -}$……. 28
I.C.1. Caractéristiques physico-chimiques …….. 28
I.C.2. Méthode expérimentale d'obtention des radicaux chlorés……. 29
I.C.4. Réactivité des radicaux chlorés $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet -}$……... 30

I.D. Composés modèles étudiés…… 31

I.D.1. Constantes de vitesse de réaction du radical $CO_3^{\bullet -}$ vis-à-vis des composés étudiés……... 33
I.D.2.Existe-il des produits de dégradation « spécifiques » au radical $CO_3^{\bullet -}$?..... 33

II. Matériels et méthodes…… 46

II.A .Réactifs, solvants et pesticides…… 47

II.B. Préparation des solutions et synthèse de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$ …… 50
II.C. Réacteur photochimique et source lumineuse…….. 53
II.D. Photolyse laser des pesticides en milieu aqueux…….. 54
II.E. Dosage de Co(II)……... 57
II.F. Dosage du peroxyde d'hydrogène par complexométrie au titane……. 58
II.G. Actinométrie chimique……. 59
II.H. Méthodes chromatographiques…… 61
II.I. Autres méthodes d'analyses……..... 68
II.J. Autres méthodes de traitement…….. 68

III. Oxydation des urées substituées par les radicaux carbonate : étude cinétique et analytique…… 77

III. A. Rappel de la problématique……... 78

III.A.1. Objectifs……... 78
III.A.2. Stratégie mise en œuvre……... 79

III.B. Etudes préliminaires…… 79

III.B.1. Génération directe du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$)…….. 79
III.B.1.a. Etude sous irradiation continue……... 80
III.B.1.b. Etude par photolyse laser…… 81
III.B.2. Génération indirecte du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$)……... 84
III.B.2.a. Etude en photolyse continue……... 84
III.B.2.b. Etude en photolyse laser nanoseconde……... 89

III.C. Détermination des constantes de vitesse de second ordre de la réaction entre les radicaux carbonate et quelques pesticides…… 95

III.C.1. Etude en photolyse laser……... 96
III.C.1.a. Par génération directe du radical carbonate…….. 96
III.C.1.b. Par production indirecte du radical carbonate……... 99
III.C.2. Par cinétique compétitive……. 103
III.C.2.a. Par génération directe du radical carbonate…….. 103
III.C.2.b. Par génération indirecte du radical carbonate……... 107

III.D. Etude analytique de la dégradation du pesticide induite par les radicaux carbonate…… 113

113

III.D.1. Cas du fénuron……
III.D.2. Cas des autres pesticides…….. 117

III.E. Discussion et mécanisme…….. 119

IV. Oxydation des urées substituées par radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$: étude cinétique.. 125

IV.A. Etude préliminaire……... 126

IV.A.1. Influence du pH du milieu réactionnel sur la photodégradation des pesticides……... 126
IV.A.2. Photolyse de H_2O_2 seul…… 127
IV.A.2.1.En l'absence d'ions chlorures…….. 127
IV.A.2.2. En présence d'ions chlorures…….. 128
IV.A.2.3. Parts respectives des radicaux $Cl^{\bullet}$/$Cl_2^{\bullet-}$ ……. 131

IV.B. Détermination des constantes de vitesse de réaction des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ avec les composés étudiés……... 132

IV.B.1. Cas de l'isoproturon……. 132
IV.B.2. Cas des autres composés étudiés…….. 134

IV.C Discussion……... 135

IV.C.1. Contribution relative des différents processus……. 135
IV.C.2. Comparaison des réactivités des radicaux, $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ avec les composés étudiés…….. 137

Conclusion générale…… 164

Annexes…… 167

.

Introduction générale

Dans les eaux naturelles ou bien dans les eaux en cours de traitement (eaux usées ou eaux en voie de potabilisation), différents processus peuvent amener à la dégradation de molécules organiques considérées comme des contaminants des eaux. Parmi ces processus, certains font intervenir des espèces radicalaires. Ainsi, dans l'environnement, des réactions comme la photosensibilisation par les Matières Organiques Naturelles ou par les ions nitrate ou bien des réactions de type Fenton avec les éléments traces métalliques peuvent générer le radical hydroxyle. De manière similaire, l'utilisation de procédés avancés d'oxydation (O_3/H_2O_2, H_2O_2/UV, Fenton, photocatalyse,…) peut également aboutir à la formation du radical hydroxyle. Ce radical est une entité très oxydante qui présente une forte réactivité avec la plupart des composés organiques, caractérisée par des constantes de vitesse de réaction comprises entre 10^7 et 10^{10} mol^{-1} L s^{-1} en phase aqueuse. La vitesse d'oxydation d'un polluant en milieu aqueux par les radicaux hydroxyles dépend non seulement de la réactivité des radicaux hydroxyles avec le polluant mais aussi de la concentration du polluant et de la concentration quasi-stationnaire des radicaux hydroxyles. Cette dernière va être fonction des vitesses de formation et de disparition du radical. Les constituants du milieu peuvent donc agir comme pièges à radical hydroxyle si leur concentration et/ou leur réactivité est compétitive avec celles des polluants. Il est admis que la matière organique et les ions hydrogénocarbonates et carbonates représentent les principales espèces consommatrices de radicaux hydroxyles dans les eaux et que la présence de ces pièges à radicaux diminue d'une part les vitesses d'oxydation des polluants par les radicaux hydroxyle dans l'environnement naturel et d'autre part les performances des procédés d'oxydation avancés dans les procédés de traitement des eaux.

La réaction des radicaux hydroxyles avec les ions hydrogénocarbonates/carbonates conduit à la formation des radicaux carbonates ($CO_3^{\bullet-}$), moins réactif et plus sélectif que le radical hydroxyle avec les polluants tant organique (phénol, aniline,…) que minéral (nitrite..). Dans les eaux riches en ions chlorure, le même type de réaction peut être observé avec formation des radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$. La réactivité de ces différents radicaux inorganiques ($CO_3^{\bullet-}$, $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$)avec les contaminants organiques est peu étudiée alors que ces voies de réaction peuvent amener à la formation de produits de dégradation de structures différentes de celles déjà identifiées. En effet, l'oxydation des polluants peut générer de nombreux produits de dégradation et il devient donc indispensable de connaître de

manière la plus complète possible les schémas de dégradation des contaminants afin d'évaluer, dans une seconde étape, les risques toxicologiques et écotoxicologiques éventuels.
Actuellement, des valeurs de constantes de vitesses de réaction sont disponibles dans la littérature, essentiellement déterminées par radiolyse pulsée, photolyse flash ou cinétique compétitive. L'utilisation de la modélisation cinétique tend également à se développer car cette dernière peut permettre de prendre en compte la complexité et donc la globalité des systèmes.

Dans ce travail, nous avons choisi des molécules modèles appartenant à la classe fonctionnelle des pesticides. En raison de leur emploi en agriculture et de leur toxicité souvent élevée, les pesticides représentent un risque environnemental majeur de plus en plus préoccupant. Ce risque est d'autant plus sérieux que la plupart des pesticides est retrouvée dans les compartiments aquatiques à des concentrations qui peuvent arriver à déclasser les ressources en eaux.
Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la dégradation induite par les radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$ sur des pesticides de la famille des phénylurées. Plusieurs processus d'oxydation ont été mis en œuvre : la photolyse d'un complexe de cobalt : $Co(NH_3)_5CO_3^{+}$, l'utilisation du caractère oxydant de cétone aromatique et l'utilisation du radical hydroxyle, en tant que radical intermédiaire. Le choix des herbicides a été principalement dicté par des analogies structurales – phénylurées - dans un but ultime d'identification de produits de dégradation et d'établissement de relation structures/activités.
Les valeurs des constantes de vitesse de réaction des radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$avec les molécules étudiées ont été déterminées. Par ailleurs, certains produits de dégradation ont été caractérisés par spectrométrie de masse.

Le premier chapitre de cette étude comporte un récapitulatif des principes de base des réactions conduisant à la génération des radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$, les caractéristiques essentielles de ces radicaux ainsi que les propriétés importantes des pesticides de type phénylurées.
Une description des différentes techniques analytiques et protocoles expérimentaux mis en œuvre fait l'objet du second chapitre.
Le troisième chapitre consacré à l'étude de la réactivité du radical carbonate avec les polluants étudiés, a eu pour objectif de déterminer des constantes de vitesse de réaction des radicaux carbonates sur des polluants par différentes méthodes de génération du radical, d'en modéliser les réactions lorsque cela s'avérait possible, et enfin de comparer les valeurs des constantes de vitesse de réaction du radical carbonate sur les polluants, obtenus par les différents modes de génération. Dans ce chapitre, nous nous sommes également intéressés à l'identification des produits de dégradation

des polluants induit par l'action du radical carbonate avec pour objectif principal de mettre en évidence la formation de produits de dégradation spécifiques.

Le dernier chapitre de ce travail concerne l'étude des radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$ principalement sous un aspect cinétique et par modélisation cinétique.

Liste des abréviations

Techniques d'analyse

APCI : ionisation chimique à pression atmosphérique

ESI : electrospray

POA : procédé d'oxydation avancée

UV : ultra-violet

Pesticides et produits de dégradation

DIU : diuron

FEN : fenuron

ISO : isoproturon

MET : metoxuron

MSN : methyl sulfuron

(^{3}Sens)* : états excités triplets de cétones aromatiques

1NN: 1-nitronaphtalène

DQ: duroquinone

CBBP: 4-carboxybenzophenone

MON : matière organique naturel

MOC : carbone organique naturel

MOD : matière organique dissoute

Chapitre I

Bibliographie

Les radicaux sont des espèces, possédant un pouvoir oxydant, capable de minéraliser partiellement ou en totalité des composé organiques.

Dans les eaux de surface ensoleillées, il a été avancé que les radicaux dérivés de la matière organique dissoute (MOD) sont les espèces réactives affectant l'oxydation de divers polluants (Canonica, 2009). Lors de l'absorption de lumière par la MOD, l'énergie des photons incidents est immédiatement reconvertie. Ce processus s'accompagne d'une libération de chaleur et de la formation de composés métastables de forte énergie qui peuvent être très réactifs.
Par sa capacité à absorber le rayonnement solaire, la MOD atténue d'un côté l'impact direct des photons en les interceptant et peut d'autre part initier un certain nombre de réactions chimiques, notamment avec les polluants difficilement dégradables. Ces substances, capables de provoquer par absorption de lumière une réaction chimique chez un autre composé, sont désignées sous le terme général de photosensibilisateurs. On rencontre ces substances, comme par exemple l'ion nitrate et la matière organique dissoute (MOD), notamment dans les eaux superficielles où elles peuvent générer des espèces particulièrement réactives qui participent de façon décisive à la dégradation des polluants.

- L'oxygène singulet, un état excité de la molécule d'oxygène, qui apparaît principalement suite au transfert d'énergie à partir de la MOD activée par le rayonnement solaire ; contrairement à l'oxygène normal, les spins des électrons (sens de rotation) sont antiparallèles.
- Le radical hydroxyle qui, de par ses électrons non appariés, est une espèce très réactive.
- Les états excités triplets de la MOD qui doivent leur forte réactivité à la présence de deux électrons non appariés permettant donc trois états de spin différents. Ils agissent comme des oxydants puissants.
- Les différents radicaux inorganiques sont obtenus, suite à la réaction du radical hydroxyle avec les différents ions inorganiques présents dans le milieu.

Dans l'environnement, il existe une grande diversité de radicaux organiques et inorganiques, pouvant se former par photoirradiation, ce qui rend très complexe la tâche d'identification de ces radicaux et la mesure de l'ampleur de leurs contributions respectives à la transformation des polluants. Il est également difficile d'évaluer les dangers relatives à ces espèces, tant sur le plan environnementale que sur un plan de santé public.

I.A. Positionnement de l'étude

I.A.1. Matrice inorganique des eaux

Dans les eaux naturelles, les ions minéraux (carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, nitrates,…), dont l'origine est à la fois naturelle et anthropique, sont présents et participent à la vie aquatique. Les formes chimiques des différents éléments (ions) ainsi que leurs teneurs sont reliées au processus induits par le cycle de l'eau, et notamment les processus chimiques à l'interface roche-eau et atmosphère-eau. Ainsi, la composition des mers s'interprète comme le résultat du titrage entre les acides émis lors des éruptions volcaniques et les bases des roches comme les silicates, les oxydes, ou les carbonates (Behra, 1999). La composition des eaux de rivière peut être aussi considérée comme la résultante de l'effet du CO_2 atmosphérique sur les minéraux (tableau I.1).

Tableau I.1 : Composition chimique moyenne des eaux naturelles (d'après Stumm et Morgan, 1996)

	Eaux des rivières Eau de surface Moyenne –log M	Eau de mer -log M
HCO_3^-	3,0(±1,0)	≈ 2,6
Ca^{2+}	3,4(±1,0)	2,0
H^+	6,5-8,5	8,1
H_4SiO_4	3,7(±1,0)	≈ 4,1
Mg^{2+}	3,8(±1,0)	1,3
Cl^-	3,7(±1,0)	0,3
Na^+	3,6(±1,0)	0,3

Les eaux des rivières ont généralement des pH compris entre 6,5 et 8,5. La concentration des différents composants varie également mais jamais de plus d'un facteur 100 (tableau I.1). Le pouvoir tampon représente cette capacité d'un système à maintenir une composition constante. Cette stabilité de pH est très majoritairement due à la présence des ions hydrogénocarbonates dans les eaux naturelles continentales. Les réactions d'échanges entre l'atmosphère et l'eau contribuent de manière significative à ce pouvoir tampon par dissolution de CO_2 atmosphérique.

Les différents équilibres concernant le carbone inorganique sont repris ci-dessous. La solubilité des gaz dans l'eau est estimée à l'aide de la loi de Henry.

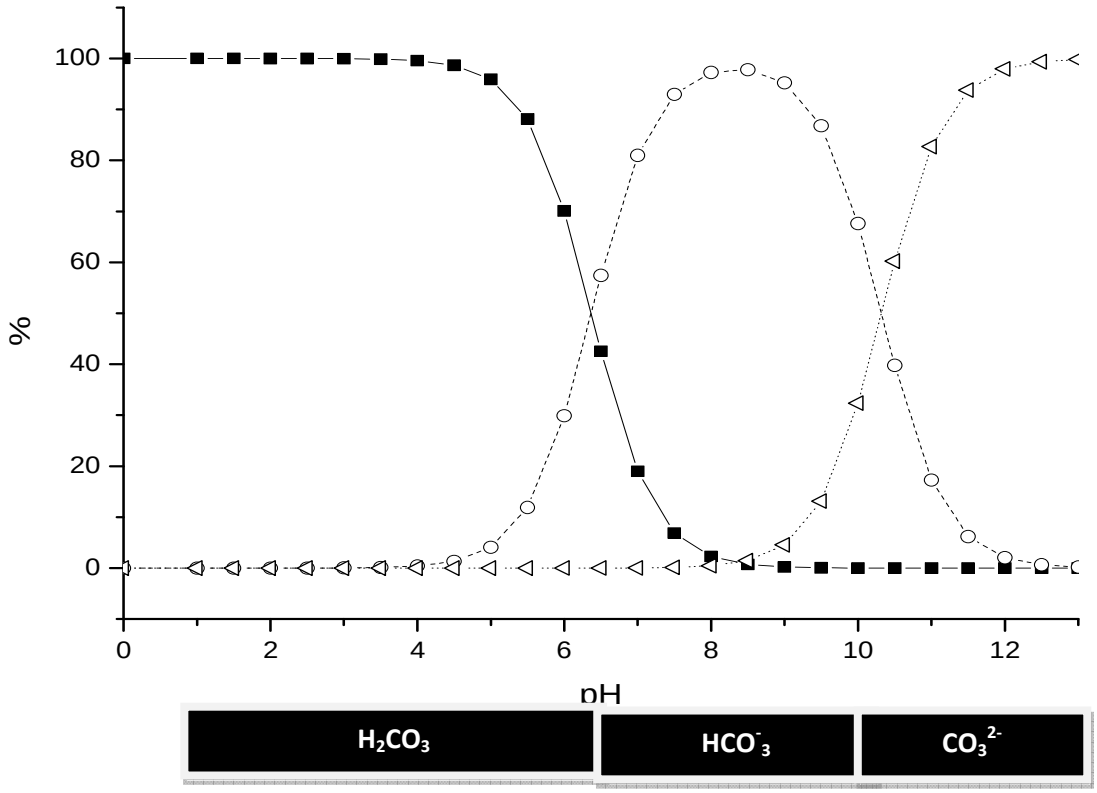
$(CO_2)_{gaz} \leftrightarrows (CO_2)_{aq}$ $\quad K_H$

$(CO_2)_{aq} + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$

$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$ $\quad pK_{a1} = 6,37$

$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $\quad pK_{a2} = 10,32$

Figure I.1.: Répartition des espèces de CO_{2aq}, HCO_3^-, CO_3^{2-} en fonction du pH dans l'eau pure



Dans les eaux naturelles, l'ion HCO_3^- constitue la forme la plus abondante sous laquelle on trouve le carbone minéral (figure I.1). Les ions CO_3^{2-} ne sont présents en concentration mesurable que dans les eaux dont le pH est supérieur à 8,3.

Le chlore et ses dérivés sont présents à peu près partout dans la nature, principalement sous forme de sels. 0,045% de la croute terrestre et entre 3 à 4 % des océans contiennent des composés chlorés (dont 19 g/L en ions NaCl) (www.belgochlor.be., 2004) Certaines étendues d'eau contiennent une concentration plus élevée encore :

- Great Salt Lake (Utah) = 23% en NaCl (www.belgochlor.be., 2004)
- La mer morte (Israël) = 8% en NaCl, 13% en $MgCl_2$ et 3,5% en $CaCl_2$(www.belgochlor.be., 2004)

Dans ce type d'eaux, les concentrations en ions chlorures sont très fortes. Les ions chlorures peuvent également être présents à concentration élevée dans certaines eaux résiduaires industrielles (saumures…). Les ions chlorures peuvent être présents à forte concentration par exemple dans les eaux usées de l'industrie textile (Pagga et Taeger, 1994).

I.A.2. Origine et formation des radicaux inorganiques dans les eaux

Dans les eaux de surface, la production de différentes entités réactives incluant les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$)(Mill et al, 1980), le peroxyde d'hydrogène (Cooper et Zika, 1983 ; Draper et Crosby, 1983), l'oxygène singulet (Haag et Hoigné, 1986), des radicaux $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ (Mill et al, 1980), des états triplets (Zepp et al, 1985) , des électrons solvatés (Zepp et al, 1987a), proviennent principalement de la photolyse de la matière organique naturelle aquatique par irradiation UV (290-400 nm)(Mill et al, 1980).

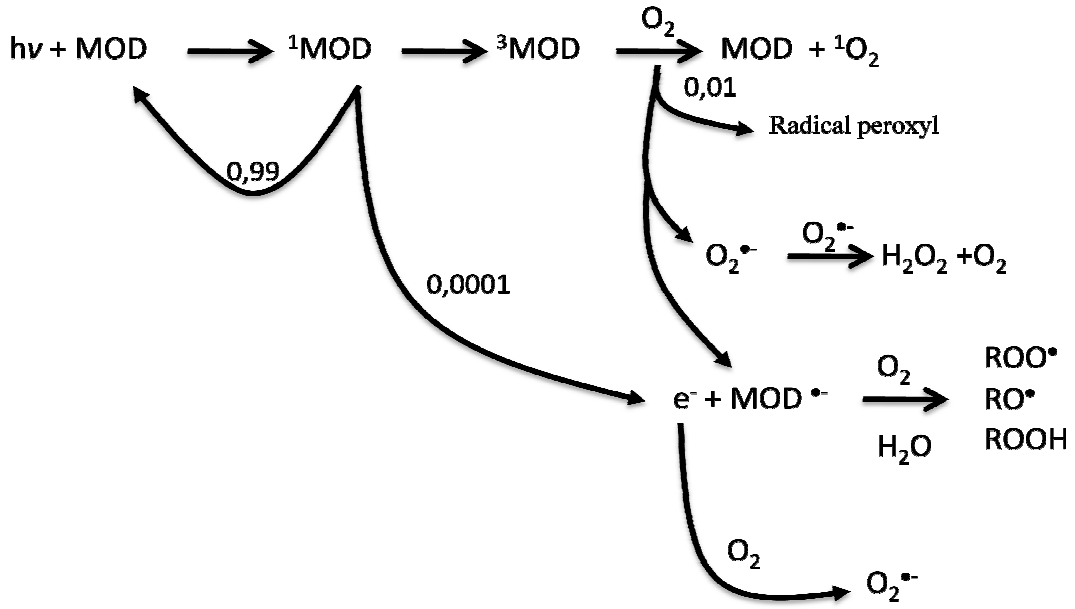


Figure I.2. : Mécanismes de formation des espèces transitoires dans les eaux de surfaces (inspiré de Haag et mills, 1990)

Il existe, cependant, d'autres voies possibles pour la génération de radicaux hydroxyles dans les eaux naturelles : la photolyse des ions nitrates (Zafiriou et True, 1979a ; Zepp et al., 1987b ; Zellner et al., 1990 ; Mack et Bolton, 1999), la photolyse des ions nitrites (Zafiriou et True, 1979b ; Zafiriou et Bonneau, 1987), la photolyse du peroxyde d'hydrogène (Draper et Crosby, 1983) et les réactions de type Fenton (Barnes et Sugden, 1986 ; Zepp et al., 1992).

$$NO_2^- \xrightarrow{h\nu} NO + O^{-\bullet} \xrightarrow{H^+} OH^\bullet$$

$$NO_3^- \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O^{\bullet} \xrightarrow{H^+} OH^\bullet$$

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

$$M^{n+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+} + OH^- + OH^\bullet$$

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et oxydantes. Ils peuvent réagir avec de nombreux composés organiques et inorganiques. La figure I.3 résume les différents modes de génération des radicaux hydroxyles dans l'environnement ainsi que les voies concernant leurs réactions notamment avec la matière organique naturelle mais aussi avec les ions hydrogénocarbonates / carbonates et les ions chlorures.

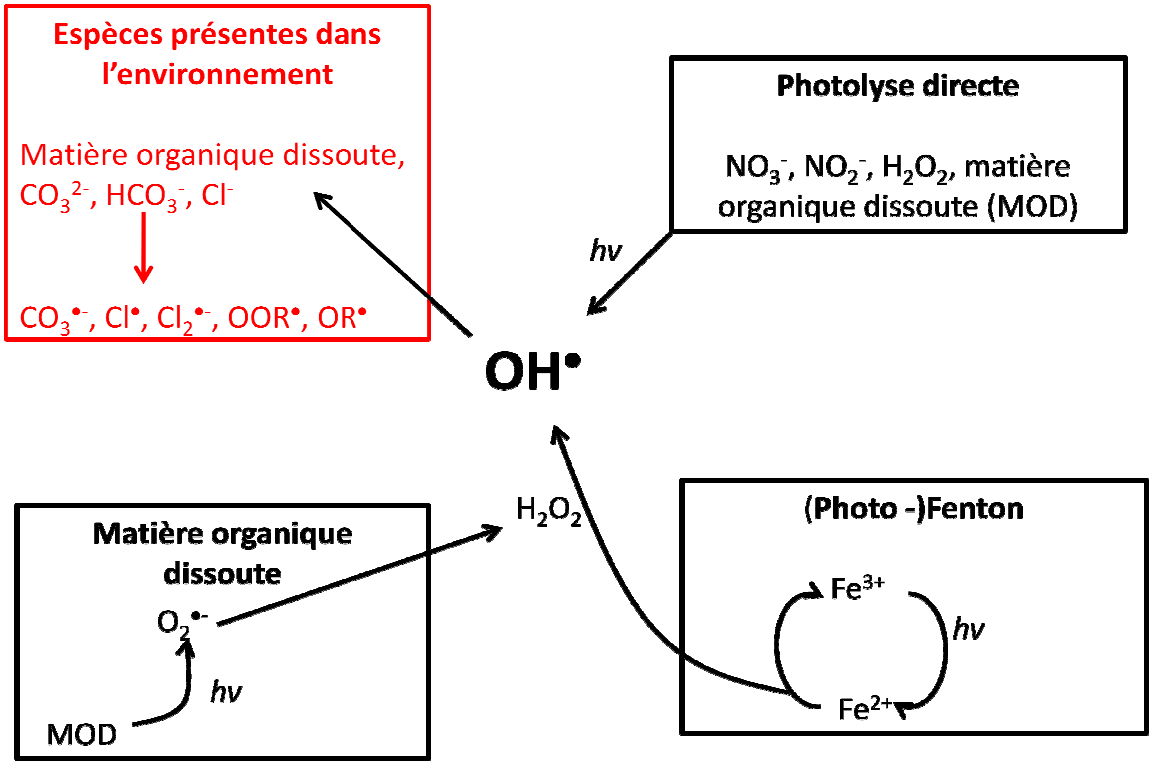


Figure I.3.: Sources de radicaux hydroxyles et production de radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^\bullet$/ $Cl_2^{\bullet-}$ dans les eaux naturelles

Les radicaux hydroxyles peuvent également être produits lors du traitement des eaux, par les procédés d'oxydation avancés (POA).

Les POA sont définis par Glaze et *al*.(1988) comme étant des « *procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ». Une large gamme de procédés d'oxydation avancés est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables.

Tableau I.2 : Classification des procédés d'oxydation avancés

H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton
H_2O_2/Fe^{2+}, UV	Photo-Fenton
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assistée
O_3/H_2O_2, UV	ozonation
O_3/catalyseur	ozonation
O_3/H_2O_2	ozonation
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide, sonochimie (ultrasons), radiolyse

Que les radicaux hydroxyles soient produits dans les eaux naturelles ou bien par procédés d'oxydation, la matrice inorganique va jouer le même rôle de piège vis-à vis de ces radicaux. Certaines réactions de piégeage des radicaux hydroxyles conduisent directement à la formation de radicaux inorganiques. Ces réactions sont connues depuis longtemps ainsi que leurs constantes de vitesse de réaction (tableau I.3) :

Tableau I.3 : Constantes cinétiques de réaction entre les radicaux $OH^\bullet$ et des ions inorganiques

Réactions	**k(mol^{-1} L s^{-1})**	**Références**
$\mathbf{OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^\bullet}$	$8{,}5x10^6$	Buxton et *al.* , 1988
$\mathbf{OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-}}$	$3{,}9x10^8$	Buxton et *al*., 1988
$\mathbf{OH^\bullet + H_2PO^{4-} \rightarrow}$**produits**	$2x10^4$	Maruthamuthu et *al*., 1978
$\mathbf{OH^\bullet + HPO_4^{2-} \rightarrow}$**produits**	$1{,}5x10^5$	Maruthamuthu et *al*., 1978
$\mathbf{OH^\bullet + PO_4^{3-} \rightarrow}$**produits**	$<1x10^7$	Black et *al*., 1970
$\mathbf{OH^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+}}$	$3{,}2x10^8$	Haag et *al*., 1992
$\mathbf{OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2}$	$2x10^9$	Staehelin et *al*., 1985
$\mathbf{OH^\bullet + Cl^- \rightarrow Cl^\bullet + OH^-}$	$4{,}3x10^9$	NIST

Il apparaît donc qu'en fonction des caractéristiques du milieu, et notamment des concentrations en ions hydrogénocarbonates et / ou des ions chlorures, la formation d'espèces oxydantes issues de ces ions doit être envisagée.

D'autres réactions de formation photochimique des radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$ peuvent exister mais peu d'études ont été consacrées à ce sujet. En admettant que les radicaux $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$ se forment par un seul type de réaction, leur vitesse de formation ne peut dépasser celle des radicaux hydroxyles. La matière organique dissoute (MOD) est souvent le principal piégeur des radicaux carbonates dans les eaux naturelles. Lors de l'utilisation des POA, les radicaux peuvent également réagir avec les réactifs utilisés pour leur génération. Les réactions de piégeage des radicaux inorganiques ont lieu avec des vitesses bien inférieures à celles des radicaux hydroxyles avec cette même MOD. En conséquence, dans l'environnement, les concentrations photostationnaires des radicaux carbonates par exemple sont en général de 10^2 à 10^3 fois plus élevées que les concentrations photostationnaires des radicaux hydroxyles. Il s'en suit que les polluants organiques les plus enclins à la réaction avec les radicaux carbonates peuvent réagir plus efficacement avec ces derniers qu'avec les radicaux hydroxyles.

Tableau I.4 : Potentiels standards d'oxydoréduction de quelques oxydants présents dans l'eau (Mokrini et al, 1997) à pH = 0

Oxydant	E° (V/ENH)
$OH^{\bullet}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$HO_2^{\bullet}$	1,70
$Cl_2^{\bullet-}$	2,09
$CO_3^{\bullet-}$	1,78
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Ces radicaux, moins oxydants que le radical $OH^{\bullet}$ (tableau I.4) sont par la même moins performants, et deviennent de véritables réactions parasites dans certains procédés de traitement des eaux en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques. En effet dans les filières de traitement, les procédés d'oxydation par voie chimique sont utilisés tant pour décolorer des eaux résiduaires que pour traiter les eaux de consommation courante ou décontaminer l'eau des nappes. Dans les données issues de la littérature (D'Oliveira *et al*., 1993), l'addition d'anions inorganiques a quasiment toujours été décrite comme ayant un effet inhibiteur de la dégradation des composés soit en raison de l'effet de piège soit en raison de la formation d'une couche adsorbée d'ions à la surface de TiO_2 qui inhibe l'adsorption du composé organique cible pour les traitements photocatalytiques (Guillard et al, 2005). En effet, il a été rapporté qu'au moins une partie de

l'encrassement du photocatalyseur est causée par des intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique. Certains ions inorganiques (chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate) peuvent rentrer en concurrence avec les substances organiques sur les sites actifs des photocatalyseurs (adsorption et compétition). La vitesse de disparition du polluant est alors ralentie par les chlorures, sulfates et phosphates, qui interagissent avec le photocatalyseur à un pH au-dessous du point de charge nulle (pH = 6,3 pour TiO_2) et à des concentrations plus élevées que celles des eaux naturelles. Les particules organiques et inorganiques peuvent se déposer à la surface du catalyseur et interférer avec l'activité photocatalytique.

Une autre étude récente rapporte, au contraire, un effet positif des ions carbonates sur la dégradation d'un composé organique, la dégradation de l'aniline étant significativement améliorée en présence d'ion CO_3^{2-} (Kumar et Mathur, 2006).

I.B. Le radical carbonate

I.B.1. Caractéristiques physico-chimiques

Week et Rabani (1966) ont été les premiers à observer le radical carbonate, par radiolyse pulsée de solutions carbonatées à pH neutre et alcalin. Un spectre d'absorption a été enregistré entre 500 et 700 nm, avec une large bande d'absorption centrée autour de 600 nm, correspondant au maximum d'absorption estimé à 1860±160 mol^{-1} L cm^{-1}. Un spectre identique est obtenu sous différentes conditions expérimentales ($NaHCO_3/H_2O_2$/pH 8,0 ou Na_2CO_3/H_2O_2/pH 13,0) par Behar *et al*, 1970.

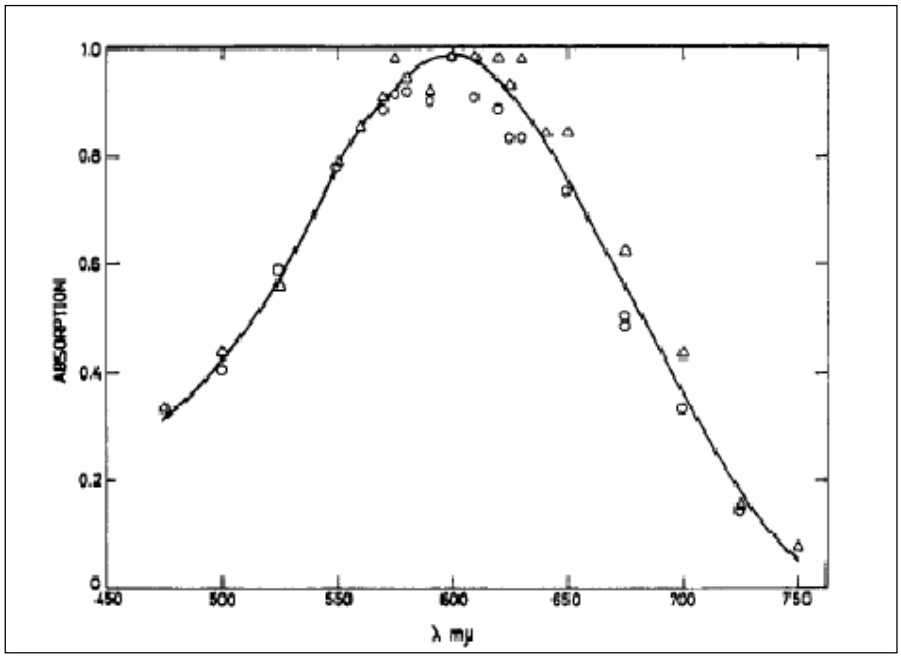


Figure I.4. : Spectre d'absorption UV-visible attribué au radical carbonate obtenu par photolyse flash de solutions saturées en N_2 d'après Behar *et al.* (1970) ($[H_2O_2]=2x10^{-4}$ M $[Na_2CO_3]$= 1 M, pH= 13 ou $[H_2O_2]= 1x10^{-3}$ M, $[NaHCO_3]$=1 M, pH=8)

Chen *et al*, (1973) ont suggéré la présence d'une forme acide et basique du radical carbonate avec un pKa = 9,6±0,3 suivant la réaction :

$$HCO_3^{\bullet} \leftrightarrows CO_3^{\bullet -} + H^+$$

Cependant, cette dépendance au pH est soumise à controverse car les deux formes du radical, acide et basique possèdent des caractéristiques spectrales et des réactivités similaires (Chen et Hoffman, 1974 ; Larson et Zepp, 1988). Zuo *et al*, 1999, ont proposé, pour une force ionique élevée (0,5 M) un pKa = 9,5±0,2, ce résultat est en accord avec Chen *et al*, 1973. Pourtant, cette hypothèse a été mise en doute par plusieurs équipes, dont Dorfman et Adams (1973) puis Eriksen *et al*. (1985) qui ont proposé respectivement un pKa de 7,0 et 8,2.

Il est désormais acquis que, dans l'intervalle de pH 8-13, le radical carbonate n'existe que sous une seule forme (Larson et Zepp, 1988, Lymar *et al.*, 2000).

Les résultats obtenus par Czapski et al (1999) sont toutefois contradictoires avec les études précédentes car aucun changement de spectre n'ayant été observé entre les pH 2,7 et 10, cela suggère que le radical carbonate se comporterait comme un acide fort au pKa négatif.

Le radical $CO_3^{\bullet-}$ est une espèce très réactive dont le potentiel d'oxydation est élevé, 1,58±0,02 V (ENH) à pH=12,5 et I=3 mol.L^{-1} (Huie et *al.*, 1991) pour le couple $HCO_3^{\bullet}/CO_3^{\bullet-}$.

$$CO_3^{\bullet-} + H^+ + e^- \rightarrow HCO_3^-$$

A pH 7,0, le couple utile est $CO_3^{\bullet-}/HCO_3^-$, son potentiel d'oxydoréduction est alors établie à 1,78 V (ENH) (Bonini *et al.*, 2001) par la relation suivante :

$$E°_{(CO3\bullet-,\ H+/\ HCO3-)} = E_{0(CO3\bullet-/\ CO32-)} + 0{,}059\ (pKa - pH)$$ (Bonini *et al.*, 2001).

I.B.2. Méthodes expérimentales d'obtention du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$)

Les méthodes de génération du radical carbonate peuvent être classées en deux catégories :

− la génération "directe" où le radical carbonate est produit sans l'intervention d'autre intermédiaire radicalaire,

− la génération "indirecte", qui fait intervenir une espèce radicalaire intermédiaire réagissant avec les ions hydrogénocarbonate pour former le radical carbonate.

I.B.2.1. Par génération directe

→ Photolyse d'une solution de complexe carbonatoaminé de cobalt(III)

En se basant sur des études antérieures (Basolo et Murmann,1953), Busset *et al.* (2007) ont utilisé le complexe carbonatopentamine(III) pour générer le radical carbonate sous irradiation UV à 254 nm. Le spectre UV/visible de ($[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$, ½ H_2O) en solution aqueuse présente 3 bandes d'absorption :

- à 223 nm avec ε = 7770 mol^{-1} L cm^{-1}
- à 360 nm avec ε = 83 mol^{-1} L cm^{-1}
- à 510 nm avec ε = 69 mol^{-1} L cm^{-1}

L'irradiation de solutions aqueuses de type de carbonato-complexes polyaminés de cobalt-(III) conduit à deux processus simultanés :

− la génération de Co^{2+}_{aq} et d'un radical dérivé de l'oxydation d'un ligand par photooxydoréduction intramoléculaire,

− la formation d'un autre complexe de cobalt(III) par photoaquation (réaction de substitution du ligand carbonate par une molécule d'eau).

Influence du pH :

Busset *et al* (2007) ont observé une variation de pH significative en absence de tampon, due à la libération de NH_3 par photolyse du complexe. Cette élévation de pH pourrait favoriser l'hydrolyse des composés présents dans le milieu réactionnel. Ce résultat indique la nécessité de travailler en milieu tamponné. Dans ces conditions, le pH reste relativement stable au cours de l'irradiation et la formation de Co(II) est observée de manière reproductible.

Rendement quantique de formation de Co(II) :

La photolyse du complexe $Co(NH_3)_5CO_3^+$ inclut deux processus :

$$Co(NH_3)_5CO_3^+ \rightarrow Co^{2+} + CO_3^{\bullet-} + 5NH_3 \qquad \Phi_{photooxydoréduction}\ (254\ nm) = 0,06 \pm 0,01$$

$$Co(NH_3)_5CO_3^+ \rightarrow Co(NH_3)_5OH_2^{3+} + CO_3^{2-} \qquad \Phi_{photoaquation} = 0,11 \pm 0,03$$

Ferraudi et Perkovic (1993) ont montré que le ligand carbonaté oxydé reste à une courte distance du centre métallique réduit pendant environ 1 µs. Les énergies de transition de transfert de charge entre le métal et le ligand sont alors considérées comme étant faibles. Le mécanisme de photogénération de Co^{2+} et $CO_3^{\bullet-}$ peut alors être expliqué par la transformation d'un état excité, issu d'un transfert de charge entre le métal et le ligand, en espèces primaires par une dissociation homolytique d'une liaison cobalt-oxygène (Ferraudi et Perkovic, 1993). Dans ces conditions expérimentales, le rendement quantique de formation du radical carbonate est supposé être identique à celui du Co(II), soit de l'ordre de 0,06 ± 0,01, compte tenu de la réaction suivante :

$$[Co(NH_3)_5CO_3^+] + h\nu \rightarrow Co^{2+} + CO_3^{\bullet-} + 5NH_3$$

Constante de vitesse de réaction du radical carbonate avec $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$:

Chen et al (1973) ont montré que le radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$) peut réagir avec lui-même grâce à une recombinaison de second ordre ou avec le complexe initial :

$CO_3^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-} \rightarrow$ Réaction minoritaire

$CO_3^{\bullet-} + [Co(NH_3)_5CO_3]^+ \rightarrow$ Réaction majoritaire

Busset *et al* (2007) ont estimé la constante de vitesse de réaction entre le radical carbonate et $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ égale à $8{,}8x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}, tandis que Chen *et al* (1973) l'avait estimé à $1x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}.

→ Photolyse flash (λ< 200 nm) de solutions aqueuses d'ion carbonate

La photolyse flash (λ< 200 nm) de solutions aérées de Na_2CO_3 (0,1 mol L^{-1} ; pH 12,8) a été étudiée par Hayon et McGarvey (1967). Le processus photolytique primaire conduit au détachement d'un électron de l'anion avec la formation simultanée de l'anion radical $CO_3^{\bullet-}$ correspondant :

$$CO_3^{2-} + h\nu \rightarrow CO_3^{\bullet-} + e_{aq}^-$$

Même si cette méthode pourrait être potentiellement intéressante, elle sera très fortement limitée dans nos conditions expérimentales par la présence de composés organiques « cibles » dont l'absorption à λ<200 nm risque d'être beaucoup plus forte que celle des ions carbonates.

I.B.2.2. Par génération indirecte en présence d'ions HCO_3^-/CO_3^{2-}

→ Réactions impliquant le radical hydroxyle notamment dans les POA

Photolyse de H_2O_2/UV :

L'irradiation d'une solution de H_2O_2 à 254 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$) par coupure homolytique de la liaison O-O. Ces deux radicaux peuvent ensuite initier une chaine de réactions radicalaires :

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\bullet$$

H_2O_2 peut aussi réagir avec les radicaux $OH^\bullet$:

$$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$$

$$H_2O_2 \rightarrow + OH^\bullet + OH^-$$

En absence de composé cible, la réaction globale devient :

$$2H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Le rendement quantique de la réaction initiale est égale à la moitié ($\Phi = 0{,}5$) du rendement quantique global de photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\Phi = 1{,}0$). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson (1957). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide ($k = 2{,}7x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}). Le rendement quantique de photolyse de H_2O_2 est égal à 1 à 254 nm. La photodécomposition de H_2O_2 conduit à la formation d'eau et d'hydropéroxyde comme produits de

fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique global de photolyse de H_2O_2 est important mais son faible coefficient d'absorption molaire (18,6 mol^{-1} L cm^{-1} à 254 nm) constitue le facteur limitant de ce procédé.

Procédé photo-Fenton

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques (Frank *et al.*, 2007 ; Rodriguez *et al.*, 2002) indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et de l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production de radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$). En milieu acide, l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe mieux que l'ion Fe^{3+} dans la gamme 250-400 nm. La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des radicaux hydroxyles supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad \text{(pH acide)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^{\bullet}$$

La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production des radicaux $OH^{\bullet}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH.

Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de $OH^{\bullet}$ par photolyse de H_2O_2 soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ($\Phi \approx 0,07$ à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe(III) car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que H_2O_2 à 254 nm (Fe(III) : $\varepsilon \approx 1500$ à 3500 mol^{-1} L cm^{-1}; H_2O_2 : $\varepsilon \approx 18,6$ mol^{-1} L cm^{-1}.

Ozonation:

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancé utilisé dans le traitement des eaux potables pour éliminer des polluants réfractaires. Le coefficient d'absorption molaire $\mathcal{E}$ de O_3 à 254 nm est de l'ordre de 3600 mol^{-1} L cm^{-1}. C'est un procédé d'oxydation complexe car les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) sont produits à travers différents chemins réactionnels :

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

$$HO_2^- + 2O_3 \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} + 3O_2$$

Le coefficient d'absorption molaire de O_3 est largement supérieur à celui de H_2O_2 (18,6 mol^{-1} L cm^{-1}) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les limitations qu'offre la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsque que l'on utilise une lampe UV basse pression à mercure. Ces procédés de génération des radicaux hydroxyles sont sensibles à la présence d'ions inorganiques (Tomiyasu et al, 1985), qui engendre une diminution de l'efficacité du système par piégeage des $OH^{\bullet}$.

Photocatalyse avec TiO_2 :

L'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation de polluants organiques par photocatalyse. Il s'agit d'un semi conducteur qui absorbe de la lumière à $\lambda<385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant.

L'étape initiale de ce procédé est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positifs :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$

Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$)*(Trillas et al, 1996)* :

$$TiO_2\ (e^-) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$$

Le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ peut réagir avec H_2O pour donner $OH^{\bullet}$, OH^- et O_2 comme il est montré dans les réactions suivantes :

$$2O_2^{\bullet -} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- + O_2$$

$$H_2O_2 + TiO_2\ (e^-) \rightarrow OH^- + OH^{\bullet}$$

D'autre part les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radicaux $OH^{\bullet}$ *(Hoffmann et al, 1995 ; Prairie et al, 1993)* selon les réactions suivantes :

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads} + H^+$$

$$TiO_2(h^+) + OH^-_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads}$$

Ces réactions ont une grande importance dans les procédés de dégradation oxydante car les concentrations en H_2O et OH^- adsorbé à la surface des particules sont particulièrement élevées.

On peut aussi assister à une oxydation directe par transferts d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :

$$TiO_2(h^+) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + RX^{\bullet +}_{ads}$$

→ ***Réactions utilisant des états excités triplets de photosensibilisateurs aromatiques***

La production de $CO_3^{\bullet-}$ a été réalisée en utilisant le caractère oxydant des états excités triplets de certains composés aromatiques (^{3}Sens)* vis-à-vis de HCO_3^-/CO_3^{2-} en solution aqueuse par Canonica et al. (2005). Les réactions impliquées sont présentées sur la figure I.5. :

$$(^3\text{Sens})^* + HCO_3^- \rightarrow H^+ + \text{Sens}^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$$

$$(^3\text{Sens})^* + CO_3^{2-} \rightarrow \text{Sens}^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$$

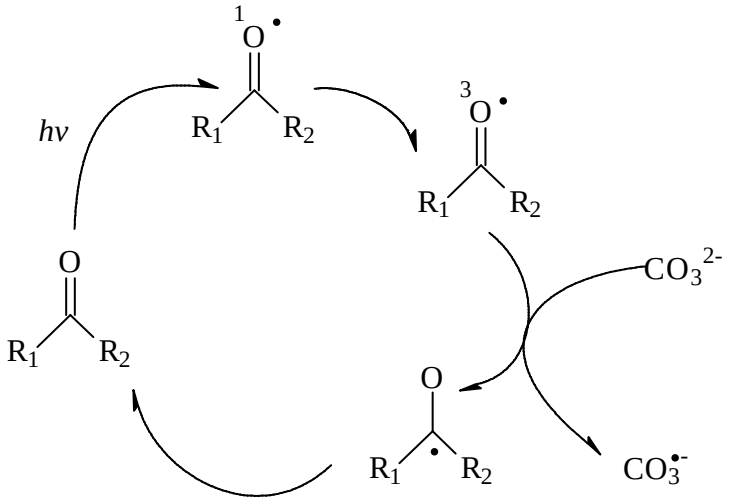


Figure I.5. : Formation du radical carbonate par la photosensibilisation à l'aide d'une cétone

La réaction conduit, alors d'une part, au radical anion aromatique ketyl correspondant (qui réagit avec l'oxygène pour reformer la cétone initiale et le radical $O_2^{\bullet-}$) et d'autre part, au radical carbonate.

Les cétones utilisées par Canonica et al.(2005) : la 4-carboxybenzophénone (CBBP) , la duroquinone (DQ), l'acétophenone (AcT), la 3-methoxyactetophenone (3-metAcT) et la benzophenone (BZ) réagissent avec l'ion carbonate selon les équations et constantes de vitesse suivantes :

$DQ + CO_3^{2-} \rightarrow DQ^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$	$k = (2,7 \pm 0,8)\text{x}10^7$ mol^{-1} L s^{-1}
$CBBP + CO_3^{2-} \rightarrow CBBP^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$	$k = (1,3 \pm 0,2)\text{x}10^6$ mol^{-1} L s^{-1}
$BZ + CO_3^{2-} \rightarrow BZ^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$	$k = (1,2 \pm 0,2)\text{x}10^6$ mol^{-1} L s^{-1}
$3\text{-metAcT} + CO_3^{2-} \rightarrow 3\text{-metAcT}^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-}$	$k = (1,5 \pm 0,6)\text{x}10^4$ mol^{-1} L s^{-1}

$$AcT + CO_3^{2-} \rightarrow AcT^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-} \qquad k = (2,9 \pm 0,6)x10^5\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$$

Ce processus pourrait constituer une source de radicaux carbonates dans les eaux naturelles ensoleillées, car les cétones mises en jeu peuvent correspondre en partie aux composés carbonylés inclus dans les matières organiques naturelles dissoutes.

→ *Réactions du peroxonitrite*

Le peroxonitrite (ONOOH/$ONOO^-$) est un oxydant puissant, instable en présence d'ions carbonate. $ONOO^-$ réagit relativement rapidement avec CO_2 ($k = 3x10^4\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$) en formant $ONOOCO_2^-$ (Lymar et Hurst, 1995), qui se décompose ensuite par rupture homolytique de la liaison peroxo O-O en radicaux NO_2 et $CO_3^{\bullet-}$. La recombinaison de ces deux radicaux aboutit à la formation des ions NO_3^- (Goldstein et Czapski, 1998) selon :

$$CO_3^{\bullet-} + NO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2 + NO_3^- \qquad k = 1,0x10^9\ M^{-1}.s^{-1}$$

Le peroxonitrite de potassium KOONO, généré par la photolyse à 254 nm de KNO_3, peut être dissous dans l'eau et produire des radicaux hydroxyles par une rupture homolytique.

$$ONOO^- + H^+ \rightarrow ONOOH \rightarrow NO_2^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

Le radical carbonate peut aussi être produit à l'obscurité en ajoutant du peroxonitrite de potassium KOONO (solide) directement dans une solution de $NaHCO_3$ (Huang et Mabury, 2000b). Ce mélange forme initialement, des radicaux $OH^{\bullet}$, lesquels sont piégés par HCO_3^-, donnant $CO_3^{\bullet-}$.

→ *Les réactions du radical sulfate $SO_4^{\bullet-}$*

Les radicaux sulfates peuvent oxyder les ions HCO_3^-/CO_3^{2-} en solution aqueuse car ils ont un potentiel redox très élevé (E_0= 2,5-3,1 V (ENH) pour le couple $SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}$). Elango et al. (1985) ont utilisé le procédé de photolyse flash de solutions désoxygénées d'ions persulfate $S_2O_8^{2-}$ en présence de Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$ pour étudier la réaction du radical carbonate avec certaines amines aliphatiques.

I.B.3. Réactivité du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$)

I.B.3.1. Aspect cinétique

La réaction des radicaux carbonates, dans la majorité des cas, est une oxydation par transfert d'électron ou par arrachement d'un atome d'hydrogène. Des transferts de O^- ont été observé lorsque le radical carbonate réagit avec lui-même et avec d'autres radicaux. (Week et Rabani, 1966).

D'une manière générale, les réactions du radical carbonate par arrachement d'hydrogène sont plus lentes que celles par transfert d'électron ; ainsi les réactions par arrachement d'hydrogène sont observées essentiellement pour certains alcools (Clifton et Huie, 1993) et amines primaires (Chen *et al*, 1975). En fonction de la nature et de la structure des composés, les constantes de vitesse des radicaux carbonates varient fortement (de $1\text{-}10^5$ mol^{-1} L s^{-1} pour les molécules organiques aliphatiques typiques, de $10^6\text{-}10^8$ mol^{-1} L s^{-1} pour d'autres types de molécules). Les constantes de vitesse de réaction de $CO_3^{\bullet-}$, avec près de 200 composés sont disponibles en ligne sur le site de « National Institute of Standards and Technology »

Les données bibliographiques, concernant la réactivité du radical carbonate avec des composés organiques et inorganiques, demeurent incomplètes. Seules quelques constantes sont désormais connues.

Réaction avec des composés inorganiques

Le tableau I.5. présente les constantes de vitesse de réaction des radicaux carbonates avec différents composés inorganiques. Les valeurs obtenues sont comprises entre $3{,}4x10^4$ mol^{-1} L s^{-1} $6{,}5x10^8$ mol^{-1} L s^{-1}, avec des différences relativement élevées entre les différents composés.

Tableau I.5 : Constantes de vitesse de réaction de $CO_3^{\bullet-}$ avec quelques composés à 25°C

Composé	$k_{CO3\bullet-,M}$ (mol^{-1} L s^{-1}) (pH)	Référence
BrO_2^-	$1{,}1x10^8$ (13)	Buxton *et al*, 1968
BrO^-	$4{,}3x10^7$ (13)	Buxton *et al*, 1968
Br^-	$3{,}4x10^4$ (12)	Huie *et al*, 1991
I^-	$2{,}5x10^8$ (11,4)	Huie *et al*, 1991
O_3	$<1x10^5$	Sehested *et al*, 1995
H_2O_2	$4{,}3x10^5$	Draganic *et al*, 1991
HO_2^-	$3x10^7$	Draganic *et al*, 1986
$O_2^{\bullet-}$	$6{,}5x10^8$	Eriksen *et al*, 1985
SO_3^{2-}	$1{,}3x10^7$	Lilie *et al*, 1978
NO_2^-	$6{,}6x10^5$	Huie *et al*, 1991

Réaction avec des composés organiques

Le radical carbonate réagit avec :

- les alcools en C1 à C6 par arrachement d'un atome d'hydrogène ($k = 10^3 – 5x10^4$ mol^{-1} L s^{-1} ; Clifton et Huie, 1993),

- avec des amines aliphatiques, de($k = 4x10^5$ mol^{-1} L s^{-1} à $k = 6,4x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}) en fonction de la nature des substituants (Elango *et al.*, 1985) par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par arrachement d'un électron,

- avec des composés soufrés tel que les disulfures (RSSR) (Bonifacic et Asmus, 1976). En fonction du substituant R et des conditions de pH, les constantes de vitesse vont de $k = 4,4x10^7$ et $k = 1x10^8$ mol^{-1} L s^{-1},

- avec des acides aminés soufrés tels que la cystéine ($k = 4,7x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}), la méthionine ($k = 3,6x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}), la tyrosine ($k = 4,5x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}), l'histidine ($k = 5,6x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}) et le tryptophane ($k = 7x10^8$ mol^{-1} L s^{-1}), (Chen et Hoffman, 1975,a)

- avec des composés aromatiques simples tels que le benzène ($k = (3,2 +/- 0.7)\ x10^5$ mol^{-1} L s^{-1}), l'aniline ($k = 4,6x10^8$ mol^{-1} L s^{-1}) ou le phénol ($k = 2,2x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}), (Umschalag et Herrmann, 1999). Les composés les plus réactifs sont les dérivés du phénol et de l'aniline. Les valeurs des constantes cinétiques dépendent de la nature du groupement porté par le noyau aromatique ainsi que du pH pour les groupements ionisables.

- avec certains pesticides dont les constantes de vitesse varient de $2,4x10^5$ mol^{-1} L s^{-1} (Huang et Mabury, 2000b) pour l'hexazinone à $(11 \pm 5)x10^7$ mol^{-1} L s^{-1} (Canonica *et al*, 2005)

La majorité des constantes de vitesse, impliquant le radical carbonate, a été déterminée en suivant la décroissance du signal d'absorption du radical $CO_3^{\bullet-}$ à 600 nm par des techniques de radiolyse pulsée ou de photolyse flash. Les techniques de cinétique compétitive permettent aussi de déterminer, avec fiabilité, les constantes de vitesse du radical carbonate avec différents composés.

Le tableau I.6. présente les constantes de vitesse de réaction des radicaux carbonates avec différents composés organiques. Les valeurs obtenues sont comprises entre $1x10^2$ mol^{-1} L s^{-1} $1,8x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}, avec des fortes variations entre les différents composés.

Tableau I.6. : Constantes de vitesse de réaction de $CO_3^{\bullet-}$ avec des composés organiques

Composé	$k_{CO3\bullet-,M}$ (mol^{-1} L s^{-1}) (pH)	Référence
Benzène	$3,2x10^5$	Umschlag et Herrmann, 1999
Nitrobenzène	$<1,3x10^2$	Umschlag et Herrmann, 1999
Chlorobenzène	$(2,7 \pm 0,5)x10^5$	Umschlag et Herrmann, 1999
Phénol	$2,2x10^7$ $1,6x10^7$	Umschlag et Herrmann, 1999 Busset, 2007
Toluène	$(6,8 \pm 2,3)x10^4$	Umschlag et Herrmann, 1999
Aniline	$5,0x10^8$ (8,5)	*Elango et al*, 1994
N-méthylaniline	$1,8x10^9$	Lilie *et al*, 1978
4-chloroaniline	$4,3x10^8$	Elango *et al*, 1984
Phénylaniline	$5,0x10^4$	Neta *et al*, 1988
Diéthylaniline	$3,8x10^6$ (11,5)	Elango *et al*, 1985
Triméhylaniline	$6,4x10^6$ (11,5)	Elango *et al*, 1985
Benzylaniline	$7,5x10^5$ (11,5)	Elango *et al*, 1985

Réaction avec des pesticides

Les constantes de vitesse de réaction du radical carbonate avec certains pesticides ont également été déterminées (tableau I.7.). Les valeurs obtenues montrent que l'on obtient des constantes de vitesse variant entre 10^5 et 10^7 mol^{-1} L s^{-1}.

Tableau I.7. : Constantes de vitesse de réaction de $CO_3^{\bullet-}$ avec des pesticides

Composé	$k_{CO3\bullet-,M}$ (mol^{-1} L s^{-1})	Méthode	Référence
Ametryn	$(0,74 \pm 0,38)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Prometryn	$(0,61 \pm 0,12)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Terbutryn	$(0,49 \pm 0,13)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Irgarol	$(0,73 \pm 0,12)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Atraton	$(0,43 \pm 0,09)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Atrazine	$4,0x10^6$ $(0,37 \pm 0,18)x10^7$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b Canonica *et al*, 2005
Hexazinone	$2,4x10^5$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Benthiocarb	$2,8x10^5$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Carbendazim	$(6 \pm 2)x10^6$	Modélisation cinétique	Mazellier *et al*, 2002
Chlorotoluron	$(1,7 \pm 0,4)x10^7$ $(2,2 \pm 1,8)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Diuron	$(0,83 \pm 0,24)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Fenuron	$(0,54 \pm 0,06)x10^7$ $(0,60 \pm 0,3)x10^7$	Photolyse flash Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Fluometuron	$4,2x10^6$ $(0,40 \pm 0,30)x10^7$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000 Canonica *et al*, 2005
Isoproturon	$2,5x10^7$ $(3,0 \pm 0,4)x10^7$ $(2,6 \pm 0,6)x10^7$	Photolyse flash Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Metoxuron	$(8,10 \pm 0,6)x10^7$ $(11 \pm 5)x10^7$	Photolyse flash Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Monuron	$(1,5 \pm 0,4)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Malathion	$8,9x10^5$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Phorate	$1,2x10^7$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Fenthion	$2,0x10^7$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Methylparathion	$2,0x10^5$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b
Parathion	$(2,8 \pm 0,2)x10^6$	Modélisation cinétique	Changlong Wu *et al*, 2010
Chlorpyrifos	$(8,8 \pm 0,4)x10^6$	Modélisation cinétique	Changlong Wu *et al*, 2010
Propanil	$(1,4 \pm 0,7)x10^7$	Cinétique compétitive	Canonica *et al*, 2005
Thiazafluron	$3,6x10^5$	Cinétique compétitive	Huang et Mabury, 2000b

I.B.3.2. Produit de dégradation

Il a été démontré que le radical carbonate générait les mêmes photoproduits que le radical hydroxyle pour certains composés aliphatiques tels que l'éthanol pour lequel on observe la formation d'acétaldéhyde et d'acide acétique.

En présence d'ions hydrogénocarbonate et lors de l'utilisation de procédés d'oxydation avancés, les composés aromatiques (phénol, aniline, acide benzoïque) peuvent engendrer la formation de produits de couplage (dihydroxybiphényl pour le phénol, 2-aminodiphénnylamine pour l'aniline). De plus l'apparition de coloration dans les mélanges réactionnels, a été observée, ce qui semble indiquer des

réactions de couplage avec des groupements chromophores conjugués (Peyton *et al*, 1998). Ce type de réaction semble, cependant, marginal.

Cas des amines

Dans le cas des amines, les produits de dégradation pour quatre amines aliphatiques ont été identifiés (Elango *et al*.,1985) :

- le N-butyraldéhyde pour la N-butylamine,
- le cyclohexanone pour la cyclohexylamine,
- le N-propionaldehyde correspondant à la di-N-propylamine,
- l'acétaldéhyde à la triéthylamine .

La formation des dérivés carbonylés résulterait d'une réaction du radical carbonate avec une amine primaire ou secondaire par arrachement d'électron et/ou arrachement d'un atome d'hydrogène, ou d'une réaction du radical carbonate avec les amines tertiaires par arrachement d'électron tertiaire (Elango et al., 1985).

Cas des composés soufrés

Dans le cas des composés soufrés, l'oxydation du thioanisole conduit majoritairement à la formation du methylphenylsulfoxyde, confirmant ainsi que le site de réaction est situé sur l'atome de soufre. Le même type de dérivé est formé lors de la réaction du radical carbonate avec le fenthion et le dibenzothiophène (pesticides).

Pour ces trois composés, le site le plus réactif pour $CO_3^{\bullet-}$ est l'atome de soufre. Le mécanisme primaire de réaction indique d'abord une conversion en sulfoxyde correspondant, suivie d'une lente production de sulfone.

En présence de fortes concentrations en $CO_3^{\bullet-}$, deux radicaux carbonates participeraient à la formation de sulfoxyde. Le transfert d'électron initial de l'atome de soufre au premier $CO_3^{\bullet-}$ a lieu pour former le radical cation. La formation du sulfoxyde peut alors s'effectuer à travers un transfert de O^- à partir d'un second $CO_3^{\bullet-}$ vers le cation radical soufré.

I.C. Le radical chlore (atome de chlore) et dichlorure : $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$

I.C.1. Caractéristiques physico-chimiques

Ces radicaux peuvent être détectés par spectrométrie UV/Visible aux longueurs d'onde suivantes (Buxton *et al*., 1988 ; Nagarajan *et al*., 1985) :

$Cl^{\bullet}$: 340-350 nm ($\varepsilon_{340} \approx 5000 \pm 1000$ mol^{-1} L cm^{-1} $\varepsilon_{350} \approx 3800$ mol^{-1} L cm^{-1})

$Cl_2^{\bullet-}$: 454 nm ($\varepsilon_{454} \approx 1300 \pm 300$ mol^{-1} L cm^{-1})

Le potentiel d'oxydation des radicaux $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ est presque aussi élevé que celui de $HO^{\bullet}$ (Le Truong *et al*., 2004) :

$$Cl^{\bullet} + e^- \rightarrow Cl^- \qquad E^0 = 2{,}41 \text{ V}$$

$$Cl_2^{\bullet-} + e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad E^0 = 2{,}09 \text{ V}$$

$$HO^{\bullet} + e^- \rightarrow HO^- \qquad E^0 = 2{,}7 \text{ V}$$

Comme le radical hydroxyle, les radicaux $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ peuvent réagir par transfert d'électron, arrachement d'un atome d'hydrogène ou addition sur une double liaison. Il faut noter que les ions chlorures sont souvent présents dans la solution à cause de l'apport de NaCl (augmentation de la conductivité) ou de HCl (acidification).

Le radical $Cl_2^{\bullet-}$ est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydoréduction égale à 2,09 V (ENH) pour le couple $Cl_2^{\bullet-}$ /$2Cl^-$. (Shwarz *et al*, 1984)

I.C.2. Méthode expérimentale d'obtention des radicaux chlorés

La formation des radicaux $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ peut provenir de plusieurs réactions :

→ l'oxydation de l'ion chlorure par le radical hydroxyle formant le radical chlorure $Cl^{\bullet}$ suivant une série de réactions réversibles proposées par Jayson *et al*. (1973), De Laat *et al*. (2004), Yu et Barker (2003):

$$Cl^- + OH^{\bullet} \leftrightarrows ClOH^{\bullet-} \qquad K = 0{,}70 \pm 0{,}13 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

$$ClOH^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrows Cl^{\bullet} + H_2O \qquad K = (7{,}2 \pm 1{,}6)\ 10^6 \quad \text{mol}^{-1} \text{ L}$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows Cl_2^{\bullet-} \qquad K = (1{,}4 \pm 0{,}2)\ 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

De Laat *et al.* ont ainsi montré que le radical $Cl_2^{\bullet-}$ était l'espèce majoritaire à pH < 4 comme le montre la figure I.6.

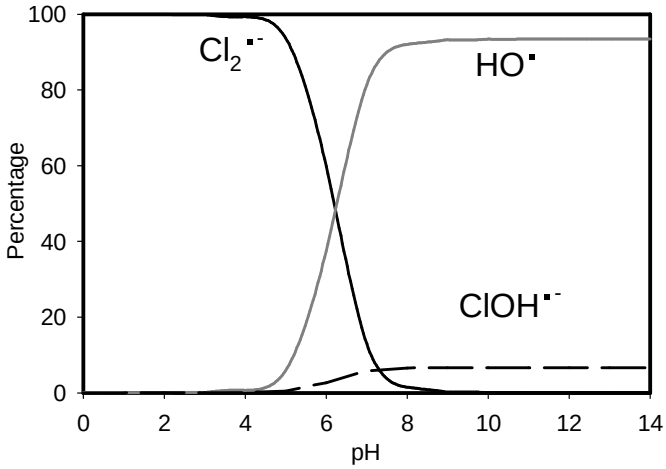


Figure I.6. : Influence du pH sur la répartition des radicaux pour une concentration totale en ions Cl^- égale à 0,1 M (De Laat *et al.*, 2004)

La photolyse d'un composé organochloré (comme le 4-chlorophénol, par exemple) :

$$RCl + h\nu\ (248\ nm) \rightarrow R^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

La photolyse de l'ion chlorure à $\lambda < 200$ nm (Buxton *et al.*, 1988) :

$$Cl^- + h\nu \rightarrow Cl^{\bullet} + e^-_{aq}$$

La photolyse du complexe $FeCl^{2+}$ (Thorton et Laurence, 1973 ; Nadtochenko et Kiwi, 1998) :

$$FeCl^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + Cl^{\bullet}$$

L'utilisation du triplet d'un photosensibilisateur en présence d'ions Cl^- (Brigante et al, 2011) :

$$1NN + H_3O^+ \rightarrow {}^3 1NNH^+ + H_2O$$

$${}^3 1NNH^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow 1NN^{\bullet -} + Cl^{\bullet} + H_3O^+$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows Cl_2^{\bullet -}$$

I.C.4. Réactivité des radicaux chlorés $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet -}$

La décomposition de $Cl_2^{\bullet -}$ a été étudiée en détail tant en photolyse flash qu'en radiolyse pulsée. Il a été montré qu'en présence d'une faible concentration de $Cl_2^{\bullet -}$, sa cinétique de disparition suivait un ordre 1 tandis qu'en présence d'une forte concentration, sa cinétique de disparition suivait une cinétique d'ordre 2.

Avec des composés minéraux :

Peu d'études existent concernant la réactivité des radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$. Cependant, lors de l'étude du procédé Fenton, il a été montré que $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ réagissaient avec le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène. Les réactions impliquées sont consignées dans le tableau I.7.

Tableau I.7. : Réaction des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ et $Cl^{\bullet}$ avec quelques composées inorganiques

N°	Réactions	k ($mol^{-1}L^{-1}s^{-1}$)	Références
1	$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + Cl^- + H^+$	$1{,}0x10^9$ $(2{,}0\pm0{,}3)x10^9$	De Laat et *al*, 2004 Yu et Barker, 2003
2	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + 2Cl^- + H^+$	$4{,}1x10^4$ $(1{,}4\pm0{,}2)x10^6$	De Laat et *al*, 2004 Yu et Barker, 2003
3	$Cl^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + Fe^{3+}$	$5{,}9x10^9$	De Laat et *al*, 2004
4	$Cl_2^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + FeCl^{2+}$	$1{,}4x10^7$	De Laat et *al*, 2004

Avec des composés organiques :

Les constantes de vitesse d'oxydation de ces radicaux avec certains composés organiques sont de l'ordre de 10^3 à 10^8 $mol^{-1}L\ s^{-1}$ pour $Cl_2^{\bullet-}$.

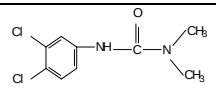
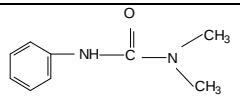
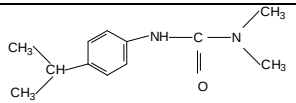
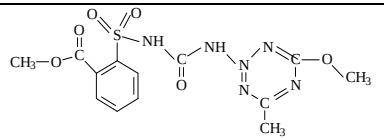
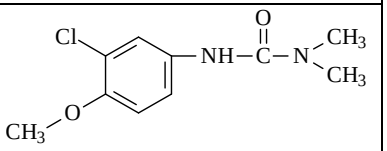
En conclusion, les constantes de vitesse de réaction des radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$ avec des composés organiques en milieu aqueux n'ont pas encore fait l'objet d'études approfondies. Par conséquent on ne dispose que de très peu de données. En présence d'ions chlorures et en milieu acide, la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions chlorures va conduire à la formation de radicaux $Cl^{\bullet}$ en faible quantité et d'une majorité de radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ qui seront probablement moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Cependant, une différence au niveau des constantes de vitesse ne signifie pas nécessairement que les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ jouent un rôle négligeable. Les radicaux chlores $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ sont encore peu étudiés, et les quelques études réalisées à ce sujet traitent essentiellement de leur rôle dans la phase aqueuse des nuages.

Pourtant, la salinité d'un milieu marin est évaluée en g/l de sels dissous (surtout NaCl) ou en % d'ion chlorure (chlorinité). Par conséquent, la salinité de l'eau de mer est d'environ 35 g/l, sa chlorinité de 19,4 pour mille. La salinité des milieux aquatiques varie donc de 0 g/l à plus de 100 g/l. D'où l'importance de mesurer le rôle, l'influence ainsi que la réactivité des radicaux chlorés vis-à-vis des polluants dans le milieu aqueux, et la nécessité d'études supplémentaires plus approfondies afin d'évaluer la contribution éventuelle de ces radicaux dans la dégradation de composés cibles et par la même, de la nécessité de caractériser les produits de dégradation formés.

I.D. Composés modèles étudiés

Dans ce travail, nous avons choisi des composés modèles pour lesquels il existait déjà des données concernant la réactivité avec les radicaux carbonates, excepté pour le metsulfuron méthyl.
Les principales données ainsi que les propriétés physico-chimiques et toxicologiques des herbicides faisant l'objet de cette étude sont regroupées dans le tableau I.8.:

Tableau I.8. : Données physico-chimiques des herbicides étudiés (The pesticide manual, Incorporating the agrochemicals Handbook, thenth edition, 1994)

	Diuron	**Fenuron**	**Isoproturon**	**Metsulfuron methyl**	**Metoxuron**
Structure					
Masse molaire	232 g/mol	164 g/mol	206 g/mol	381 g/mol	228.7 g/mol
Solubilité dans l'eau (mg/L)	36,4	3850	65	550(pH = 5) 2790(pH = 7) 213000(pH = 9)	678
Log Kow	2,9	1.8	2,5	-1.74 (pH = 7)	1.60
Pression vapeur (Pa)	$1{,}1.10^{-6}$	21.10^{-3}	$3{,}3.10^{-6}$	33.10^{-4}	$4{,}3.10^{-3}$
λmax (nm)	247	238	240	240	241

I.D.1. Constantes de vitesse de réaction du radical $CO_3^{\bullet-}$ vis-à-vis des composés étudiés

Le tableau I.9. présente les valeurs des constantes de vitesse de réaction du radical carbonate avec les composés utilisés au cours de l'étude.

Tableau I.9.: Constantes de vitesse de réaction du radical carbonate sur les composés étudiés

composé	$k_{CO_3^{\bullet-}}$ (10^7 $mol^{-1}L\ s^{-1}$)	Procédé	Référence
Fénuron	0,60±0,3	Photosensibilisation duroquinone (366 nm) ; pH = 11,8 ; cinétique compétitive référence : 4-nitroaniline ($k_{OH\bullet} = 7,3x10^7$ $mol^{-1L}s^{-1}$)	Canonica, 2005
	0,54±0,06	Photolyse flash	
Diuron	0,83±0,24	Photosensibilisation 4-carboxybenzophenone (366 nm) ; pH = 8,2 ; cinétique compétitive référence : 4-nitroaniline ($k_{OH\bullet} = 7,3x10^7$ $mol^{-1L}s^{-1}$)	Canonica, 2005
Isoproturon	≈2,5	Photolyse flash	Canonica, 2005
	3,0±0,4	Photosensibilisation 4-carboxybenzophenone (366 nm) ; pH = 8,2 ; cinétique compétitive référence : 4-nitroaniline ($k_{OH\bullet} = 7,3x10^7$ $mol^{-1L}s^{-1-1}s^{-1}$)	
	2,6±0,6	Photosensibilisation duroquinone (366 nm) ; pH = 11,5 ; cinétique compétitive référence : 4-nitroaniline ($k_{OH\bullet} = 7,3x10^7$ $mol^{-1}Ls^{-1}$)	

Les composés réagissent avec les radicaux carbonates avec des constantes de vitesses comprises entre $0,54x10^7$ et $3,0x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}.

I.D.2.Existe-il des produits de dégradation « spécifiques » au radical $CO_3^{\bullet-}$?

Il existe très peu de travaux déjà publiés dans lesquels les produits de dégradation entre le radical carbonate et les composés sélectionnés dans cette étude ont été identifiés.

→ *Produits de dégradation du fénuron* :

Seuls les produits de dégradation du fénuron ont fait l'objet d'étude. Busset (2006) a identifié six produits de dégradation majoritaires lorsque la dégradation du fénuron était induite par le radical carbonate. Parmi ces six produits observés, deux ne sont pas observés lorsque la dégradation du fénuron est induite par le radical hydroxyle. Il semblerait donc qu'il puisse

exister des produits spécifiques au radical carbonate. La formation d'un dérivé d'une quinone-imine a été confirmée par Nguyen (2010).

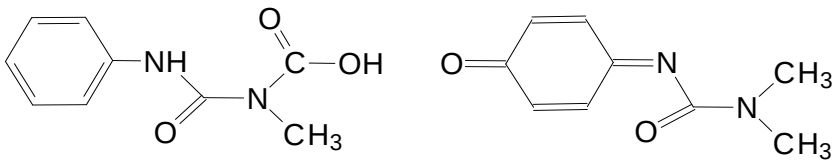


Figure I.7.: Produits de dégradation du fénuron spécifique au radical carbonate (Busset, 2006)

Produits de dégradation probable des composés étudiés :

Cependant, il a été démontré que le radical carbonate générait souvent les mêmes photoproduits que le radical hydroxyle notamment pour les composés aliphatiques, mais également dans le cas du fénuron où quatre produits de dégradation sont identiques aux deux radicaux.

A partir de cette observation, on peut penser que les produits formés par la dégradation des composés étudiés par le radical carbonate pourrait engendrer le même type de structure. Les principales transformations envisagées sont présentées ci-dessous.

- **N-déméthylation**

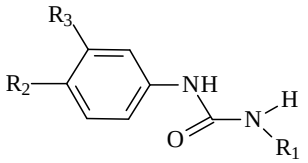


Figure I.8.: Structure d'un composé phénylurée N-déméthylé

La formation de composés N-déméthylés est supposée s'effectuer via un intermédiaire N-hydroxyméthyle. Dans cette hypothèse, celui-ci devrait se dégrader avec libération de formaldéhyde ou s'oxyder pour former un composé N-formyle lui-même hydrolysable

(Crosby et Tang, 1969). Le carbinolamine, étant instable en milieu aqueux, n'a jamais été identifié mais la formation de formaldéhyde, a par contre, été observée, renforçant ainsi l'hypothèse de son existence (Tanaka *et al*, 1979 et 1982-b).

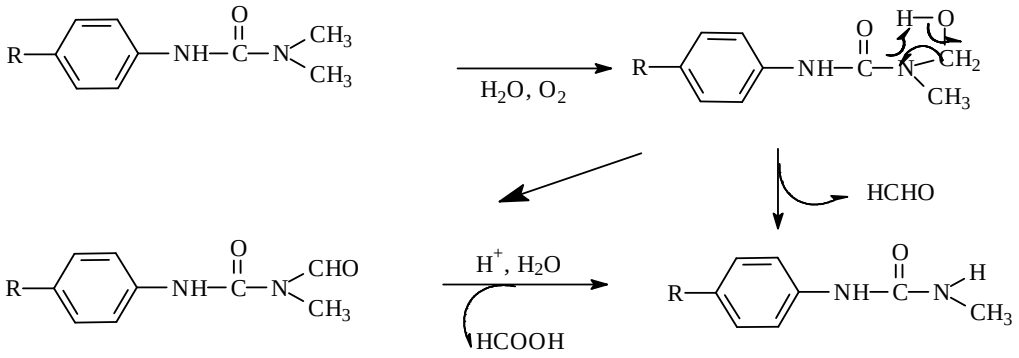


Figure I.9. : Mécanisme de déméthylation par photolyse en milieu aqueux (Tanaka et al, 1982-b ; Sukul et Chowdhury, 1995)

Un autre mécanisme a été proposé par (Jirkovsky *et al*, 1997), considérant que l'étape de déméthylation ne dépend pas de la présence d'oxygène. Ce mécanisme conduit directement au composé N-déméthylé en postulant un réarrangement initié par photolyse suivi d'une hydrolyse.

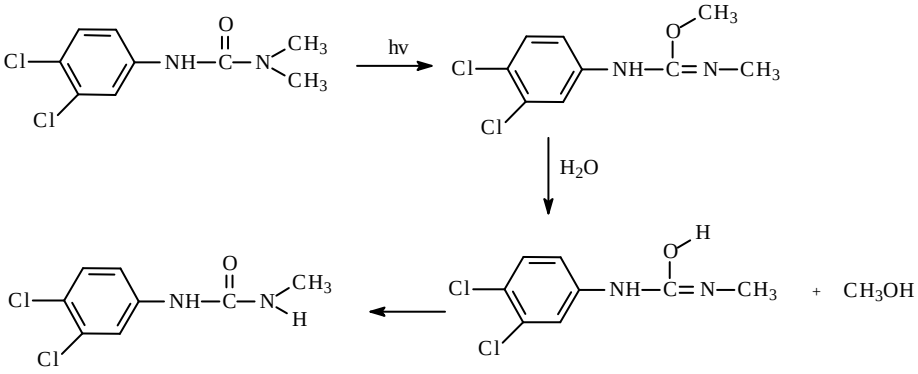


Figure I.10. : Mécanisme de déméthylation directe par photolyse

en milieu aqueux (Jirkovsky *et al*, 1997)

➢ **Hydroxylation**

L'hydroxylation du cycle aromatique a été observée pour la première fois par Crosby et Tang, (1969) dans le cas de la photolyse du monuron puis rapportée pour d'autres phénylurées.

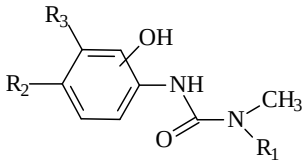


Figure I.11. : Structure d'un composé phénylurée hydroxylé

➢ **Oligomérisation**

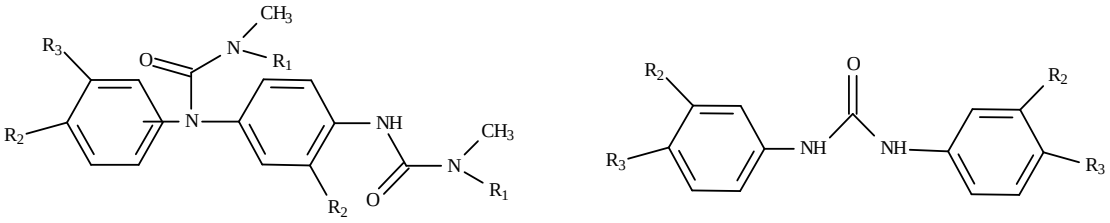
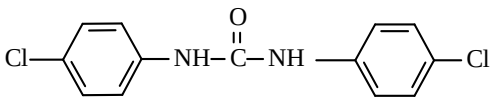


Figure I.12.: Structure d'un composé phénylurée oligomérisé

Observée dès 1968 dans le cas du métobromuron (Rosen et Strusz, 1968), l'oligomérisation constitue une voie décrite de dégradation des phénylurées en conditions photocatalytiques.
Plusieurs dimères voire trimères ont été identifiés :

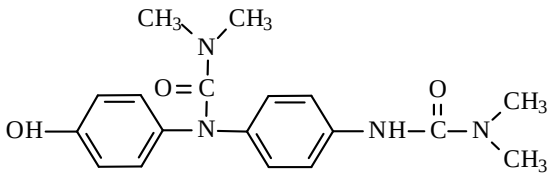
- dimères de types dichlorocabanilide, résultant d'une rupture de la liaison entre le carbonyle et l'azote terminal et d'un intermédiaire chlorophényl isocyanate (Crosby et Tang, 1969 ; Tanaka *et al*, 1977)



4,4 dichlorocarbanilide

- dimère et trimère résultant d'une déchloration radicalaire puis d'un couplage par attaque en position ortho (Tanaka *et al*, 1977 et 1981)

- dimère déchlorés et hydroxylés couplés en para



dimère monohydroxylé

La plupart des travaux de recherche concernant la cinétique de dégradation des composés sélectionnés induit par le radical carbonate a été menée essentiellement par photolyse flash ou par radiolyse pulsée. Ceci nous a mené à réaliser une étude de cinétique de dégradation de ces composés par photolyse continue à 365 nm d'un complexe carbonatoaminé de cobalt (III) et d'autres procédés photochimique tel que H_2O_2/UV en présence d'ion hydrogénocarbonate ou l'utilisation du triplet de cétone aromatique en présence d'ions carbonate sous irradiation continue à 365 nm. Une comparaison des différents résultats obtenus par ces procédés a été réalisée.

L'identification des produits de dégradation, obtenue à partir des différents procédés étudiés a également été effectuée ; les travaux actuels ayant essentiellement mis l'accent les produits de dégradation induits par le radical hydroxyle. Peu de travaux ont été consacrés à ceux induits par le radical carbonate.

Références ibliographiques

AGUER J. P., RICHARD C. (1996), "Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids", *Pestic. Sci.*, **46** (2), 151-155.

ADAMS D. J., BARLOW S., BUXTON G. V., MALONE T. M., SALMON. A., (1995)," Evaluation of stability constant of $Cl_2^{\circ -}$ in neutral aqueous solution", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 3303-3305.

ANBAR M. and THOMAS J.K. (1964) « Pulse radiolysis studies of aqueous sodium chloride solutions », Journal of Physical Chemistry, 68, 3829-3835.

BARNES A. R. et SUGDEN J. K. (1986), « The hydroxyl radical in aqueous media », Pharma. Acta Helv., 61, 218-227.

BASOLO et MUMMANN (1953). "Synthesis of cobalt (III) carbonato complex for $CO_3^{\bullet -}$ radical studies", Inorg. Synth., (4), 171-172.

BAXENDALE J.H., and WILSON J.A., (1957)," The photolysis of hydrogen peroxide at high light intesities", Trans. Faraday Soc., 53, 344-356.

BEHAR D., CZAPSKI G., DUCHOVNY I. (1970), "Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions"**,** *J. Phys. Chem*., **74** (10), 2206-2210.

BEHRA P. et SIGG L., « Chimie des eaux naturelles », Lettres des sciences chimiques du CNRS, novembre 1999

www.belgochlor.be., 2004

BIELSKI B.H., CABELLI D.E., ARUDA R.L., and ROSS A.B. (1985) « Reactivity of $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem.* **14**, 1041-1077.

BLACK E.D, HAYON E. (1970), "Pulse radiolysis of phosphate anions $H_2PO_4^-$, HPO_4^-, PO_4^{3-} and $P_2O_7^{4-}$ in aqueous solutions". J. Phys. Chem., 74 , 3199-3203.

BONIFACIC M. et ASMUS K. D., (1976), « Free radical oxidation of organic disulfides », J. Phys. Chem. 80(21), 2426-2430.

BRIGANTE M, CHARBOUILLOT T., VIONE D. and MAILHOT G. (2010),"Photochemistry of 1-nitronaphtalène: a potential source of singulet oxygen and radical species in atmospheric waters", Journal Physical Chemistry A, 114, 2830-2836.

BROSZIEWICZ, R. K. (1976)"The pulse radiolysis study of $NaNO_2$ and $NaNO_3$ solutions." Bull. Acad. Pol. Sci. Sedr. Sci. Chim. 24:221– 229.

BONINI M. G., AUGUSTO O. (2001), Carbon dioxide stimulates the production of thiyl, sulfinyl, and disulfide radical anion from thiol oxidation by peroxynitrite, Journal of Biological Chemistry, **276** (13), 9749-9754.

BUSSET C. (2006), Réactivité des radicaux carbonate avec des pesticides (phénylurées, triazines) en solution aqueuse, Thèse d'Université de Poitiers, France.

BUSSET C., MAZELLIER P., SARAKHA M., DE LAAT J. (2007), Photochemical generation of carbonate radicals and their reactivity with phenol, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **185** (2-3), 127.

BUXTON G., WILMARTH W. K., (1968), " Aqueous chemistry of inorganic free radicals V. Carbon monoxide as scavager for hydroxyl radicals generated by photolysis of hydrgen peroxide, J. Phys. Chem., 67(12), 2835-2841.

BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P., ROSS A. B. (1988), "Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH°/O_2^-$) in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (2), 513-886.

BUXTON G. V., BYDER M., SALMON G. A. (1998)," Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution, part I. The equilibrium $Cl° + Cl^- = Cl_2°^-$", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94, 653-657.

CANONICA S., KOHN T., MAC M., REAL F. J., WIRZ J., VON GUNTEN U. (2005), "Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, **39** (23), 9182-9188.

CHANGLONG W., KARL G. L., (2010)," Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: roles of hydroxyles and carbonate radicals", Water research, **44**, 3585-3594.

CHEN S. -N., COPE V. W., HOFFMAN M. Z. (1973), "Behavior of carbon trioxide (-) radicals generated in the flash photolysis of carbonatoamine complexes of cobalt(III) in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, **77** (9); 1111-1116.

CHEN S. -N., HOFFMAN M. Z. (1975a), "Reactivity of the carbonate radical in aqueous solution. Tryptophan and its derivatives"**,** *J. Phys. Chem.*, **78** (21), 2099-2102.

CHEN S. -N., HOFFMAN M. Z., PARSONS G. H. (1975b), "Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compound in aqueous solution"**,** *J. Phys. Chem.*, **79** (18), 1911-1912.

CLIFTON C. L., HUIE R. E. (1993), "Rate constants for some hydrogen abstraction reactions of the carbonate radical", *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 199-203.

CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H. (1982), "Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures", Journal of Physical Chemistry, **86** (9), 1588.

COPE V. W., CHEN S. -N., HOFFMAN M. Z. (1973), "Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt(III). CO_3°- radicals and the aquocarbonato complex", *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (10), 3116-3121.

COOPER W. J. et ZIKA R. G. (1984) "Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight (USA)", Science, (220), 711-712.

CROSBY D.G. and TANG C.-S., (1969), "Photodecomposition of 3-(p-chlorophenyl)-1-1-dimethylurea (monuron)", J. Agric. Food Chem. A., 733, 41-55.

CZAPSKI G., LYMAR S.V., SCHWARZ H.A. (1999), "Acidity of the carbonate radical", *J. Phys. Chem. A.*, **103** (18), 3447-3450.

DE LAAT J., LE TRUONG G., LEGUBE B. (2004) " A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H2O2 and organic compounds by Fe(II)/H2O2 and Fe(III)/H2O"2 –*Chemosphere*, 55, 715–723.

DORFMAN L. M., ADAMS G. E. (1973) "Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution." *Report NSRDS-NBS 46. National Bureau of Standards*, Washington, DC.

DRAGANIC Z. D., DRAGANIC I. G., NEGRON-MENDOZA A., SEHESTED K., NAVARROGONZALES R., ALBARRAN-SANCHEZ M. G. (1986), *RISO-M-2621 (Riso Natl. Lab., DK-4000 Roskilde, Denmark)*, 16p.

DRAGANIC Z. D., NEGRÓN-MENDOZA A., SEHESTED K., VUJOSEVIC S. I., NAVARROGONZÁLES R., ALBARRÁN-SANCHEZ M. G., DRAGANIC I. G. (1991), "Radiolysis of aqueous solutions of ammonium bicarbonate over a large dose range", *Radiat. Phys. Chem.*, **38** (3), 317-321

DRAPER W. M., CROSBY D. G. (1983), "The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **12** (1), 121-126.

DORE M.,(1989),"Chimie des oxydants et traitement des eaux », Lavoisier, Tech et doc.

D'OLIVIERA, J., MINERO, C., PELIZZETTI, E., and PICHAT, P.,(1993)" Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO2 aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261, 1993.

ELANGO T. P., RAMAKRISHNAN V., VANCHEESAN S., KURIACOSE J. C. (1985), Reactions of the carbonate radical with aliphatic amines, Tetrahedron, **41** (18), 3837.

ERIKSEN T. E., LIND J., MERENYI G. (1985), "On the acide-base equilibrium of the carbonate radical", *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197-199.

FERRAUDI G., PERKOVIC M. (1993), "Mechanism of bicarbonate CO3H radical generation in the charge transfer photochemistry of tetraammine(carbonato)cobalt(1+). A picosecond to microsecond flash photochemical investigation of the reaction intermediates", *Inorg. Chem.*, **32** (11), 2587-2590.

FRANK L.Y. LAM, XIJUN HU.(2007) "A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range". Catal. Commun., (8) 2125–2129.

GLAZE W. H., KANG J. W. (1989), "Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1573-1583.

GOLDSTEIN S., CZAPSKI G. (1998), "Formation of peroxynitrate from the reaction of peroxynitrite with CO2: evidence for carbonate radical production", *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (14), 3458-3463.

GUILLARD C., PUZENAT E., LACHHEDH., HOUAS A., HERMANN J.-M. (2005), Why inorganic salts decrease the TiO2 photocatalytic efficiency, International Journal of Photoenergy, 7 (1), 1.

IUPC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II, Definition, Terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Everett, D. H., ed. Butter Worths, London. 1972, 579-621.

HAAG R.W and DAVID YAO C.C. *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants*. *Environ Sci Technol*, 1992, 26, 1005-1013.

HAAG W.R., HOIGNÉ J. (1986), "Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters", *Environ. Sci. Technol.*, **20** (4), 341-348.

HAYON E., MCGARVEY J. J. (1967),” Flash photolysis in the vacuum ultraviolet region of sulfate, carbonate, and hydroxyl ions in aqueous solutions”, The Journal of Physical Chemistry, **71** (5), 1472.

HUANG J. (2000), Carbonate radical in natural waters, Thèse d'Toronto, Canada.

HUANG J., MABURY S.A. (2000b), "A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides", *Environ. Toxicol. Chem.*, **19** (6), 1501-1507.

HUIE R. E., SHOUTE L. C. T., NETA P. (1991), "Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants", *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 541- 552.

HOFFMANN M.R, MARTIN S.T, CHOI X, BAHNEMANN W.D. (1995) Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 95 69-75.

JACOBI H. W., WICKTOR F., HERRMANN H., ZELLNER R.,(1999), “A laser flash photolysis kinetic study of reactions of the Cl2- radical anion with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution”, Int. J. Chem. Kinet., 31, 169-181.

JACOBI H. W., HERRMANN H., ZELLNER R.,(1996)”Kinetic investigation of Cl2- radical in the aqueous phase. In Homogenous and Heterogenous Chemical Processes in the Troposphere”, Mirabel, P., Ed. European Comission: Luxembourg, 172.

JAYSON G.G., PARSONS B.J., SWALLOW A.J. (1973),”Oxidation of ferrous ions by perhydroxyl radicals”, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 69, 236-242.

JIRKOVSKY J., FAURE V., BOULE P. (1997) "Photolysis of diuron", *Pestic. Sci.*, **50** (1), 42-52.

KUMAR A., MATHUR N. (2006), Photocatalytic degradation of aniline at the interface of TiO2 suspensions containing carbonate ions, Journal of Colloid and Interface Science, 300 (1), 244-252.

LARSON R. A., ZEPP R. G. (1988), "Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives", *Environ. Toxicol. Chem.*, **7** (4), 265-274.

LE TRUONG G., DE LAAT J., LEGUBE B. (2004) ,”Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H2O2” *Water Research*, 38, 2384–2394.

LILIE J., HANRAHAN R. J., HENGLEIN A. (1978), "O- transfer reactions of the carbonate radical anion", *Radiat. Phys. Chem. (1977)*, **11 (**5), 225-227.

LYMAR S. V., HURST J. K. (1995), "Rapid reaction between peroxonitrite ion and carbon dioxide: Implications for biological activity", *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (34), 8867-8868.

LYMAR S. V., SCHWARZ H. A., CZAPSKI G. (2000), "Medium effects on reactions of the carbonate radical with thiocyanate, iodide, and ferrocyanide ions", *Radiat. Phys. Chem.*, **59** (4), 387- 392.

MAZELLIER P., LEROY E., DE LAAT J., LEGUBE B. (2002), "Transformation of carbendazime induced by the H2O2/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical", *New J. Chem.*, **26**, 1784-1790.

MAZELLIER P., BUSSET C., DELMONT A., DE LAAT J. (2007), "A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution", Water Research, **41** (20), 4585.

MOKRINI A., OUSSE D. and ESPLUGNAS S. (1997), « Oxidation of aromatic componds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide », Water Science and Technology, 35 (4), 95-102.

NADTOCHENKO V., KIWI J. (1998) ,"Photolysis of $FeOH^+$ and $FeCl_2^+$ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields" ,*Inorg Chem*., 37, 20, 5233-5238.

NAVARATNAM V., PARSONS B. J., SWALLOW A. J., (1980)," Some reactions of dichloride anion radical", Radiation Physics and Chemistry, 15, 159-161.

NAGARAJAN V., FESSENDEN R. W. (1985) ,"Flash photolysis of transient radicals. X_2 with X=Cl,Br,I and SCN." *J. Phys. Chem.*, 89, 11, 2330-2335.

NETA P., HUIE R. E., ROSS A. B. (1988), "Rate constants for reaction of inorganic radicals in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027-1284.

NGUYEN T. N. Q. (2010), "Participation des radicaux carbonate à la dégradation de polluants organiques par des procédés d'oxydation avancées", Université Poitiers.

PAGGA U. et TAEGER K., (1994),"Developpement of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge", Water Reseearch 28 (5), 1051-1057.

PEYTON G. R., BELL O. J., GIRIN E., LEFRAIVE M. H., SANDERS J. (1998), "Effect of bicarbonate alkalinity on performance of advanced oxidation processes", AWWA research foundation and American water works association.

PIMENTEL D. (1995). "Amounts of pesticides reaching the target pests: environmental impacts and ethics". *J. Agric. Environ. Ethics* **8** 17-29.

PRAIRIE R.M, EVANS R.L, STANGE M.B, MARTINEZ S.L.(1993)" An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals ». Environ. Sci. Technol., 27, 1776-1782.

RODRIGUEZ M, TIMOKHIN V, MICHL F, Contreras S, GIMENEZ J, ESPLUGAS S. (2002) "The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. Catal. Today., '76) 291-300.

ROSEN J.D. and STRUSZ R. (1968), "Photolysis of 3-(p-bromophenyl)-1-methoxy-1-methylurea", J. Agric. Food Chem., 16(4), 568-570.

ROSEN J.D., STRUSZ R., STILL C.C. (1969), "Photolysis of phenylurea herbicides", J. Agric. Food Chem., 17(2), 206-207.

STAEHELIN J., BÜHLER R. E., HOIGNÉ J. (1985), "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. II. HO· and HO4· as chain intermediate", *J. Phys. Chem.*, **88** (24), 5999-6004.

STUMM W. et MORGAN J. J « Aquatic Cemestry. Chemecal équilibria and rates in naturel water ›› . A. Welley-Interscience Publication. JOHN WILEY and sons Inc New York, Chister and torento,(1996).

SUKUL P. et CHOWDHURY PR., (1995), « Photodecompositopn of isoproturon in the presence and absence of photocatalysts like H_2O_2 and TiO_2 », Toxicol. Environ. Chem., 47, 47-55.

TANAKA F.S., WIEN R.G. and ZAYLSKIE R.G., (1977)" Photolysis of 3-(4- chlorophenyl-)-1, 1-dimethylurea in dilute aqueous solution", J. Agric. Food Chem., 25, 1068-1072.

TANAKA F.S., and WIEN R.G. (1979)" Radical oxidation of 3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea in aqueous media", J. Agric. Food Chem., 27, 311-315.

TANAKA F.S., WIEN R.G. and HOFFER B.L. (1982a),"Investigation of the mechanism and pathway of biphenyl formation in the photolysis of monuron", J. Agric. Food Chem., 30, 957-963.

TANAKA F.S., HOFFER B.L. and WIEN R.G., (1986a)," Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-metoxy-1- methylurea (linuron) in dilute aqueous solution", Toxicol. Environ. Chem., 11, 271-280

TANAKA F.S., HOFFER B.L. and WIEN R.G., (1986b),"Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution", Toxicol. Environ. Chem., 11, 261-269.

TAVENDER S. M., JOHNSON S. A., BALSOM D., PARKER A. W., BISBY R. H. (1999), "The carbonate radical, $CO_3^{\cdot -}$, in solution studied by resonance Raman spectroscopy", *Laser Chem.*, **19**, 311-316.

THORTON A. T. et LAURENCE G. S. (1973), « Kintics of oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions. I . The oxidation of iron (II) by dibromide and dichloride ions generated by flash photolysis", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 8, 804-813.

TOMIYASU H., FUKUTOMI H., GORDON G. (1985), "Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution", *Inorg. Chem.*, **24** (19), 2962-2966.

TIXIER C., MEUNIER L., BONNEMOY F., P. BOULE (1999), Phototransformation of three herbicides: chlorbufam, isoproturon, and chlorotoluron. Influence of irradiation on toxicity, International Journal of Photoenergy, **2** (1), 1-8.

TRILLAS M, PERAL J, DONENECH X. "Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO2 in a follow system" (1996). J. Chem. Technol. Biotechnol., (67) 237-242.

UMSCHLAG T., HERRMANN H. (1999), "The carbonate radical (HCO3·/ CO3·-) as a reactive intermediate in water chemistry: kinetics and modeling", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **27** (4), 214- 222.

WEEKS J.L., RABANI J. (1967), "The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. I. Transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals", *J. Phys. Chem.*, **70** (7), 2100- 2106.

YU X.-Y.et BARKER J. R. (2003) "Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. I. Chemical Mechanism, J. Phys. Chem. A (107), 1313-1324.

YU X.-Y.et BARKER J. R. (2003) "Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. II. Quantum Yield $OH^{\bullet}$(Aq) radicals, J. Phys. Chem. A (107), 1325-1332.

ZAFIRIOU O. C., TRUE M. B. (1979a), "Nitrate photolysis in sea water by sunlight", *Mar. Chem.*, **8**, 33-42.

ZAFIRIOU O. C., TRUE M. B. (1979b), "Nitrite photolysis in sea water by sunlight", *Mar. Chem.*, **8**, 9-32.

ZAFIRIOU O. C., BONNEAU R. (1987), "Wavelength-dependent quantum yield of OH radical formation from photolysis of nitrite ion in water", *Photochem. Photobiol.*, **45**, 723-728.

ZELLNER R., EXNER M., HERRMANN H. (1990), "Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H2O2 at 308 and 351 nm in the temperature range 278-353 K", *J. Atmos. Chem.*, **10**, 411-425.

ZEPP G. R., SCHLOTZHAUER P. F., SINK R. M. (1985), "Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances", *Environ. Sci. Technol.*, **19** (1), 74-81.

ZEPP R. G., BRAUN A. M., HOIGNÉ J., LEENHEER J. A. (1987a), "Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments", *Environ. Sci. Technol.*, **21** (5), 485- 490.

ZEPP R. G., HOIGNÉ J., BADER H. (1987b), "Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water", *Environ. Sci. Technol.*, **21** (5), 443-450.

ZEPP R. G., FAUST B. C., HOIGNÉ J. (1992), "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (2), 313-319.

ZUO Z., CAI Z., KATSUMARA Y., CHITOSE N., MUROYA Y. (1999), “Reinvestigation of the acid-base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants”, Radiation Physics and Chemistry, 55 (1), 15.

Chapitre II

Matériels

Et

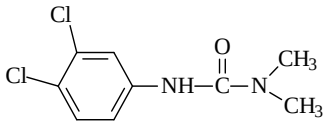
Méthodes

II.A .Réactifs, solvants et pesticides

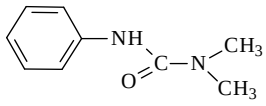
Les produits commerciaux suivants ont été utilisés au cours du travail de thèse sans purification préalable.

→ *Les pesticides et leurs produits de dégradation :*

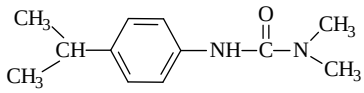
- Diuron (3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée), *Sigma Aldrich, 98%*


Diuron

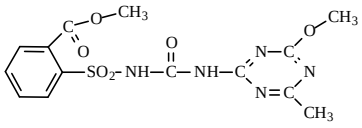
- Fenuron (1,1-dimethyl-3-phenyl-urée), *Sigma Aldrich, 99,6%*


Fenuron

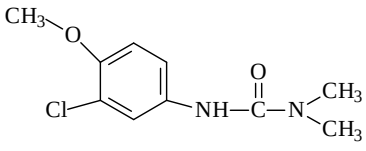
- Isoproturon (3-(4-isoprpylphenyl)-1,1-dimétyl-urée), *Sigma Aldrich, 99,6%*


Isoproturon

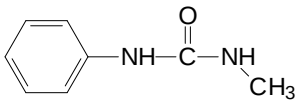
- Metsulfuron methyl (2-(4-metoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2ylcarbanoylsulfamoyl)-benzoate), *Sigma Aldrich, 99.6%*


Metsulfuron Methyl

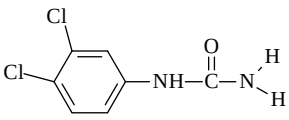
- Metoxuron (3-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-1,1-dimethyl-urée), *Sigma Aldrich, 99.6%*


Metoxuron

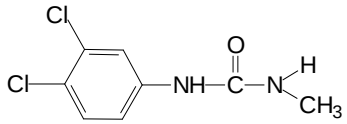
- 1-méthyl,3-phénylurée, Sigma Aldrich.



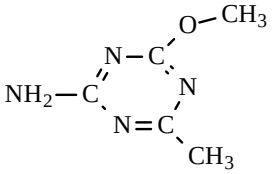
- DCPU, Sigma Aldrich.



- DCPMU, Sigma Aldrich.



- 2, amino – 4 – methoxy - 6 – methyl – 1,3 triazine, Sigma Aldrich.



→ <u>*Les réactifs*</u> :

- Nitrate de Cobalt (II) hexahydraté *Sigma Aldrich, 98%,*
- Carbonate d'ammonium, *Sigma Aldrich,*
- Thiocyanate d'ammonium, *Sigma Aldrich,*
- Ethanol *Sigma Aldrich, 96%*
- 4-methyl-2-pentanone, *Sigma- Aldrich*
- Ammoniaque en solution aqueuse, *Sigma Aldrich, 99%*
- Diéthyléther anhydre, *Sigma Aldrich, 99%*
- Sels de phosphate de sodium monobasique monohydraté et dibasique heptahydraté, *Fisher, >99%*
- Phenol, Prolabo, 99%
- Carbonate de sodium, *Sigma Aldrich, >98%*
- 4 carboxybenzophenone, *Sigma Aldrich, 98%*
- 1 Nitrobenzophenone, *Sigma Aldrich, 98%*
- Duroquinone, *Sigma Aldrich, 98%*
- Peroxyde d'hydrogène non stabilisé à 30% massique, *Sigma Aldrich, >99%*
- Bicarbonate de sodium, *Fisher>99%*
- Chlorure de sodium, *Sigma Aldrich, 99%*
- Acide sulfurique concentré,*Fisher, 95%*
- Acide formique, *VWR Prolabo Normapur, >99%*
- Acide perchlorique, Sigma Aldrich et Fisher, 60%
- Chlorure de titane, Sigma Aldrich

- Tampons commerciaux IUPAC pH=4, pH=7, pH=10

→ *Les solvants* :

- Méthanol, qualité HPLC, *Sigma Aldrich, Fisher,>99%*
- Acétonitrile, qualité HPLC, *Sigma Aldrich,>99%*
- Acide acétique glacial, ultra pur, optima LC-MS, *Fisher,>99,5%*
- Eau, optima LC-MS, Fisher,>99.9%
- Méthanol, optima LC-MS, Fisher,>99.9%

Le protocole pour la synthèse du complexe de Cobalt (III) non commercial utilisé pour générer le radical carbonate est présenté dans le chapitre suivant.

II.B. Préparation des solutions et synthèse de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$

II.B.1. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau purifiée. Cette eau présente une résistivité de 18,2 MΩ.cm. Les solutions mères de pesticides ont été préparées dans l'eau purifiée à des concentrations inférieures ou égales aux limites de solubilités rapportées dans la littérature et laissées sous agitation pendant 24 heures.
Les sels de phosphate de sodium monobasique monohydraté et dibasique heptahydraté ont été utilisés pour fixer le pH (6,8). Les solutions de cobalt (III) ainsi que les mélanges Cobalt (III) et pesticides et peroxyde d'hydrogène étaient préparés juste avant utilisation pour éviter les réactions non désirées.

Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre Orion ou Eutech, équipés d'une électrode de verre combinée. La précision des mesures est de 0.1 unité. Pour ajuster le pH, lorsque cela était nécessaire, nous avons utilisé l'acide perchlorique. La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

II.B.2. Synthèse et caractérisation de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$

II.B.2.1. Synthèse de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$

Dans notre étude, le complexe carbonatopentaamine de Cobalt (III) a été utilisé pour générer le radical carbonate sous irradiation monochromatique à 310 nm ou sous irradiation polychromatique centrée à 365 nm. Ce complexe n'étant pas disponible commercialement, il a été nécessaire de le synthétiser. Nous allons présenter successivement la méthode de synthèse de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+NO_3^-$ et la caractérisation du complexe obtenu.

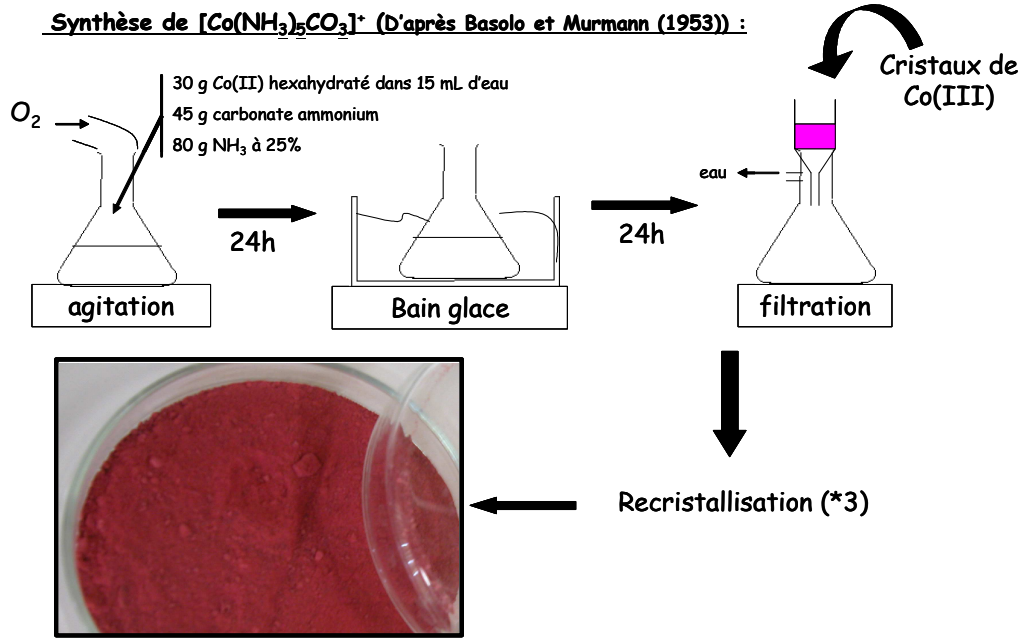


Figure II.1. : Synthèse du complexe de $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+NO_3$

La préparation de $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+NO_3^-$ est réalisée par oxydation de $[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ en présence d'ammoniac, de carbonate d'ammonium et d'oxygène comme oxydant. Elle est effectuée selon la méthode proposée par Basolo et Murmann (1953).

Dans un ballon de 1 L, on mélange vigoureusement 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (II) hexahydraté (0,343 mol),150 mL d'une solution aqueuse de carbonate d'ammonium (1,56 mol) et 250 mL d'une solution concentrée d'ammoniac (25%). Un barbotage d'oxygène est maintenu pendant 24 heures.

Le mélange est ensuite refroidi sur un bain de glace salé pendant la nuit.

Le produit est collecté sur un entonnoir filtrant cylindrique à verre fritté en pyrex et lavé avec un volume d'eau glacé inférieur à 15 mL afin de limiter la mise en solution du complexe, puis par du méthanol (qualité HPLC) et enfin avec du diéthyléther anhydre. Les cristaux sont récupérés puis séchés à l'étuve à 50°C pendant 4 heures.

Le produit est purifié par recristallisation dans l'eau. Pour cela, la totalité du produit est dissout dans 20 mL d'eau à 90°C. La solution est filtrée encore chaude. Le filtrat est de nouveau refroidi dans un bain de glace salé pendant une nuit. Les cristaux, de couleur pourpre, subissent alors le même traitement de lavage et de séchage que précédemment.

→ *Conditions expérimentales* :

La stabilité de la solution aqueuse de complexe dans l'obscurité et dans nos conditions expérimentales a tout d'abord été vérifiée. Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse ne change pas et aucune formation de Cobalt (II) n'a été observée sur un temps de vieillissement de 48 heures.

Ensuite, il a été nécessaire de déterminer les conditions optimales d'irradiation d'une solution de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ sous irradiation continue. Plusieurs expériences de photolyse ont été réalisées en utilisant des sources d'irradiation différentes, ainsi que des concentrations initiales en complexe différentes.

Finalement, la concentration initiale a été fixée à $4x10^{-3}$ mol L^{-1} sous irradiation continue et monochromatique à 310 nm pour déterminer les rendements quantiques et sous irradiation continue et polychromatique pour déterminer les constantes de vitesse. Cette concentration ainsi que ces conditions expérimentales seront conservées, par la suite, dans toutes les expériences, sauf note contraire.

→ *Utilisation d'un tampon phosphate :*

Par photolyse du complexe, une libération de NH_3 peut entraîner une variation significative du pH. Cette élévation du pH peut être gênante car un pH trop élevé favorise l'hydrolyse du complexe mais peut aussi favoriser celle des composés organiques que nous étudierons par la suite. Par ailleurs, à pH élevé, il est difficile d'obtenir une valeur constante du rendement quantique de formation de Cobalt (II) (Busset, 2006). Donc les expériences ont été réalisées avec $[Co(NH_3)_5CO_3^+]$ à la concentration initiale de $4x10^{-3}$ mol L^{-1} en solution tamponnée à pH 6.8 par le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

II.B.2.2. Caractérisation du complexe obtenu

La caractérisation du solide obtenu est nécessaire afin de comparer ses caractéristiques à celles référencées pour le complexe $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+NO_3^-$. Pour cela, une analyse par spectroscopie d'absorption UV- Visible a été réalisée.

Le spectre d'absorption UV/Visible de $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+NO_3^-$, ½ H_2O en solution aqueuse, présenté sur la figure suivante., montre l'existence de trois bandes d'absorption vers 223 nm ($\varepsilon \approx 7770$ mol^{-1} L cm^{-1}), 360 nm ($\varepsilon \approx 83$ mol^{-1} L cm^{-1}) et 510 nm ($\varepsilon \approx 69$ mol^{-1} L cm^{-1}).

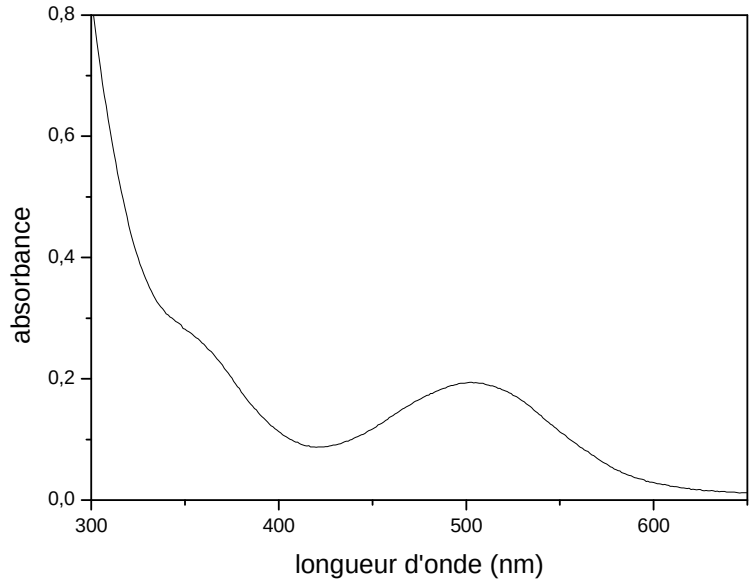


Figure II.2. : Spectre d'absorption UV/Visible de $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+NO_3^-$, ½ H_2O {(solution de $4x10^{-3}$ mol L^{-1} de complexe, cuve de 1cm, irradiation 365 nm)

Les bandes d'absorption, caractéristiques du produit synthétisé, sont conformes à celles référencées dans la littérature. La valeur du coefficient d'absorption molaire à 510 nm est évaluée à 70 mol^{-1} L cm^{-1}, très proche de la valeur de la littérature (70 mol^{-1} L cm^{-1}, Bassolo et Murmann, 1953). Le produit de synthèse sera considéré comme pur.

II.C. Réacteur photochimique et source lumineuse

Trois réacteurs différents ont été utilisés en fonction de la source lumineuse employée :

→ Une cuve cylindrique, en quartz et de trajet optique 2 cm :

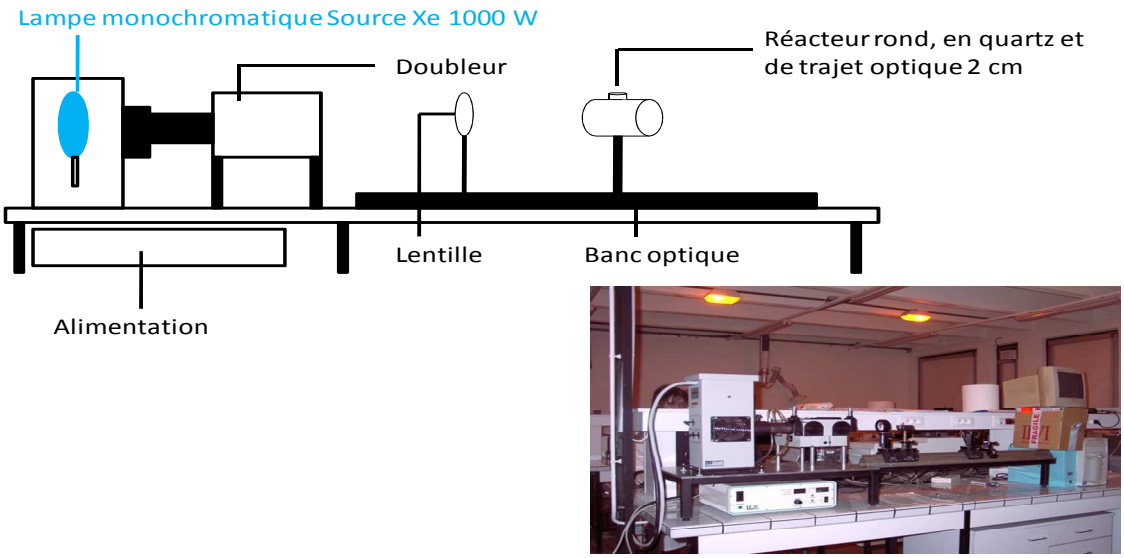


Figure II.3. : Dispositif d'irradiation monochromatique Source Xe 1000 W

Un dispositif d'irradiation monochromatique Source Xe 1000 W a été utilisé à 310 nm. La lampe et le système de refroidissement sont allumés 30 minutes avant l'utilisation du système. La solution est changée pour chaque temps d'irradiation pour des questions d'homogénéisation.

Le flux photonique incident (I_0) a été calculé à 310 nm, la longueur d'onde d'étude. Pour ce faire, une actinométrie chimique en utilisant le ferrioxalate a été effectuée. Les ions ferreux formés sont analysés par complexométrie avec la 1,10 phénantroline (Braun et al, 1986).

Une valeur moyenne égale à $(1,9 \pm 0,4)x10^{15}$photons.cm^{2}s^{-1} à 310 nm.

→ Un réacteur cylindrique en pyrex de 14 mm de diamètre. Le volume de solution irradiée est de 20 mL. Les 6 lampes, en position axiale, entourent le réacteur :

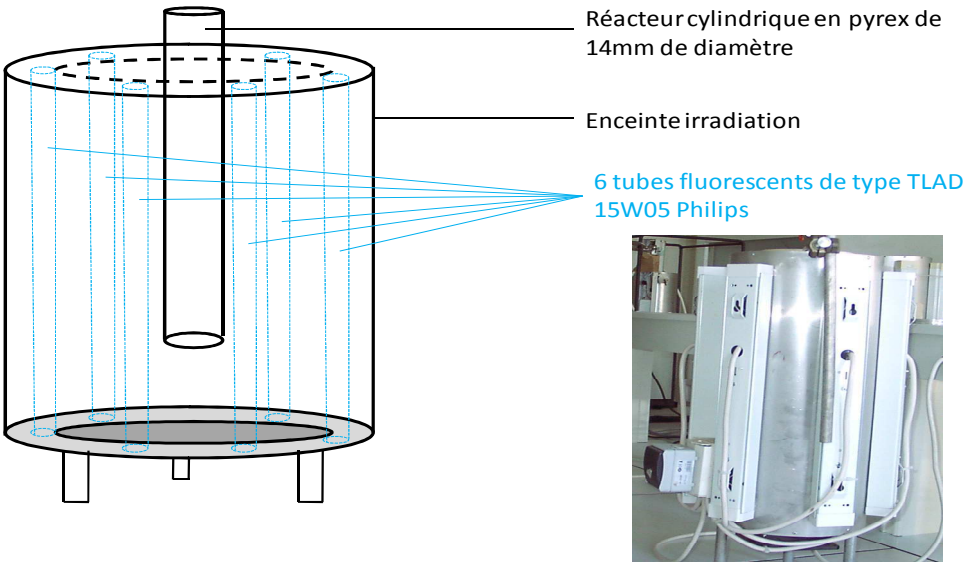


Figure II.4.: Dispositif d'irradiation polychromatique équipé de 6 tubes fluorescents de type TLAD 15W05 Philips

Le dispositif polychromatique est équipé de 6 tubes fluorescents de type TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherlands), présentant une large bande d'émission lumineuse (300-450 nm) dont le maximum est centré sur 365 nm (figure II.5). Les 6 lampes sont allumées 30 minutes avant l'utilisation du système.

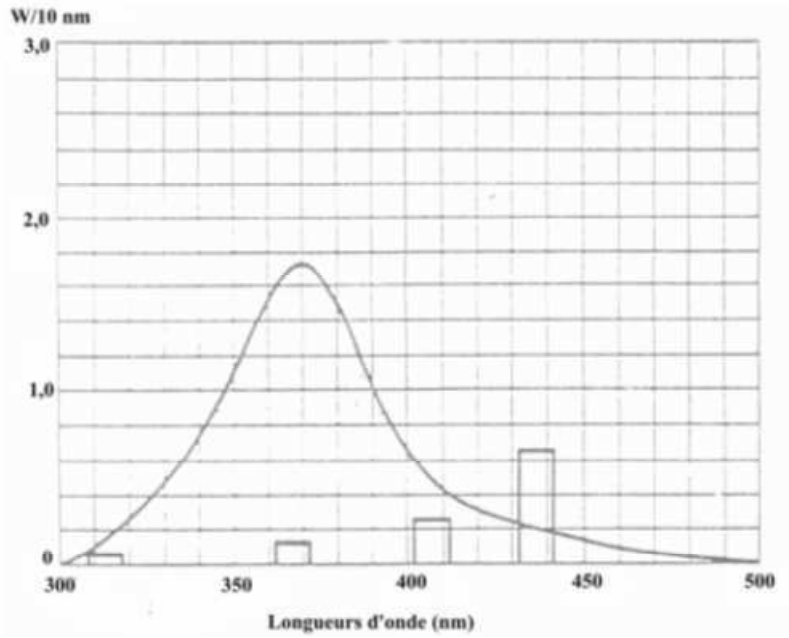


Figure II. 5 : Spectre d'émission d'un tube fluorescent de type TLAD 15W05 Philips.

→ Un réacteur cylindrique fermé en verre borosilicaté (volume = 2L, épaisseur annulaire = 3,6 cm) recouvert de papier aluminium. La solution à irradier est agitée. La lampe est placée dans une gaine en quartz, transparente au rayonnement UV, totalement immergée en position axiale dans le réacteur :

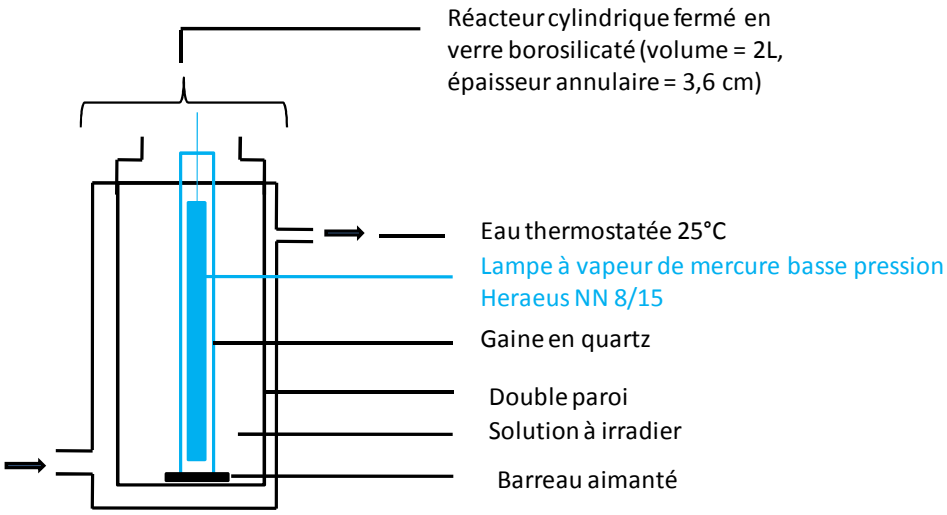


Figure II.6 : Dispositif d'irradiation monochromatique à lampe à vapeur de mercure basse pression Heraeus NN 8/15

Le dispositif est équipé d'une lampe à vapeur de mercure basse pression Heraeus NN 8/15, émettant un rayonnement monochromatique à λ = 253,7 nm. Elle est allumée 30 minutes avant son introduction dans le réacteur cylindrique afin de stabiliser le flux photonique. Le flux photonique incident (I_0) a été vérifié systématiquement chaque semaine. Pour ce faire, une actinométrie chimique en utilisant du peroxyde d'hydrogène en milieu dilué a été effectuée. La densité optique est mesurée à 410 nm dans des cuves de 1 cm après 10 minutes de temps de réaction. Une valeur moyenne égale à $(3,2 \pm 0,6).10^{-6}$ mol de photons.s^{-1}, soit $(1,6 \pm 0,3).10^{-6}$ Einstein.s^{-1}.L^{-1} peut être calculée à partir des différentes actinométries effectuées.

II.D. Photolyse laser des pesticides en milieu aqueux

II.D.1. Principe de la photolyse laser

Le dispositif expérimental de photolyse laser permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie. Cette technique consiste à produire une excitation lumineuse brève (quelques nanosecondes) 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 en concentration suffisante. Ils seront ensuite détectés par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Un ensemble Applied Photophysics type LKS 60, dont le montage est présenté sur la figure D.1, a été utilisé. Le laser est un Quanta Ray GCR 130-1 Nd :YAG de Spectra Physics. La durée de l'impulsion est égale à 9 ns. Les échantillons contenus dans une cellule en quartz (trajet optique de 1 cm) ont été excités à 355 nm. Les absorptions transitoires ont été mesurées avec un dispositif de détection constitué d'une lampe xénon pulsée (150 W), d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur R928 et d'un oscilloscope. La lumière d'analyse traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation.

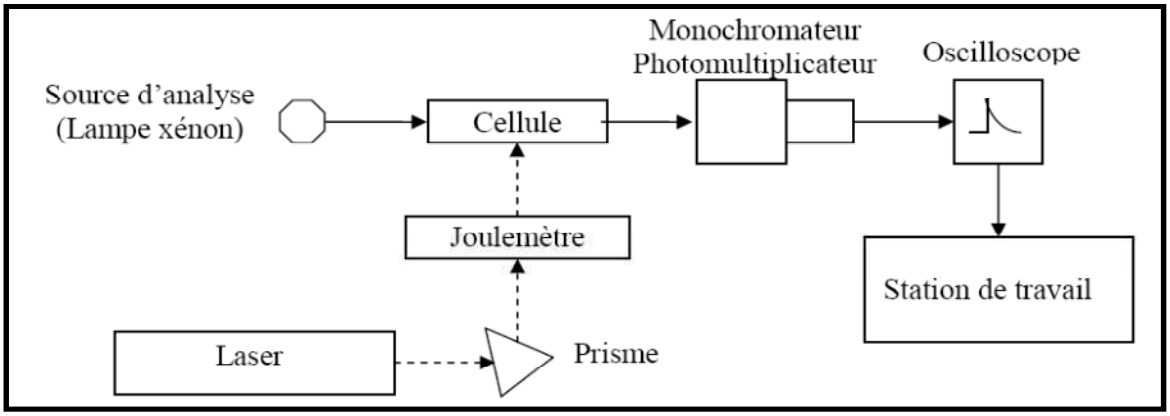


Figure II.7.: Schéma de principe du dispositif expérimental de photolyse laser

II.D.2. Exploitation du signal

Les valeurs de référence du signal fourni par le photomultiplicateur sont mesurées lorsque le faisceau d'analyse est interrompu par un obturateur (0 % de transmission) et avant l'excitation de l'échantillon (100 % de transmission), respectivement notés S0 et S100.
Les variations de la transmission optique peuvent alors être converties en variation de l'absorbance ΔAt à un instant t donné par :

$$\Delta At = \log[(S100 - S0)/(St - S0)$$

où St 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 sont proportionnelles aux variations de la concentration de cette espèce et permettent de calculer des constantes de vitesse. En modifiant la longueur d'onde, et en répétant l'expérience, on peut également déterminer, point par point, le spectre d'absorption de l'espèce transitoire considérée (dans notre étude, il s'agit d'observer le radical carbonate).

Le signal obtenu est traité grâce à la station de travail associé au système de photolyse laser. Le signal peut être simulé par une équation de type décroissance de 1er ordre apparent :

$$Abs = P(1) * \exp(-k_{obs}t) + P(3)$$

Avec Abs : absorbance à l'instant t

P(1) : Amplitude du signal

k_{obs} : constante de vitesse de disparition

P(3) : facteur indépendant du temps

Pour chaque signal le paramètre k_{obs}, correspondant à la constante apparente de 1er ordre, est relevé. On recherche alors les valeurs de la constante apparente de disparition du radical carbonate en fonction de la concentration croissante en constituant à analyser.

La pente de la droite $k_{obs} = f([C])$ correspond à la constante de vitesse du 2nd ordre de la réaction du constituant à analyser avec le radical carbonate.

II.E. Dosage de Co(II)

Le cobalt (II) issu de la réaction de photo-oxydoréduction du complexe $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+$ a été dosé par complexométrie avec l'ion thiocianate (SCN^-). Le protocole d'extraction décrit par Katakis et Allen (1964) a été adopté.

Un volume de 2 mL d'une solution de complexe Co(III) irradié et 2 mL de solution aqueuse de NH_4SCN (566 g/L) sont vigoureusement mélangés pendant 3 minutes, puis, 2 mL de 4-méthylpenta-2-one sont ajoutés. Après 2 minutes d'agitation, la phase organique est décantée, récupérée et la densité optique est mesurée à 620 nm dans une cellule de 1 cm. Le blanc est effectué en remplaçant la solution de Cobalt par de l'eau purifiée.

La concentration en cobalt (II) de la solution irradiée est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\mathbf{[Co^{2+}] = 2408.7\ [Abs_{620nm} - Abs_{620nm}\ (blanc)]}$$

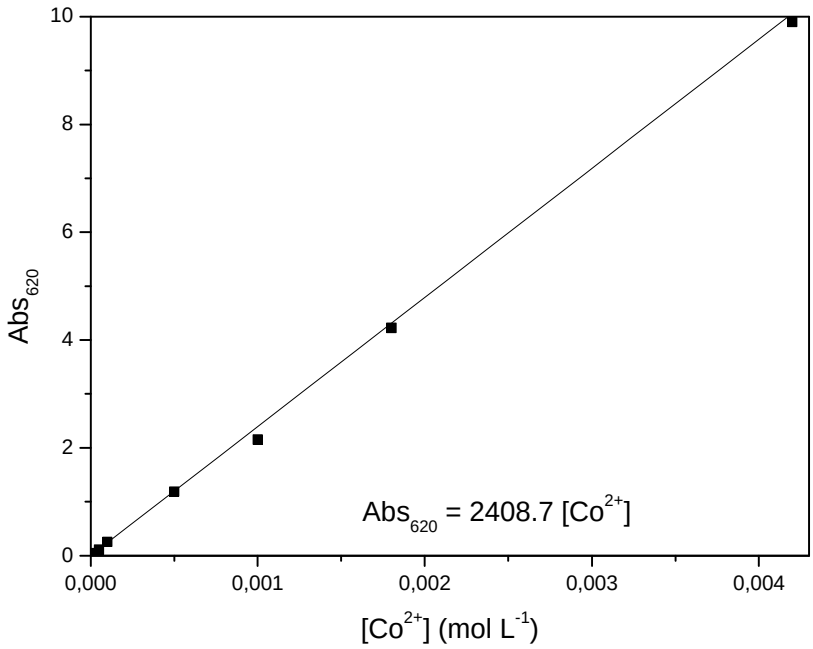


Figure II.8. : Courbe d'étalonnage de Co^{2+}

Cette relation reliant $[Co^{2+}]$ et Abs_{620nm} a été obtenue en établissant une droite d'étalonnage à partir de solution d'acétylacétate de cobalt (II) de concentration connue variant entre $1{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} à $4{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1}.

II.F. Dosage du peroxyde d'hydrogène par complexométrie au titane

II.F.1. Principe de dosage

Pour des concentrations comprises entre $1x10^{-5}$ et $1x10^{-2}$ molL^{-1}, et avec une limite de détection à $7x10^{-6}$ M, le peroxyde d'hydrogène est dosé par la méthode complexométrique au titane (Eisenberg, 1943). Cette méthode est basée sur la formation d'un complexe jaune, résultant de la réaction de H_2O_2 avec les ions Ti(IV) en milieu acide. Eisenberg suppose la formation d'acide pertitanique selon la réaction suivante :

$$Ti^{4+} + H_2O_2 \leftrightarrows H_2TiCl_4 + 4H^+$$

La formation du complexe de couleur jaune est immédiate et reste stable plusieurs heures. A température ambiante, le réactif réagit sélectivement avec H_2O_2 et la valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe est de l'ordre de 720 mol$L^{-1}cm^{-1}$ à 410 nm. (Frew et al, 1983).

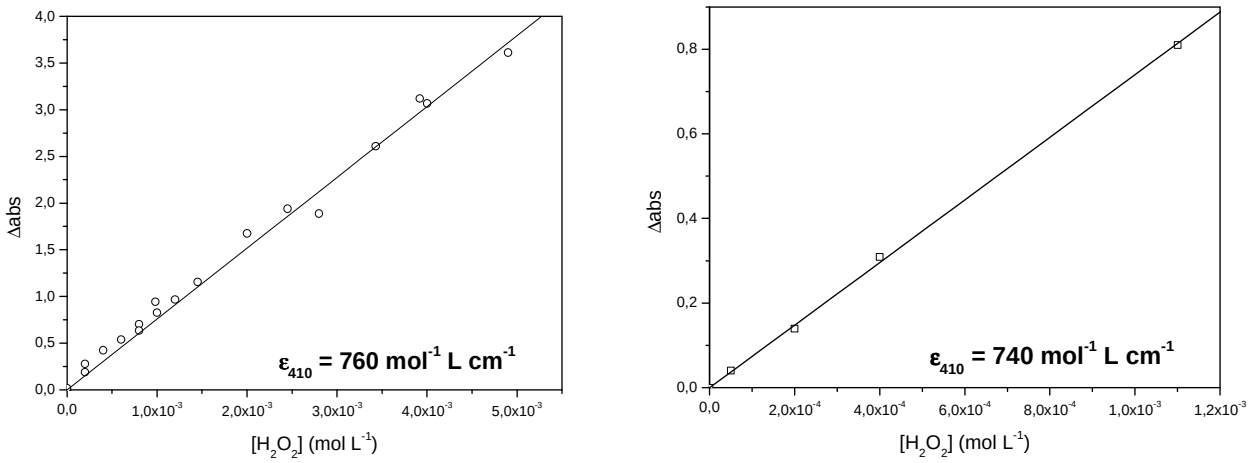


Figure II.9. : Courbe d'étalonnage de H_2O_2 en milieu neutre (a), et en milieu acide (b)

La valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe à 410 nm déterminé expérimentalement est de 760 $M^{-1}cm^{-1}$ en milieu neutre, et de 740 mol $L^{-1}cm^{-1}$ en milieu acide. On trouve une valeur proche de celle publiée dans la littérature aux deux pH d'étude.

II.F.2. Protocole expérimental

Le dosage est effectué en introduisant dans des fioles jaugées de 25 mL :

- 2 mL d'une solution de $TiCl_4$ préparée dans H_2SO_4 2N (10 mL de $TiCl_4$ dans 1 L d'acide sulfurique 2N sous hotte d'aspiration),
- 2 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré (36 N),
- V_E volume de la prise d'essai (mL),
- de l'eau purifiée jusqu'au trait de jauge.

L'absorbance est mesurée à 410 nm après 20 minutes de réaction, en utilisant des cuves de 1 cm de trajet optique.

Les concentrations en H_2O_2 sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2](mol.L^{-1}) = \frac{\Delta abs \times V_T}{\mathcal{E} \times l \times V_E}$$

Δabs : (Absorbance de l'échantillon – Absorbance du blanc de réactif) mesurées à 410 nm,

V_E : Volume de la prise d'essai (mL),

V_T : Volume totale de la fiole jaugée (mL),

l : trajet optique (cm),

Ɛ : coefficient d'absorption molaire déterminé par étalonnage.

II.G. Actinométrie chimique

L'actinométrie chimique permet de déterminer le flux photonique incident d'une source lumineuse, à une longueur d'onde et une température donnée. Son principe est basé sur l'utilisation d'une substance appelée "actinomètre chimique", dont le rendement quantique est connu.

II.G.1. Actinométrie au ferrioxalate

Une liste d'actinomètres collectés par (Braun et al., 1986) est reporté dans le tableau G.1 pour différents domaines de longueurs d'onde.

Tableau II.1 : Rendements quantiques des actinomètres chimiques en phase liquide d'après (Braun et al., 1986)

Actinomètre	Domaine de longueur d'onde d'excitation (nm)	Rendement quantique
H_2O_2	200 – 300	≈ 1,0
Oxalate d'uranyle	254 – 436	0,58 – 0,49
Ferrioxalate de potassium	250 – 436	≈ 1,24
O-nitrobenzaldéhyde	250 – 300	0,50
Vert malachite, violet cristallisé	250 – 300	≈ 1,0
Acide chloroacétique, 25°C	254	0,31
Azobenzène	254 – 365	φtrans = 0,12 φcis = 0,35 – 0,42

Les flux de lumière reçus par les réacteurs photochimiques ont été mesurés pour chaque domaine de longueur d'onde par actinométrie au ferrioxalate de potassium.

La méthode est basée sur l'irradiation en milieu acide tamponné du ferrioxalate de potassium $K_3Fe(C_2O_4)_3$. Sous irradiation, la réduction du fer ferrique en fer ferreux et l'oxydation de l'ion oxalate en CO_2 se produisent simultanément. Le processus a un rendement quantique supérieur à 1 car il se produit une réaction en plusieurs étapes :

$$[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} \quad (R.1)$$

$$[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + C_2O_4^{-} \rightarrow [Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{2-} + C_2O_4^{-} \quad (R.2)$$

$$[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{2-} \rightarrow [Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-} + 2CO_2 \qquad (R.3)$$

L'ion ferreux peut être aisément dosé par la formation d'un complexe rouge avec la 1,10 - phénanthroline. Le principe de ce dosage est le suivant : après irradiation d'un volume V_1 d'une solution de ferrioxalate de potassium ($6{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) pendant un temps t (exprimé en secondes), nous avons ajouté à un volume V_2 = 1 ml de cette solution irradiée, 5 mL de tampon acétate (pH = 4,5) et 5 mL de 1,10-phénanthroline (1 g.L^{-1}). La solution a été ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à V_3 = 50 mL. Après agitation, ce mélange est laissé dans l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique l cm.

Le nombre d'ions fer(II) formés durant la photolyse est alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{6.023.10^{23} \times V_1 \times V_3 \times A_{510}}{\varepsilon_{510} \times V_2 \times l}$$

avec $A_{510} = (A_{solution} - A_{blanc})_{510}$ où A_{blanc} est l'absorbance à 510 nm de la même solution de ferrioxalate de potassium, mais non irradiée et préparée comme précédemment. Le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est égal à 11 314 mol^{-1}.L.cm^{-1}.

Ce nombre d'ions 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 :

$$I_0 = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{Fe^{2+}} \times t \times (1 - 10^{-A})} en\ photons.s^{-1} pour\ V_1 mL$$

II.G.2. Actinométrie au peroxyde d'hydrogène

Dans les réacteurs photochimiques émettant 254 nm, les flux de lumière ont été mesurés par actinométrie au peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par la méthode colorimétrique au titane (Eisenberg, 1943) suivant le principe décrit dans le chapitre II.B.

Une solution de peroxyde d'hydrogène diluée (3×10^{-4}M) est irradiée pendant 30 minutes. Des prélèvements sont effectués à intervalle de temps réguliers. Pou chacun des prélèvements effectués, le peroxyde d'hydrogène est quantifié.

L'intensité émise par le système est donnée par la relation suivante :

$$I_0 = \frac{\Delta C / \Delta t}{2{,}303 \times 18{,}6 \times \Phi \times l}$$

Avec :

I_0 : la pente de la tangente à l'origine de la courbe de variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation en mol. L^{-1}. s^{-1}

Φ : le rendement quantique du peroxyde d'hydrogène

l : le trajet optique de la cellule d'irradiation (cm)

Une valeur moyenne égale à $(3{,}2 \pm 0{,}6)x10^{-6}$ mol de photons.s^{-1}, soit $(1{,}6 \pm 0{,}3)x10^{-6}$ Einstein.s^{-1}.L^{-1} peut être calculée à partir des différentes actinométries effectuées.

II.H. Méthodes chromatographiques

Nous avons employé plusieurs ensembles chromatographiques pour effectuer les analyses des composés sélectionnés ainsi que pour identifier leurs sous-produits de dégradation.

La chromatographie liquide haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse tant quantitative que qualitative des constituants. La séparation des constituants d'un mélange est fondée sur la différence d'affinité entre deux phases non miscibles :

- Une phase stationnaire constituée d'un lit de matériau fixe (colonne chromatographique apolaire en phase inversée)
- Une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression

II.H.1.CLHP couplé à un détecteur UV/visible

II.H.1.1. Système Waters

Les analyses ont été effectuées sur un ensemble chromatographique Millenium constitué, d'une pompe (Waters Millenium) et d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes (Waters Millenium) permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par la colonne. La séparation des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation cycliques a été réalisée à l'aide d'une colonne Eclipse XDB 150 × 4,6. Elle est remplie d'une phase stationnaire greffée (Chaîne alkyle linéaire

à 18 atomes de carbone) non polaire. La granulométrie des particules garnissant la colonne est de 5µm. Les phases mobiles utilisées sont un mélange (méthanol/eau ultrapure), avec acidification de la phase aqueuse à 3‰ en acide formique. Le débit est de 1 $mL.min^{-1}$.

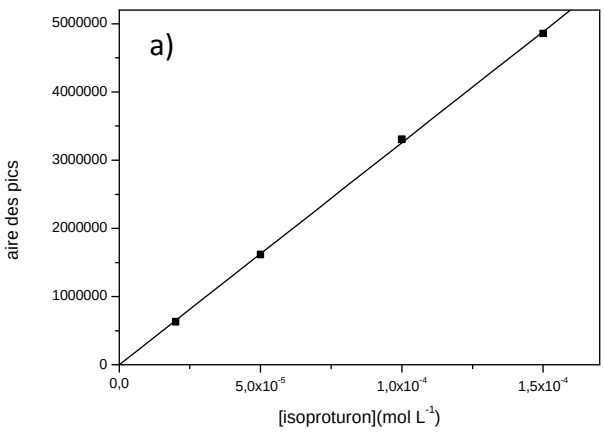
→ *Analyse des pesticides* :

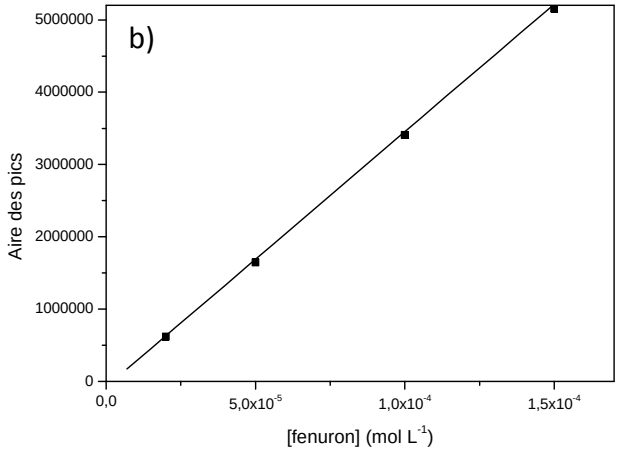
Les échantillons de pesticides sont prélevés régulièrement au cours de l'irradiation puis analysés par CLHP. Dans le tableau H.1 sont regroupées les conditions de détection pour chacun des pesticides étudiés :

Tableau II.2.: conditions chromatographiques d'analyse CLHP des composés

pesticides	phase mobile methanol/eau (v/v)	Détection UV (nm)
Fenuron	30/70	240
Diuron	60/40	250
Isoproturon	60/40	240
Metsulfuron methyl	50/50	240

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbes d'étalonnage externe construites à partir de solutions de concentrations connues (figure II.9.)





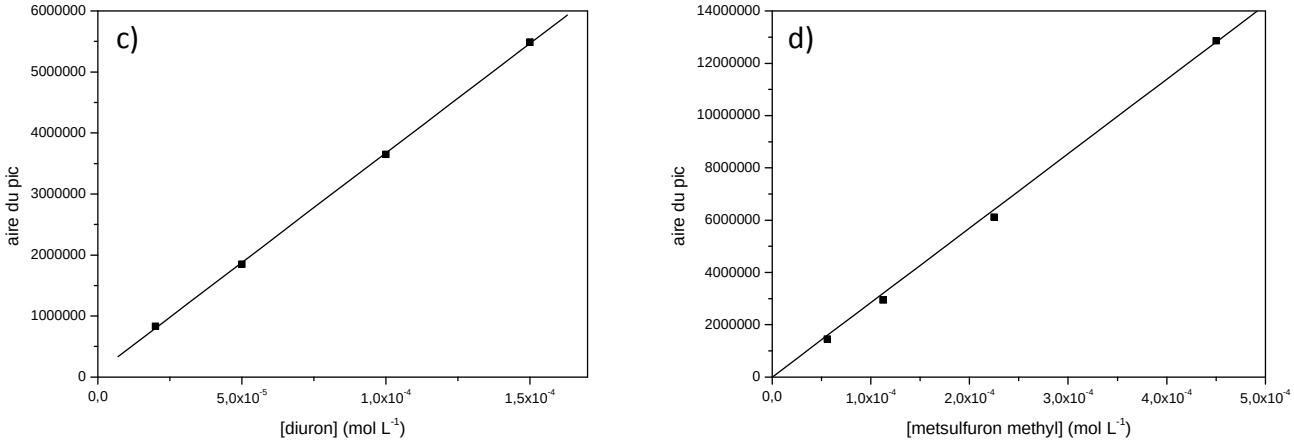


Figure II.10.: Exemples de courbes d'étalonnage CLHP obtenu pour le dosage des différents pesticides étudiés a) isoproturon ; b) fenuron ; c) diuron ; d) metsulfuron methyl

II.H.1.2.Système Agilent 1100

Les analyses ont été effectuées sur un ensemble chromatographique Agilent 1100 constitué, d'une pompe (série Agilent 1100) et d'un détecteur d'absorption UV-visible à longueur d'onde variable (série Agilent 1100). La séparation des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation a été réalisée à l'aide d'une colonne SUPELCO Discovery® 250x4,6 ainsi que d'une colonne Nucléosil 100-5 250x4,6. Elle est remplie d'une phase stationnaire greffée (Chaîne alkyle linéaire à 18 atomes de carbone) non polaire. La granulométrie des particules garnissant la colonne est de 5µm. Les phases mobiles utilisées sont un mélange (méthanol/eau ultrapure), avec acidification de la phase aqueuse à 3‰ en acide formique. Le débit est de 1 $mL.min^{-1}$.

→ *Analyse des pesticides* :

Dans les tableaux II.3. et II.4. sont regroupées les conditions de détection pour chacun des pesticides étudiés pour le système Agilent 1100 :

Tableau II.3: condition chromatographique d'analyse LCHP des composés (colonne Nucléosil 100-5 250x4,6)

pesticides	phase mobile methanol/eau (v/v)	Détection UV (nm)
Fenuron	40/60	238

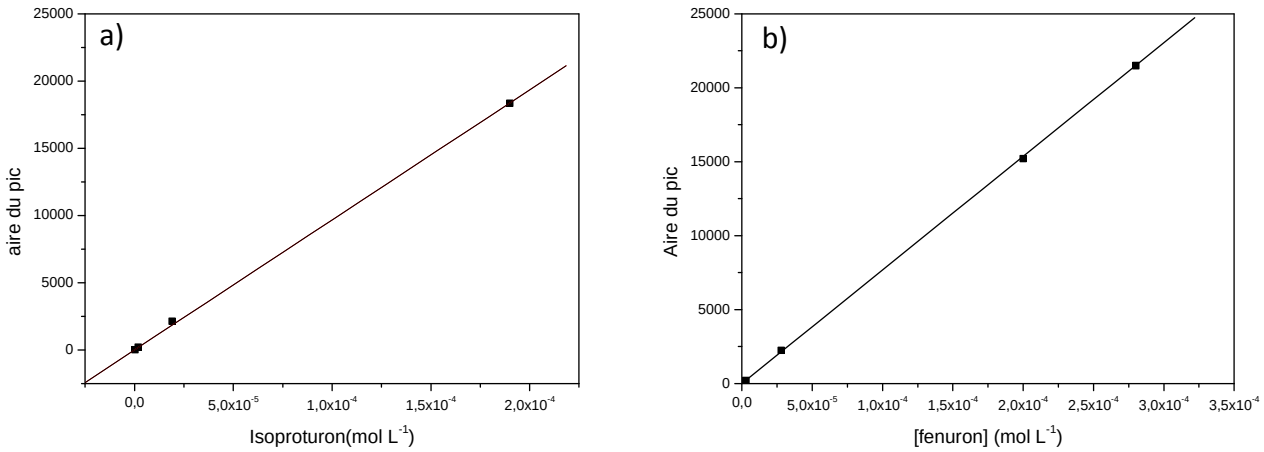
Diuron	70/30	247
Isoproturon	70/30	240

Tableau II.4.: condition chromatographique d'analyse CLHP des composés (supelco Discovery® 250x4,6)

pesticides	phase mobile methanol/eau (v/v)	Détection UV (nm)
Fenuron	50/50	240
Diuron	80/20	247
Isoproturon	80/20	240
Metoxuron	70/30	241

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbes d'étalonnage externe construites à partir de solutions de concentrations connues (figure II.11)

Figure II.11. : courbe d'étalonnage HPLC pour les différents pesticides étudiés a) isoproturon ; b) fenuron ; c) diuron ; d) métoxuron



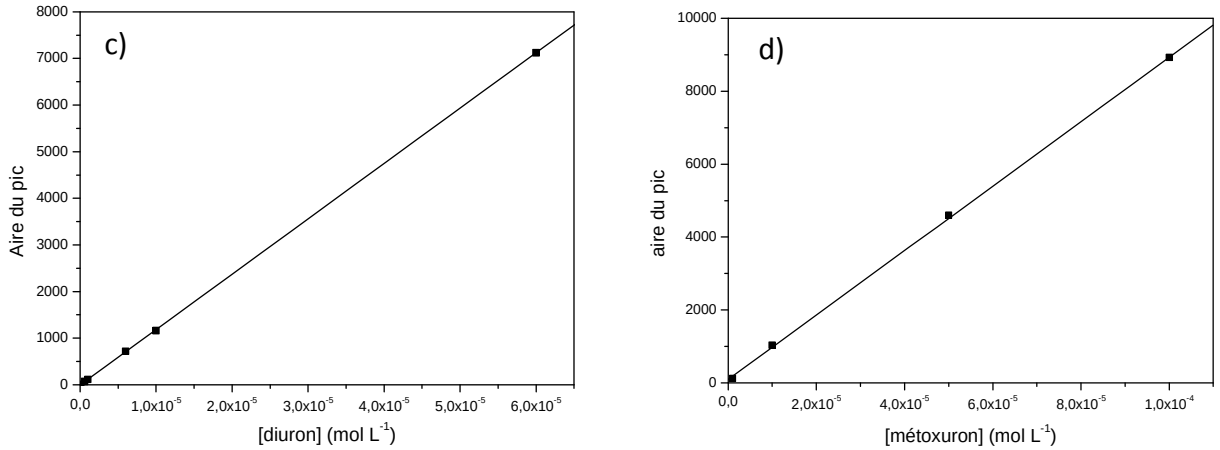
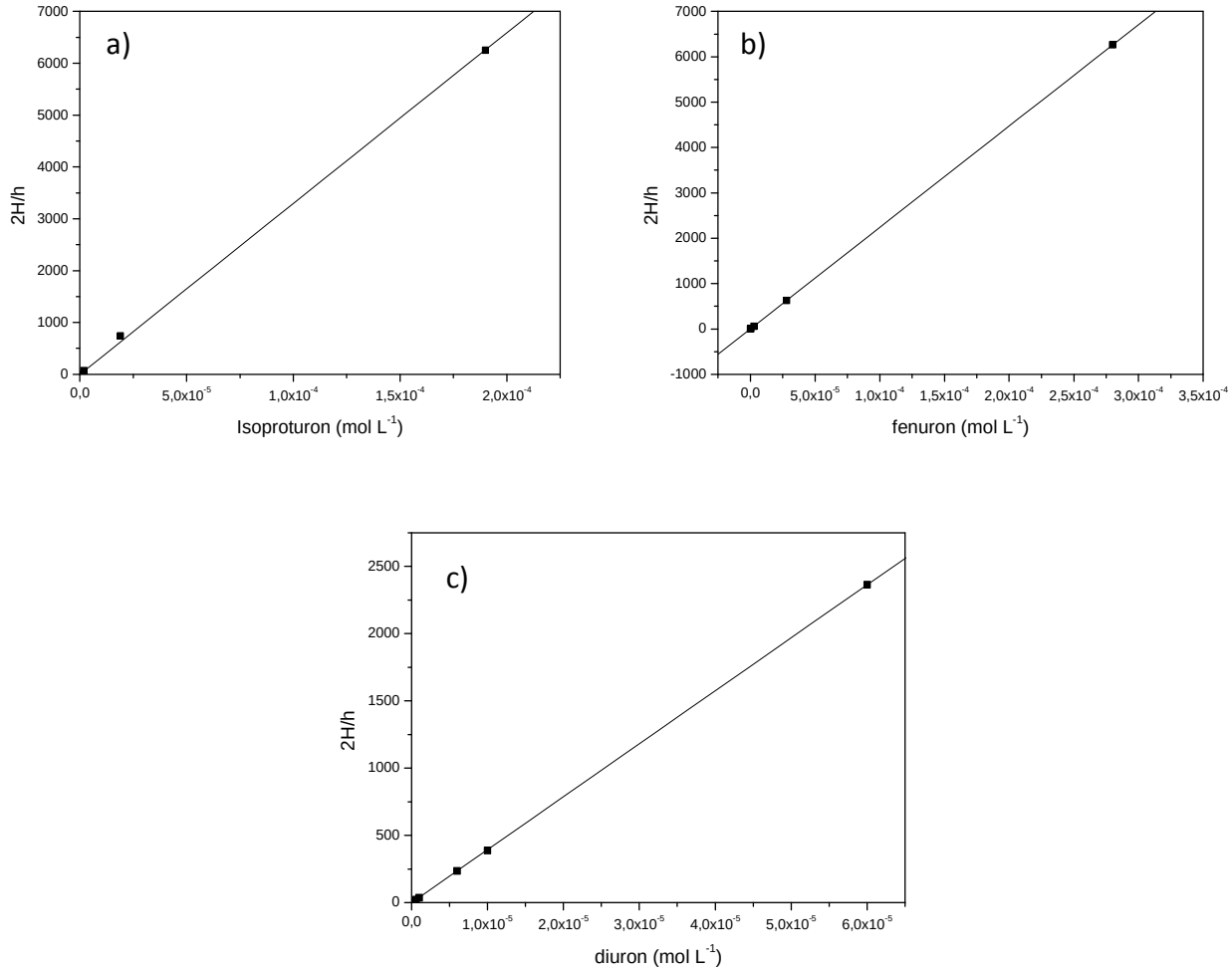


Figure II.12. : Limite de détection et limite de quantification HPLC pour les différents pesticides étudiés a) isoproturon ; b) fenuron ; c) diuron .



Dans le cadre de cette étude, nous avons déterminé les conditions de détection et de quantification pour les molécules cibles étudiées, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II. 5: Limites de quantification et de détection pour les molécules cibles étudiées

	Limite de quantification mol L^{-1}	Limite de détection mol L^{-1}
isoproturon	$3{,}1.10^{-7}$	$9{,}2.10^{-8}$
fénuron	$1{,}3.10^{-7}$	$4{,}5.10^{-7}$
diuron	$2{,}6.10^{-7}$	$7{,}7.10^{-8}$

II.H.2. Analyse par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse consiste à produire des ions à partir d'un composé, à les séparer en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et à les détecter. Les informations obtenues permettent d'établir les abondances relatives des ions en fonction du rapport m/z. Ce dernier est spécifique du composé étudié dans les conditions d'analyse appliquées. La plupart des informations décrites ci-après sont issues des livres de March et Hughes (1989) et de HoffMann et al (1994).

→ *Principe :*

La spectrométrie de masse fait appel non aux espèces moléculaires en tant que telles mais aux entités ioniques qui en proviennent. Elle repose en effet sur les déplacements de particules chargées dans des champs électromagnétiques. Cela nécessite donc, pour que l'analyse d'une substance organique soit réalisable en spectrométrie de masse, une étape préalable d'ionisation de l'échantillon.

L'objet analysé en spectrométrie de masse correspond par conséquent à un flux gazeux ionique généré à partir de molécules introduites dans le spectromètre. Une fois ces ions formés, le but est de pouvoir les séparer selon leur masse moléculaire *m*. En réalité, on ne sépare pas ces espèces selon *m* mais selon leur rapport masse sur nombre de charge (*m/z*) de ces ions. Enfin, les espèces chargées grâce à un détecteur associé à un système plus ou moins complexe de retraitement du signal.

Un spectromètre de masse est composé de trois grandes parties : la source d'ionisation, l'analyseur et le détecteur. Une molécule subit une ionisation au niveau de la source. Dans l'analyseur, les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (*m/z*). Enfin, le

détecteur collecte ces ions, quantifie leurs intensités et amplifie le signal. Ces dernières étapes se déroulent dans un vide poussé pour éviter toute collision entre les ions et les molécules de gaz. Après le détecteur, un système informatique permet le traitement des données et génère un spectre de masse qui précise la variation du courant ionique observé en fonction du rapport *m/z* et permet de déterminer la masse moléculaire de l'espèce analysée.

→ *Conditions d'analyse* :

Les études ont été réalisées avec une CLHP Waters (Alliance 2695) couplée à un spectromètre de masse Q-tof équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) ; la détection a été faite en mode positif pour le fenuron et l'isoproturon et en mode positif et négatif pour le diuron et le metsulfuron methyl. Seul le mode positif permet la détection du produit initial et de la majorité des produits de dégradation formés. En effet, des essais ont montré que certains de nos composés ne répondaient pas en mode négatif.

Le système CLHP est équipé d'un détecteur à barrettes de diodes (Waters type 996). La séparation chromatographique a été obtenue en utilisant un programme d'élution à partir d'un mélange eau acidifiée (acide acétique, 0.2%) et acétonitrile, 95/5 (v/v) à un mélange final après 15 minutes d'élution des mêmes solvants 5/95 (v/v) ; ces conditions isocratiques sont maintenues pendant 10 minutes supplémentaires. Le débit est de 0,2 $mL.min^{-1}$. Le volume injecté était de 3 µL et la colonne utilisée est distribuée par Waters (Xterra MS C18, 3,5 µm, 100 mmX2,1 mm). Les paramètres de la source électrospray sont en mode positif, la tension capillaire est à 3000 V (2100V en mode négatif), la tension de cône est à 35V, la tension de cône d'extraction est à 2V, la température de désolvatation est à 250°C, la température de la source est à 100°C, l'énergie d'ionisation est à 20V et l'énergie de collision est à 10eV (7eV en mode négatif).

II.H.3. La spectrométrie de masse en tandem

La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) consiste à sélectionner un ion formé à partir d'une molécule, à le fragmenter et à analyser les ions ainsi générés. Cette technique permet d'obtenir un complément d'information sur la structure analysée.

L'analyseur hybride quadripôle/temps de vol résulte de l'association de deux analyseurs en série (Q et TOF) séparés par une cellule de collision.

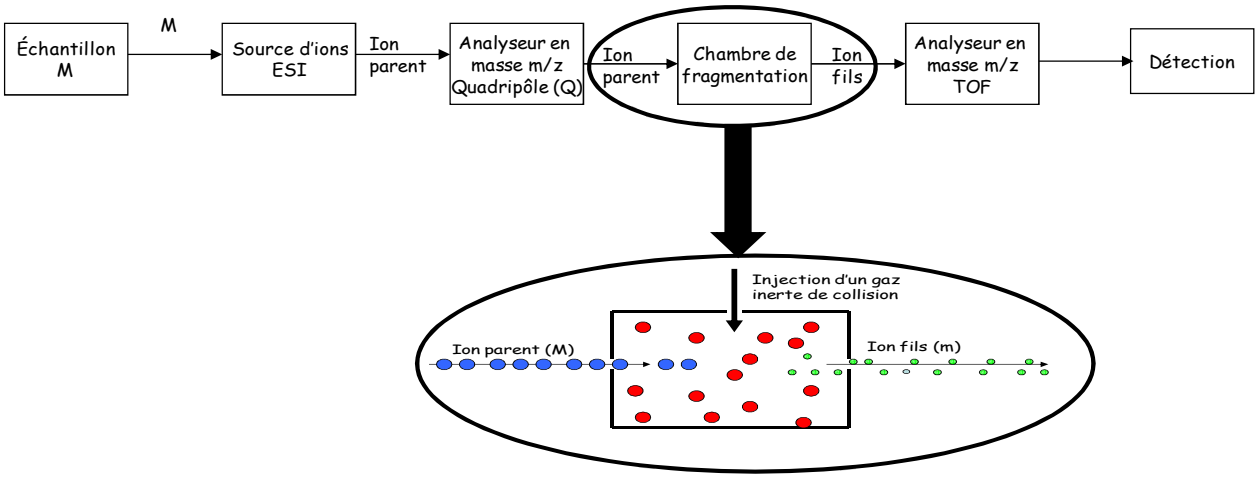


Figure II.13.: structure d'un analyseur de type Q-tof

Cette combinaison analyseur/cellule de collision/analyseur permet de travailler en MS simple ou en tandem. Pour réaliser une acquisition en MS, il suffit d'appliquer une tension alternative à l'un des analyseurs afin de le rendre « transparent » comme la cellule de collision, celle-ci ne contenant alors pas de gaz.

Lors de l'acquisition en MS/MS, la cellule de collision est remplie d'un gaz inerte (argon, xénon, hélium) sous une pression relativement élevée (≈ 10^{-2} Torr). L'énergie cinétique de l'ion est convertie lors de ces collisions successives en énergie interne. La dissociation de l'ion se réalisera lorsque son énergie interne sera devenue supérieure à l'énergie d'activation nécessaire à la fragmentation. Cette technique de dissociation activée par collision peut être amplifiée en augmentant l'énergie cinétique des ions sélectionnés par application d'une différence de potentiel entre la source et la cellule de collision.

II.I. Autres méthodes d'analyses

II.I.1. Spectroscopie d'absorption UV/visible

Deux spectromètres ont été utilisés au cours de cette étude :

→ *Spectromètre Varian Cary 300 à double faisceau parallèle*

→ *Spectromètre Shimadzu UV-1601 à double faisceau parallèle*

Pour les spectres d'absorption UV/visible, l'enregistrement d'une ligne de base a été effectué en utilisant 2 cellules en quartz, de trajet optique 1 cm, remplies d'eau ultrapure utilisé comme solvant de référence. Par la suite, les mesures d'absorbance des différentes solutions ont été effectuées dans une cuve en quartz de trajet optique 1 cm.

Dans le cas des lectures d'absorbance à une longueur d'onde précise, la valeur obtenue pour le blanc a ensuite été soustraite des valeurs d'absorbances de chacune des solutions étudiées, afin d'obtenir l'absorbance réelle de la solution.

II.I.2. pH mètre

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH –mètre EUTECH instruments pH510. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des tampons commerciaux IUPAC à pH 4,0, 7,0 et 10,0.

II.J. Autres méthodes de traitement

II.J.1. Cinétique compétitive

Les expériences de cinétique compétitives nous permettent d'estimer les valeurs des constantes de réaction du radical carbonate avec les différents pesticides étudiés.

Dans cette étude, deux méthodes de cinétiques compétitives ont été mis en jeu : l'une où l'on fixe la concentration en compétiteur et l'on fait varier le temps d'irradiation et une autre où l'on fixe le temps d'irradiation et l'on fait varier la concentration en compétiteur. Dans la première méthode, le compétiteur choisi, suite à des essais avec différents compétiteurs est le phénol, tandis que dans la seconde, nous avons choisi l'éthanol. Ces deux compétiteurs ont été choisi car leurs constantes de réaction avec le radical carbonate sont bien connues.

→ *Méthode 1* **:**

Soit un pesticide P, dont on cherche la constante de vitesse de réaction vis-à-vis du radical carbonate, en présence d'un compétiteur C (dont on connaît la constante de réaction vis-à-vis du radical carbonate) :

$P + CO_3^{\bullet-} \rightarrow$ photoproduits de P k_P

$C + CO_3^{\bullet-} \rightarrow$ photoproduits de C k_C

En supposant que les vitesses de décomposition de P e C suivent une loi cinétique d'ordre 2, les vitesses peuvent alors être décrites de la façon suivante :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P][CO_3^{\circ-}]$$

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k_c[C][CO_3^{\circ-}]$$

Le compétiteur choisi est le phénol avec une constante de vitesse de référence consignée dans le tableau :

	Référence	k(mol^{-1} L s^{-1})
Phenol	Umschlag et Herrmann, 1999	$2.2x10^7$ $M^{-1}s^{-1}$

→ *Méthode 2*:

▪ **En absence de compétiteur :**

$CO_3^{\bullet-} + P \rightarrow$ photoproduits de P k_p $k_p [CO_3^{\bullet-}][P]$

▪ **En présence de compétiteur :**

$CO_3^{\bullet-} + C \rightarrow$ photoproduits de C k_c $k_c [CO_3^{\bullet-}][C]$

avec $v = k_c [CO_3^{\bullet-}][C] + k_p [CO_3^{\bullet-}][P] = [CO_3^{\bullet-}](k_p[P] + k_c[C])$

On obtient donc l'équation suivante:

$$\text{vitesse}_{([C]=0)}/\text{vitesse}_t = \frac{kp[P]+kc[C]}{kp[P]} = 1 + \frac{kc}{kp[P]}[C]$$

Le rapport $\frac{k_C}{k_P[P]}$ est déterminé graphiquement.

Le compétiteur choisi est l'éthanol avec une constante de vitesse de référence égale à $2,2x10^4$ mol^{-1} L s^{-1} selon Clifton et al (1993).

II.J.2. Modélisation cinétique

II.J.2.1. Copasi : présentation

Copasi est un logiciel de modélisation initialement conçu pour l'étude cinétique des systèmes biochimiques. Il simule la cinétique des systèmes de réactions chimiques complexes

et fournit un certain nombre d'outils pour **ajuster** des modèles de données, optimiser n'importe quelle fonction du modèle, effectuer des analyses de contrôle métabolique ainsi que des analyses de stabilité linéaire.

Ce logiciel simplifie la tâche de construction du modèle en permettant à l'utilisateur de traduire le langage chimique (réactions) en équations mathématiques (matrices et équations différentielles). Ces résultats sont combinés à un ensemble d'algorithmes numériques qui permettent d'anticiper et d'optimiser les protocoles expérimentaux.

II.J.2.2. Tâches

Le modèle est défini comme des réactions chimiques entres les espèces moléculaires. Les vitesses de réactions sont associées à plusieurs outils algorithmiques d'optimisation, qui opèrent sur les données et donc sur le modèle afin d'ajuster l'adéquation entre les deux. Cette méthode nécessite de connaître toutes les réactions chimiques avec leurs constantes de vitesse associées.

Les tâches sont les différents types d'analyses, qui peuvent être effectuées à partir de ce modèle. Ce peut être l'étude à l'état d'équilibre, l'analyse stœchiométrique ou la simulation au cours du temps en utilisant des algorithmes de simulation déterministes et stochastiques.

La modélisation cinétique est très utile pour comprendre l'influence de paramètres expérimentaux lorsque les réactions chimiques sont très nombreuses comme celles se déroulant lors de la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancés.

Il convient néanmoins de signaler que l'établissement de modèle est parfois impossible car de nombreuses réactions ou constantes de vitesse demeurent inconnues.

L'ensemble des étapes qui conduisent à l'élaboration et la validation d'un modèle sont : le recueil de données et leur reproductibilité, la mise en équation et la conception à proprement parlé du modèle, et enfin l'analyse et la comparaison des résultats avec ceux obtenus lors des expériences.

II.J .2.3. Applications

Nous avons utilisé le logiciel pour modéliser l'implication des radicaux carbonates et chlorures dans la dégradation de molécules organiques cibles par le procédé H_2O_2/UV en présence respectivement d'ions hydrogénocarbonate et chlorures. Les données

bibliographiques nécessaires à la construction des modèles sont regroupées dans les tableaux suivants.

→ *Transformation des polluants par procédé H_2O_2/UV en présence de HCO_3^-* :

La disparition des polluants en photolyse continue par le procédé d'oxydation avancée par H_2O_2/UV en présence de concentrations croissantes de HCO_3^- ($[HCO_3^-]$ = 0 à 0.1 M) a été suivie durant 200 secondes. Des prélèvements toutes les 20 secondes ont été effectués.
La simulation, permettant de modéliser la vitesse de disparition des polluants en présence de H_2O_2 et de HCO_3^-, nécessite de connaitre les réactions chimiques intervenant dans le milieu réactionnel, ainsi que les constantes qui leur sont associées.

Tableau II.6 : Réactions chimiques utilisées pour la simulation de la disparition des pesticides par le procédé H_2O_2/UV en présence de HCO_3^-.

N°	Réactions	Constante de vitesse (mol^{-1} L s^{-1})	Références
1	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	$\Phi_{H2O2} la_{,H2O2}$	Lunak et al, 1992
2	$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$2,7x10^7$	Weinstein et al, 1979
3	$OH^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$7,5x10^9$	Christensen et al, 1992
4	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$6,0x10^9$	Buxton et al, 1988
5	$OH^\bullet + CH_3OH \rightarrow H_2O + {}^\bullet CH_2OH$	$9,7x10^8$	Buxton et al, 1988
6	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	0,5	Weinstein et al, 1979
7	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3x10^5$	Bielsi et al, 1985
8	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9,7x10^7$	Bielsi et al, 1985
9	$HO_2^\bullet = O_2^{\bullet-} + H^+$	$k_{for} = 1,58x10^5$ $k_{back} = 1,0x10^{10}$	Bielsi et al, 1985
9	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5,5x10^9$	Buxton et al, 1988
10	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$7,0x10^9$	Buxton et al, 1988
11	$H_2O = OH^- + H^+$	$k_{for} = 1,0x10^{-4}$ $k_{back} = 1,0x10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
12	$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$k_{for} = 1,6x10^{-2}$ $k_{back} = 1,0x10^{10}$	De Laat et al, 1997
13	$OH^\bullet + H_2CO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O + H^+$	$<10,0x10^6$	Buxton et al, 1988
14	$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O$	$8,5x10^6$	Sehested et al, 1982
15	$OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + OH^-$	$3,9x10^8$	Sehested et al, 1982
16	$CO^{3\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + HCO_3^-$	$4,3x10^5$	Farhataziz et al, 1977
17	$CO_3^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-} \rightarrow O_2 + C_2O_4^{2-}$	$1,4x10^7$	Neta et al, 1988
18	$CO_3^{\bullet-} + O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$	$6,5x10^8$	Eriksen et al, 1985 (I =

			0.1M)
19	$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	k_{for} = 4,5x10^{-1} k_{back} =1,0x10^{10}	Stumm et Morgan, 1996
20	$H_2CO_3^- = HCO_3^- + H^+$	k_{for} = 4,5x10^{3} k_{back} =1,0x10^{10}	Stumm et Morgan, 1996
21	$HCO_3^- + O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + HO_2^-$	2,0x10^6	Gordon et al, 1991
22	$CO_3^{\bullet-} + HO_2^- \rightarrow CO_3^{2-} + HO_2^{\bullet}$	5,06x10^7	Behar, 1970
23	$CO_3^{\bullet-} + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + HO_2^-$	3,0x10^9	Holcman et al, 1982
24	Pest→Pr	Φ_{Pest},la,$_{Pest}$	Simulation
25	$OH^{\bullet}$ + fénuron→ P	7,4x10^9	Simulation
	$OH^{\bullet}$ + diuron → P	7,0x10^9	Simulation
	$OH^{\bullet}$ + isoproturon → P	7,9x10^9	Simulation
26	$CO_3^{\bullet-}$+ fénuron → P	Notre étude	-
	$CO_3^{\bullet-}$+ diuron → P	Notre étude	-
	$CO_3^{\bullet-}$+ isoproturon → P	Notre étude	-

→ *<u>Transformation des polluants par le procédé H_2O_2/UV en présence de Cl^-</u>* :

La disparition des polluants en photolyse continue par le procédé d'oxydation avancée par H_2O_2/UV en présence d'une concentration croissante de Cl^- ([Cl^-] = 0 à 0.1 mol L^{-1}) a été suivie durant 160 secondes. Des prélèvements toutes les 20 secondes ont été effectués.

La simulation, permettant de modéliser la vitesse de disparition des polluants en présence de H_2O_2 et de Cl^-, nécessite de connaitre les réactions chimiques intervenant dans le milieu réactionnel, ainsi que les constantes qui leur sont associées. Le tableau II.7. présente les réactions supplémentaires utilisées en présence d'ions chlorures :

Tableau II.7.: Réactions chimiques supplémentaires utilisées pour la simulation de la disparition des pesticides par le procédé H_2O_2/UV en présence de Cl^-

N°	Réactions supplémentaires en présence d'ions chlorure	Constantes de vitesse mol^{-1} L s^{-1}	Références
1	$OH^{\bullet} + Cl^- = ClOH^{\bullet-}$	k_{for} = (4,3±0.4)x10^9 k_{back} = (6,1±0.8)x10^9	Jayson et al, 1973
2	$ClOH^{\bullet-} + H+ = Cl^{\bullet} + H_2O$	k_{for} = (2,6±0.6)x10^{10} k_{back} = (3,6±0.4)x10^3	Yu and Baker, 2003
3	$Cl^{\bullet} + Cl- = Cl_2^{\bullet-}$	k_{for} = (7,8±0.8)x10^9 k_{back} = (5,2+/-0.3)x10^4	Yu and Baker, 2003 Buxton and al, 1998
4	$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow 2Cl^- + Cl_2$	(9,0±1)x10^8	Yu and Baker, 2003
5	$Cl^{\bullet} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl^- + Cl_2$	(2,1±0.05)x10^9	Yu and Baker, 2003
6	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow ClOH^{\bullet-} + H^+ + Cl^-$	k[H_2O]<100 s^{-1}	Yu and Baker, 2003

7	$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + 2Cl^-$	$(1,4\pm0.2)x10^6$	Yu and Baker, 2003
8	$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + Cl^-$	$(2,0\pm0.3)x10^9$	Yu and Baker, 2003
9	$Cl_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H^+ + OH^{\bullet}$	$(3,1\pm1.5)x10^9$	Yu and Baker, 2003
10	Pest → produits	Φ_{Pest},Ia,$_{Pest}$	simulation
11	$OH^{\bullet}$ + fénuron → produits	7,4x109	Simulation
	$OH^{\bullet}$ + diuron → produits	7,0x109	Simulation
	$OH^{\bullet}$ + isoproturon → produits	7,9x109	Simulation
12	$Cl_2^{\bullet-}$ + fénuron → produits	Notre etude	-
	$Cl_2^{\bullet-}$ + diuron → produits	Notre étude	-
	$Cl_2^{\bullet-}$ + isoproturon → produits	Notre étude	-

Bibliographie

BASOLO F., MURMANN R. K. (1953), "Synthesis of cobalt (III) carbonato complex for CO3 ·- radical studies", *Inorg. Synth.*, **4**, 171–172.

BEHAR D., CZAPSKI G., DUCHOVNY I. (1970), "Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions"**,** *J. Phys. Chem*., **74** (10), 2206-2210.

BIELSKI B.H., CABELLI D.E., ARUDA R.L., and ROSS A.B. (1985) « Reactivity of $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem.* **14**, 1041-1077.

BUSSET C. (2006), « Réactivité des radicaux carbonate avec des pesticides (phénylurées, triazines) en solution aqueuse », Thèse de l'Université de Poitiers, France.

BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P., ROSS A. B. (1988), "Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH°/O_2^-$) in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (2), 513-886.

BUXTON G. V., BYDER M., SALMON G. A. (1998)," Reactivity of chlorine atoms in aqueous solution, part I. The equilibrium $Cl° + Cl^- = Cl_2°^-$", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94, 653-657.

CLIFTON C. L., HUIE R. E. (1993), "Rate constants for some hydrogen abstraction reactions of the carbonate radical", *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 199-203.

CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H. (1982), "Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures", Journal of Physical Chemistry, **86** (9), 1588.

DE LAAT J., BERGER P., POINOT T., KARPEL VEL LEITNER N., DORÉ M. (1997), "Modelling the oxidation of atrazine by H_2O_2/UV. Estimation of kinetic parameters", *Ozone Sci. Eng.*, **19** (5), 395- 408.

EISENBERG G. M. (1943), "Colorimetric determination of hydrogen peroxide", Ind. Eng. Chem., 15 (5), 327-328.

ERIKSEN T. E., LIND J., MERENYI G. (1985), "On the acide-base equilibrium of the carbonate radical", *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197-199.

FARHATAZIZ ROSS A. B. (1977), “Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions”, National Bureau of Standards, Washington DC.

FREW J.E., JONES P., SCHOLES G. (1983), "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solutions", *Anal. Chim. Acta*, **155**, 139-150.

GARCIA REYES J.F., FERRER I., THURMAN E.M., MOLINA DIAZ A., FERNANDEZ ALBA A.R.,(2005), “Searching for non target chlorinated pesticides in food by liquid chromatography time of flight mass spectrometry”, Rapid Communications in mass spectrometry, 19, 2780-2788.

GORDON G., FABIAN I. (1991), “The role of highly reactive intermediates in the decomposition of aqueous ozone”, The 10th Ozone World Congress of International Ozone Association., Monaco.

HERNANDEZ F., IBANEZ M., SANCHO J.V., POZO O.J.,(2004),”Comparison of different mass spectrometric technique combined with liquid chromatography for confirmation of pesticides environnemental water based on the use of identification points”, Anal. Chem., 76, 4349-4357.

HOLCMAN J., SEHESTED K., BJERGBAKKE E., Hart E. J. (1982), “Formation of ozone in the reaction between the ozonide radical ion, O3 □-, and the carbonate radical ion, CO3 □-, in aqueous alkaline solutions”, The Journal of Physical Chemistry, 86 (11), 2069-2072.

HOGENBOOM A.C., NIESSEN W.M.A., LITTLE D., (1999)"Accurate mass determination of the confirmation and identification of organic microcontaminants in surface water using on line solid-phase extraction liquid chromatography electrospray orthogonal-acceleration time of flight mass spectrmetry", Rapid Communications in mass spectrometry, 13(2), 125-133.

KATAKIS D., ALLEN A. O. (1964), "Radiolysis of acid aqueous solutions of aquopentaammine- and hexaamminecobaltic ions", J. Phys. Chem., 68 (6), 1359-1362.

MARCH R.E. and HUGUES R.J. (1989), "Quadrupole storage mass spectrometry", ed. J.D. Winefordner, Wiley, New York.

MEITE L. (2007)," Phototransformation de polluants organiques émergents (hormones, anti-inflammatoires) en solution aqueue diluée", Thèse de l'Université de Poitiers, France.

NETA P., HUIE R. E., ROSS A. B. (1988), "Rate constants for reaction of inorganic radicals in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027-1284.

STUMM W. et MORGAN J. J « Aquatic Cemestry. Chemecal équilibria and rates in naturel water ›› . A. Welley-Interscience Publication. JOHN WILEY and sons Inc New York, Chister and torento,(1996).

SEHESTED K., HOLCMAN J., HART E. J. (1983), "Rate constants and products of the reactions of e_{aq} -, $O_2^{\bullet-}$ and H_2O with ozone in aqueous solutions", The Journal of Physical Chemistry, 87 (11), 1951-1954.

THURMAN E.M., FERRER I, FERNANDEZ ALBA A.R., (2005), " Matching unknown empirical formulas to chemical structure using LC/MS TOF accurate mass and database searching examples of unknow pesticides on tomato skins", J. Chrom. A, 1067, 127-134.

UMSCHLAG T., HERRMANN H. (1999), "The carbonate radical ($HCO_3\cdot$/ $CO_3^{\cdot-}$) as a reactive intermediate in water chemistry: kinetics and modeling", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **27** (4), 214- 222.

YU X.-Y.et BARKER J. R. (2003) “Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. II. Quantum Yield $OH^{\bullet}$(Aq) radicals, J. Phys. Chem. A (107), 1325-1332

Chapitre III

Oxydation des urées substituées par les radicaux carbonate: études cinétique et analytique

III. A. Rappel de la problématique

III.A.1. Objectifs

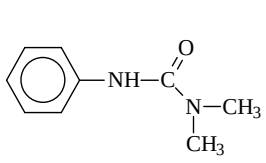
Le radical carbonate ($CO_3^{\circ-}$) est une espèce oxydante, qui présente une réactivité souvent bien plus faible que celle du radical hydroxyle. Cependant sa contribution dans différentes réactions de dégradation d'un certain nombre de composés organiques en utilisant différents processus peut être significative et doit être prise en considération. Par ailleurs, dans la plupart des études, le suivi cinétique de la dégradation et l'élimination d'un composé d'intérêt ont été largement explorés et ainsi privilégiés en négligeant le plus souvent l'étude des produits de dégradation formés. En fonction des nouvelles directives européennes, et française une meilleure connaissance de ces produits de dégradation devient indispensable. Les études menées dans ce sens doivent porter sur trois aspects :

- la recherche et l'identification des produits de dégradation formés
- le suivi de leur évolution quantitative
- l'évaluation de leur toxicité.

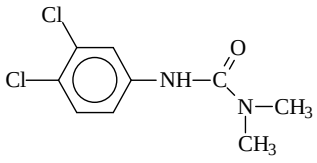
Notre principal objectif est d'examiner les vitesses d'oxydation d'un certain nombre de pesticides de types urées par les radicaux carbonates par la détermination des constantes de vitesse de second ordre des réactions, ainsi que d'essayer d'identifier les produits de dégradation et d'estimer leur évolution au cours de la réaction étudiée.

Afin de déterminer une éventuelle influence des paramètres structuraux sur les cinétiques et les voies de dégradation, l'étude a porté sur cinq urées différentes :

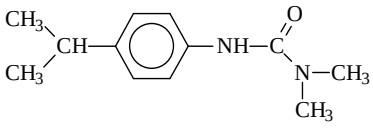
- quatre phénylurées : fenuron, diuron, isoproturon, metoxuron qui diffèrent entre elles par des substituants différents sur le cycle aromatique.



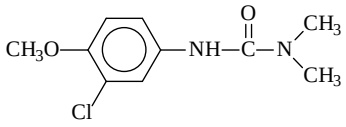
Fénuron



Diuron

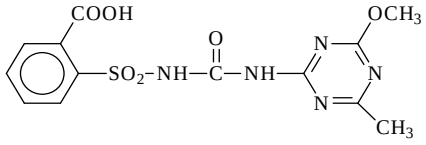


Isoproturon



Metoxuron

- une sulfonylurée : le metsulfuron methyl.



metsulfuron methyl

III.A.2. Stratégie mise en œuvre

Au cours de cette étude, la formation du radical carbonate, $CO_3^{\bullet-}$, a pu être obtenue en utilisant trois types de processus différents :

- Une méthode directe par excitation lumineuse sélective et à grande longueur d'onde d'un complexe métallique : $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$

- Deux méthodes indirectes permettant la formation du radical carbonate via la formation primaire d'états excités triplets (processus de photosensibilisation) et par la formation primaire du radical hydroxyl via l'excitation UV du peroxyde d'hydrogène. Dans ce dernier cas, l'étude a été complétée par une modélisation des profils cinétiques de dégradation obtenus des composés étudiés. Celle-ci a pu être entreprise afin d'évaluer la participation des différents processus mis en jeu après excitation lumineuse. Les constantes de vitesse, nécessaires pour que l'étape de modélisation soit la plus représentative possible, ont été déterminées soit d'une manière directe en analysant la vitesse de disparition du radical carbonate soit en utilisant des réactions compétitives.

III.B. Etudes préliminaires

Dans un premier temps, nous avons voulu préciser les conditions d'utilisation permettant une production efficace du radical carbonate et étudier par la suite de manière plus précise sa réactivité sur des urées substituées. Cette étape est primordiale car elle permet de produire d'une manière reproductible une concentration donnée de radicaux. Des expériences par irradiation continue et par photolyse laser ont été réalisées avec différentes espèces susceptibles de produire le radical carbonate en solution aqueuse, permettant ainsi de préciser les conditions nécessaires à l'étude.

III.B.1. Génération directe du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$)

Avant l'introduction dans le milieu réactionnel des composés à étudier, nous avons dans un premier temps établi les conditions nécessaires pour la formation du radical carbonate à la fois avec le complexe de cobalt(III) et le photosensibilisateur de type cétone aromatique.

Ces conditions sont nécessaires pour évaluer les différents processus impliqués et leur importance au cours de la réactivité. La présence de ces réactions inévitables va jouer un rôle important dans la formation du radical carbonate en termes de vitesse de formation, de vitesse de disparition et bien sûr de sa concentration stationnaire.

III.B.1.a. Etude sous irradiation continue

→ Comportement photochimiques du complexe $[Co^{III}(NH_3)_5CO_3]^+$

Le spectre d'absorption du complexe $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ (voir figure II.2.) présente deux bandes d'absorption bien distinctes à 360 nm et à 510 nm. La première est due à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal alors que la seconde, beaucoup moins intense, est issue d'une transition due au champ des ligands (d-d). Aucune modification du spectre n'est observée lors du stockage à l'abri de la lumière et sur une période de 24 heures de la solution et aucune formation de cobalt(II) n'a été détectée démontrant ainsi une stabilité thermique du complexe dans nos conditions expérimentales. Les excitations lumineuses ont été réalisées en utilisant plusieurs systèmes d'irradiation différents, des concentrations variables en complexe et différents pH. Dans un premier temps, l'étude du comportement photochimique sous irradiation continue a été entreprise à 310 nm et à 365 nm. Dans le but de déterminer le rendement quantique de phototransformation et de déterminer la nature des espèces formées.

L'irradiation d'une solution de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$, $4{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} et à pH = 5,5, en lumière monochromatique à 365 nm conduit à une modification du spectre d'absorption traduisant la disparition du complexe. Une analyse par chromatographie ionique montre une formation importante d'ions ammonium conduisant à une augmentation significative du pH. Dans le but d'utiliser ce complexe comme un photoinducteur et une source de radicaux carbonate, nous avons été dans l'obligation d'utiliser des tampons pour maintenir le pH de la solution constant.

En utilisant un tampon phosphate $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, ($[KH_2PO_4] = 4.9\times10^{-2}$ mol L^{-1}, $[K_2HPO_4] = 3.2\times10^{-2}$ mol L^{-1}), le pH de la solution de complexe est ajusté à 6,8 et aucune modification du spectre d'absorption n'est observée. L'excitation à 365 nm du complexe conduit à une formation efficace de cobalt(II) sans aucune période d'induction (figure III.1) reflétant la réaction de transfert de charge du ligand CO_3^{2-} vers le métal Co(III) suivante :

$$[Co^{(III)}(NH_3)_5CO_3]^+ \xrightarrow{h\nu} Co(II) + 5\,NH_3 + CO_3^{\bullet-} \qquad \text{réaction 1}$$

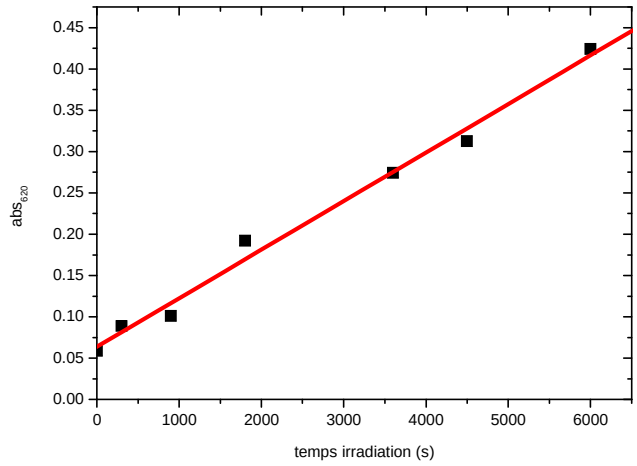


Figure III.1: Evolution de la concentration de Co(II) sous irradiation continue (365 nm) d'une solution de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ {$[H_2PO_4^-] = 4{,}88x10^{-2}$ mol L^{-1}, $[HPO_4^{2-}] = 3{,}22x10^{-2}$ mol L^{-1}, pH = 6,8, $[Co(NH_3)_5CO_3]^+ = 4{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}

Il est très important de noter que la présence des ions $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ n'a montré aucune interférence avec le dosage du Co(II).

Les résultats de la figure III.1 ont permis la détermination du rendement quantique de formation de cobalt(II) et donc du processus photoredox. Il a été évalué à 0,015 dans nos conditions expérimentales. Etant donnée la réaction mise en jeu (réaction 1), ce rendement quantique peut être également considéré comme le rendement quantique de formation de radicaux carbonate. Il est très important de noter qu'aucun effet de la concentration d'oxygène n'a été observé sur la valeur de ce rendement quantique.

$$\mathbf{\Phi_{Co(II)} = \Phi_{radicaux\ carbonate} = 0{,}015}$$

Ce rendement a été évalué par Cope et al. (1973) à 0,06 , une valeur bien faible mais celle-ci a été déterminée dans des conditions d'irradiation différentes en terme de longueur d'onde, $\lambda_{irradiation}$ = 254 nm. Dans ce domaine de longueur d'onde l'irradiation n'implique pas la même bande d'irradiation et donc le même état excité.

III.B.1.b. Etude par photolyse laser

La détection du radical carbonate peut être effectuée directement par des études par photolyse nanoseconde laser. La photolyse laser d'une solution aqueuse de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$

seule, de concentration $3{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1} est réalisée à 266 nm afin de vérifier que l'on observe bien la formation du radical carbonate. le complexe de cobalt(III) absorbant d'avantage à 266 nm qu'à 355 nm, le signal obtenu est plus intense. Par contre, pour toutes les expériences ultérieures, les excitations se feront exclusivement à 355 nm afin d'éviter toute interaction due à une irradiation directe du pesticide.

Le spectre d'absorption du radical carbonate a été enregistré entre 450 et 650 nm et il montre une large bande d'absorption centrée sur 600 nm. Le spectre obtenu est présenté sur la figure III.2.. Un très bon accord est obtenu entre ce spectre et celui donnée dans la littérature par Behar et al (1970) pour le radical carbonate lors de leur étude par radiolyse pulsée. Ainsi dans nos conditions expérimentales, la formation du radical carbonate à partir de l'irradiation du complexe de $Co(NH_3)_5CO_3^+$ à 266 nm est mise en évidence. Le signal enregistré en fonction du temps est présenté sur la figure III.2. Son intensité augmente de manière linéaire avec l'énergie du laser utilisée dans le domaine 3 mJ - 25mJ démontrant l'implication d'un processus monophotonique.

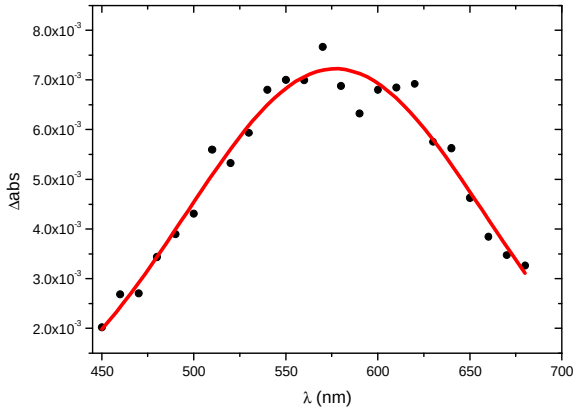


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV/visible du radical carbonate :{$[Co(NH_3)_5CO^+]$ = $3{,}00x10^{-3}$ mol L^{-1},pH = 6.8, tampon phosphate, $\lambda_{excitation}$ = 266 nm.

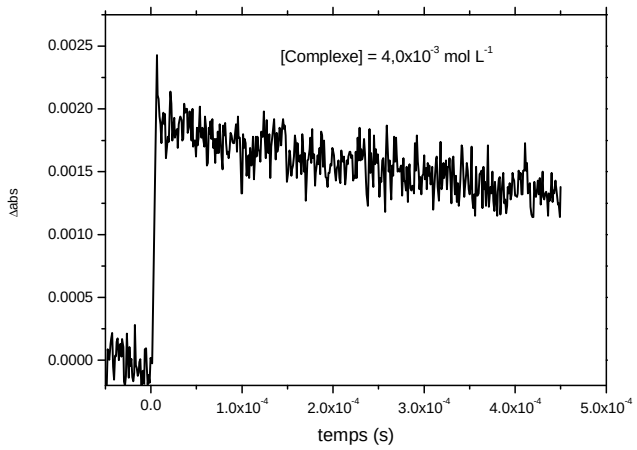


Figure III.3 : Signal détecté à 600 nm résultant d'une excitation à 355 nm d'une solution aqueuse de $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ 3,0x10^{-3} mol L^{-1}

La décroissance du signal est obtenue sur une durée de plusieurs microsecondes (figure III.3). Elle est essentiellement due à la recombinaison radicalaire et la réaction du radical carbonate avec le complexe de cobalt(III). Dans nos conditions expérimentales d'énergie du laser et de concentration initiale de complexe de cobalt(III), la seconde réaction est majoritaire.

$$\mathbf{CO_3^{\cdot -} + CO_3^{\cdot -} \rightarrow \text{réaction minoritaire}} \qquad \textbf{(reaction 2)}$$

$$\mathbf{CO_3^{\cdot -} + [Co(NH_3)_5CO_3]^+ \rightarrow \text{réaction majoritaire}} \qquad \textbf{(reaction 3)}$$

Dans le but de déterminer la constante de vitesse de second ordre de la réaction prédominante (réaction 3), des expériences de photolyse laser à 355 nm appliquées sur des solutions contenant des concentrations variables de $[Co(NH_3)_5CO_3]$+ dans le domaine 5,0x10^{-4} mol L^{-1} à 3,0x10^{-3} mol L^{-1} (pH = 6.8, tampon phosphate) ont été effectuées. Dans tous les cas, la décroissance suit une cinétique de premier ordre apparent. La constante de vitesse apparente, k_{obs}, augmente de manière proportionnelle à la concentration du complexe (figure III.4). La pente du tracé k_{obs}=f([complexe]) permet l'évaluation de la constante de vitesse de second ordre de la réaction. La valeur de la constante de vitesse de réaction de $CO_3^{\cdot -}$ avec $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ est évaluée à 2,5x10^6 mol^{-1} L s^{-1}. Cette valeur est comparable à celle déterminée pour le complexe $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ par Chen et al, qui est de 1,0x10^6 mol^{-1} L s^{-1}. Lorsque l'énergie du laser est importante (>25 mJ), la réaction 2 devient prépondérante étant donnée la concentration locale élevée en radicaux carbonate. Dans toutes les expériences

entreprises dans le cadre de cette étude, l'énergie du laser a été maintenue inférieure à 10mJ ce qui permet de négliger la recombinaison radicalaire (réaction 2).

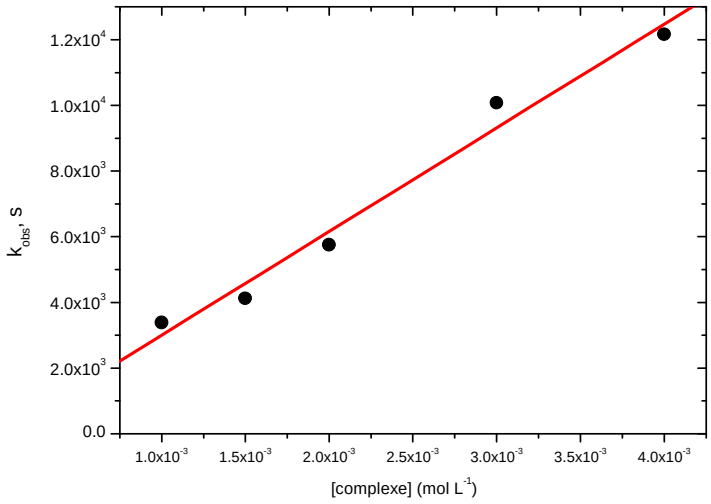


Figure III.4: La constante de vitesse de premier ordre, k_{obs}, de la disparition du radical carbonate en fonction de la concentration initiale de complexe.

La réactivité de ce radical a été dans un premier temps analysée avec deux composés références qui sont l'aniline et le phénol pour lesquels les constantes de vitesse avec le radical carbonate sont connues. La photolyse laser à 355 nm d'un mélange complexe/aniline ou phénol conduit à une décroissance rapide du radical carbonate démontrant la mise en place de la réaction suivante :

$$\mathbf{CO_3^{\cdot -} + aniline/phénol \rightarrow}$$

Dans nos conditions expérimentales pour ces deux composés, nous avons évalué les valeurs des constantes de vitesse de second ordre et elles correspondent à celles trouvées dans la littérature.

	$k(CO_3^{\cdot -}$,aniline) mol^{-1} L s^{-1}	**$k(CO_3^{\cdot -}$,phenol) mol^{-1} L s^{-1}**
Valeur expérimentales	$48x10^7$	$2,8x10^7$
Données de la littérature	$60x10^7$ (Ross et Neta,1979)	$2,210^7$ (Moore et al,1977)

Par conséquent, dans le cas de la génération directe du radical carbonate, nous appliquerons cette méthode d'analyse afin de déterminer les constantes de réaction du radical carbonate avec les différents composés à étudier : le diuron, le fenuron, l'isoproturon, le metsulfuron methyl… etc

III.B.2. Génération indirecte du radical carbonate ($CO_3^{\bullet -}$)

III.B.2.a. Etude en photolyse continue

→ Par excitation de cétones aromatiques

Le radical carbonate, peut également être produit, de manière indirecte, en utilisant le caractère oxydant des états excités triplets de certaines cétones aromatiques (^{3}Sens*) vis-à-vis de HCO_3^-/CO_3^{2-} en solution aqueuse (Canonica et al, 2005). Les réactions impliquées sont les suivantes :

$$\text{Sens} + h\nu \rightarrow {}^1\text{Sens}^* \rightarrow {}^3\text{Sens}^*$$

$${}^3\text{Sens}^* + HCO_3^- \rightarrow H^+ + \text{Sens}^{\cdot -} + CO_3^{\cdot -}$$

$${}^3\text{Sens}^* + CO_3^{2-} \rightarrow \text{Sens}^{\cdot -} + CO_3^{\cdot -}$$

$$\text{Sens}^{\cdot -} + O_2 \rightarrow \text{Sens} + O_2^{\cdot -}$$

La réaction conduit à la formation du radical carbonate $CO_3^{\cdot -}$, ainsi qu'à la formation d'un radical anion de la cétone aromatique. Ce dernier réagit avec l'oxygène pour régénérer la cétone initiale avec formation de l'anion superoxyde $O_2^{\cdot -}$. Cette série de réaction donne un caractère photocatalytique au processus employé (figure III.5).

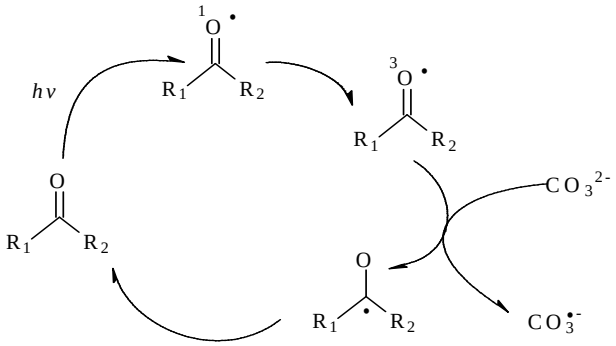


Figure III.5: Formation du radical carbonate par photosensibilisation d'une cétone aromatique (Canonica,2005)

Dans le cadre de cette étude, trois photosensibilisateurs ont été utilisés, la 4-carboxybenzophenone, la 1-nitronaphtalène et la duroquinone. Des solutions d'un mélange de photosensibilisateur $5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} et de Na_2CO_3 (1,25 mol L^{-1}), pH=11 ont été irradiées à 365 nm afin d'exciter sélectivement la cétone aromatique.

→Par processus d'oxydation avancée: H_2O_2/UV

● Etude de H_2O_2 seule en solution

Une étude préalable de H_2O_2, seule en solution a été effectuée. L'évolution de différentes concentrations de H_2O_2 ($5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1}à $5{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}), au cours d'une irradiation à 254 nm a été suivie sur une durée de 1800 secondes. Nous avons pu ainsi suivre l'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps d'irradiation et modéliser cette cinétique de disparition en tenant compte des principales réactions impliquées.

La simulation, permettant de modéliser la vitesse de disparition de H_2O_2, nécessite de connaitre les réactions chimiques intervenant dans le milieu réactionnel, ainsi que les constantes qui leur sont associées. Dans le cas où H_2O_2 est seule en solution, nous avons pris en compte les réactions suivantes (tableau III.1) :

Tableau III.1 : Réactions mise en jeu lors de l'irradiation de l'eau oxygénée à 254 nm

N°	Réactions	Constante de vitesse ($mol^{-1}L\ s^{-1}$)	Références
1	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	$\Phi_{H2O2} Ia,_{H2O2}$	Lunak et al, 1992
2	$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$2{,}7x10^7$	Weinstein et al, 1979
3	$OH^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$7{,}5\ x10^9$	Christensen et al, 1992
4	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$6{,}0\ x10^9$	Buxton et al, 1988
5	$OH^\bullet + CH_3OH \rightarrow H_2O + {}^\bullet CH_2OH$	$9{,}7\ x10^8$	Buxton et al, 1988
6	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	2,5-5 0,5	Buxton et al, 1988 Weinstein et al, 1979
7	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8{,}6\ x10^5$ $8{,}3\ x10^5$	Weinstein et al, 1979 Bielsi et al, 1985
8	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9{,}7\ x10^7$	Bielsi et al, 1985
9	$HO_2^\bullet = O_2^{\bullet-} + H^+$	$k_{for} = 1{,}58\ x10^5$ $k_{back} = 1{,}0\ x10^{10}$	Bielsi et al, 1985
10	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5{,}5\ x10^9$	Buxton et al, 1988
11	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$7{,}0\ x10^9$ $1{,}0\ x10^{10}$	Buxton et al, 1988 Staehelin et al, 1984
12	$H_2O = OH^- + H^+$	$k_{for} = 1{,}0\ x10^{-4}$ $k_{back} = 1{,}0\ x10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
13	$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$k_{for} = 1{,}6\ x10^{-2}$ $k_{back} = 1{,}0\ x10^{10}$	De Laat et al, 1997

La figure III.6 montre que la disparition de l'eau oxygénée est efficace par irradiation à 254 nm. Dans nos conditions expérimentales le temps de demi vie est estimé à environ 2500 secondes pour une concentration initiale de $5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} et d'environ 2600 s pour une

concentration de $3{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1}. Les simulations effectuées ont permis d'obtenir des courbes identiques aux résultats expérimentaux, ce qui permet de valider notre modèle pour H_2O_2 seule en solution aqueuse. Les réactions mises en jeu dans le processus photochimique et qui ont été considérées dans la modélisation entreprise dans le cadre de cette étude représentent ainsi les principales réactions.

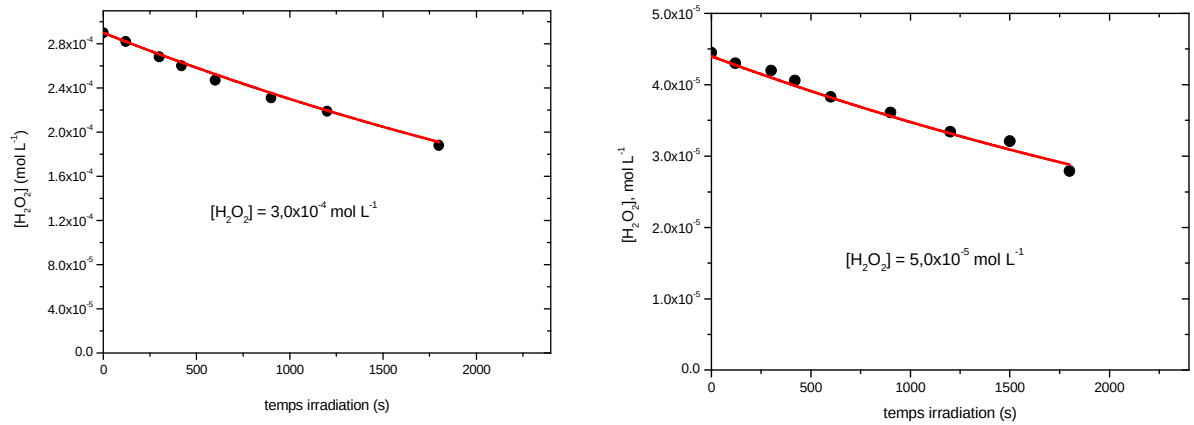


Figure III.6: Cinétique de disparition de H_2O_2 seule en solution sous irradiation à 254 nm et à deux concentrations différentes.

Les points sont des données expérimentales et le tracé correspond aux données simulées.

● Etude de H_2O_2 en présence de HCO_3^-

Afin de produire de manière sélective les radicaux carbonates via la formation de radicaux hydroxyles, un mélange réactionnel contenant du peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2]$ = $5{,}0x10^{-4}$ mol.L^{-1}) et des concentrations croissantes d'ions hydrogénocarbonates ($[HCO_3^-]$ = 0,02 ; 0,05 et 0,1 mol L^{-1}) ont été irradiées à 254 nm sur une durée de 1800 secondes. Dans ces conditions, la principale réaction de formation de $CO_3^{\bullet -}$ est le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions hydrogénocarbonates HCO_3^-.

$$HCO_3^- + {}^{\bullet}OH \longrightarrow CO_3^{\bullet -} + H_2O$$

Lors de la simulation de la réactivité photochimique de l'eau oxygénée en présence des ions hydrogénocarbonates, nous avons pris en considération les réactions suivantes. Etant donnée la complexité du mélange, celles-ci représentent toutes les réactions susceptibles de se produire dans le mélange réactionnel après irradiation (Tableau III.2).

Tableau III.2: réactions mise en jeu lors de l'irradiation de l'eau oxygénée à 254 nm en présence d'ions hydrogénocarbonate.

N°	Réactions	Constante de vitesse ($mol^{-1} L s^{-1}$)	Références
1	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	$\Phi_{H2O2} la_{,H2O2}$	Lunak et al, 1992
2	$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$2,7 \times 10^7$	Weinstein et al, 1979
3	$OH^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$7,5 \times 10^9$	Christensen et al, 1992
4	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$6,0 \times 10^9$	Buxton et al, 1988
5	$OH^\bullet + CH_3OH \rightarrow H_2O + {}^\bullet CH_2OH$	$9,7 \times 10^8$	Buxton et al, 1988
6	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	0,5	Weinstein et al, 1979
7	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,6 \times 10^5$ $8,3 \times 10^5$	Weinstein et al, 1979 Bielsi et al, 1985
8	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9,7 \times 10^7$	Bielsi et al, 1985
9	$HO_2^\bullet = O_2^{\bullet-} + H^+$	$k_{for} = 1,58 \times 10^5$ $k_{back} = 1,0 \times 10^{10}$	Bielsi et al, 1985
10	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5,5 \times 10^9$	Buxton et al, 1988
11	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$7,0 \times 10^9$ $1,0 \times 10^{10}$	Buxton et al, 1988 Staehelin et al, 1984
12	$H_2O = OH^- + H^+$	$k_{for} = 1,0 \times 10^{-4}$ $k_{back} = 1,0 \times 10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
13	$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$k_{for} = 1,6 \times 10^{-2}$ $k_{back} = 1,0 \times 10^{10}$	-
14	$OH^\bullet + H_2CO_3^- \rightarrow CO_3^\bullet + H_2O + H^+$	$<10,0 \times 10^6$	Buxton et al, 1988
15	$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O$	$1,0 \times 10^7$ $8,5 \times 10^6$	Buxton et al, 1988 Sehested et al, 1982
16	$OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^\circ - + OH^-$	$4,1 \times 10^8$ $3,9 \times 10^8$	Buxton et al, 1988 Sehested et al, 1982
17	$CO_3^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + HCO_3^-$	$4,3 \times 10^5$	Farhataziz et al, 1977
18	$CO_3^{\bullet-} + CO_3^{\bullet-} \rightarrow O_2 + C_2O_4^{2-}$	$1,4 \times 10^7$ $1,5 \times 10^7$	Neta et al, 1988 Weeks et Rabani, 1966
19	$CO_3^{\bullet-} + O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$	$6,5 \times 10^8$ $4,0 \times 10^8$	Eriksen et al, 1985 (I = 0.1M) Behar et al, 1970 (I = 0.6M)
20	$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	$k_{for} = 4,5 \times 10^{-1}$ $k_{back} = 1,0 \times 10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
21	$H_2CO_3^- = HCO_3^- + H^+$	$k_{for} = 4,5 \times 10^3$ $k_{back} = 1,0 \times 10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
22	$HCO_3^- + O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + HO_2^-$	$2,0 \times 10^6$	Gordon et al, 1991
23	$CO_3^{\bullet-} + HO_2^- \rightarrow CO_3^{2-} + HO_2^\circ$	$5,6 \times 10^7$	Behar, 1970
24	$CO_3^{\bullet-} + OH^\bullet \rightarrow CO_2 + HO_2^-$	$3,0 \times 10^9$	Holcman et al, 1982

Les figures III.7 montrent que les simulations effectuées ont permis d'obtenir des courbes identiques aux résultats expérimentaux, ce qui permet de vérifier d'une part que la présence des ions hydrogénocarbonates n'a pas d'effet sur la production photochimique des radicaux hydroxyles et que d'autre part les principales réactions mises en jeu ont été considérées dans la simulation entreprise. La constante de vitesse de second ordre de la réaction radical carbonate/eau oxygénée a été obtenue par simulation, elle est égale à $4,3 \times 10^5$ mol^{-1} L s^{-1}. Lorsque cette réaction n'est pas prise en compte, la simulation ne s'ajuste absolument pas avec les points expérimentaux. Cette étape d'étude est très importante avant l'introduction de composés organiques dans le milieu réactionnel.

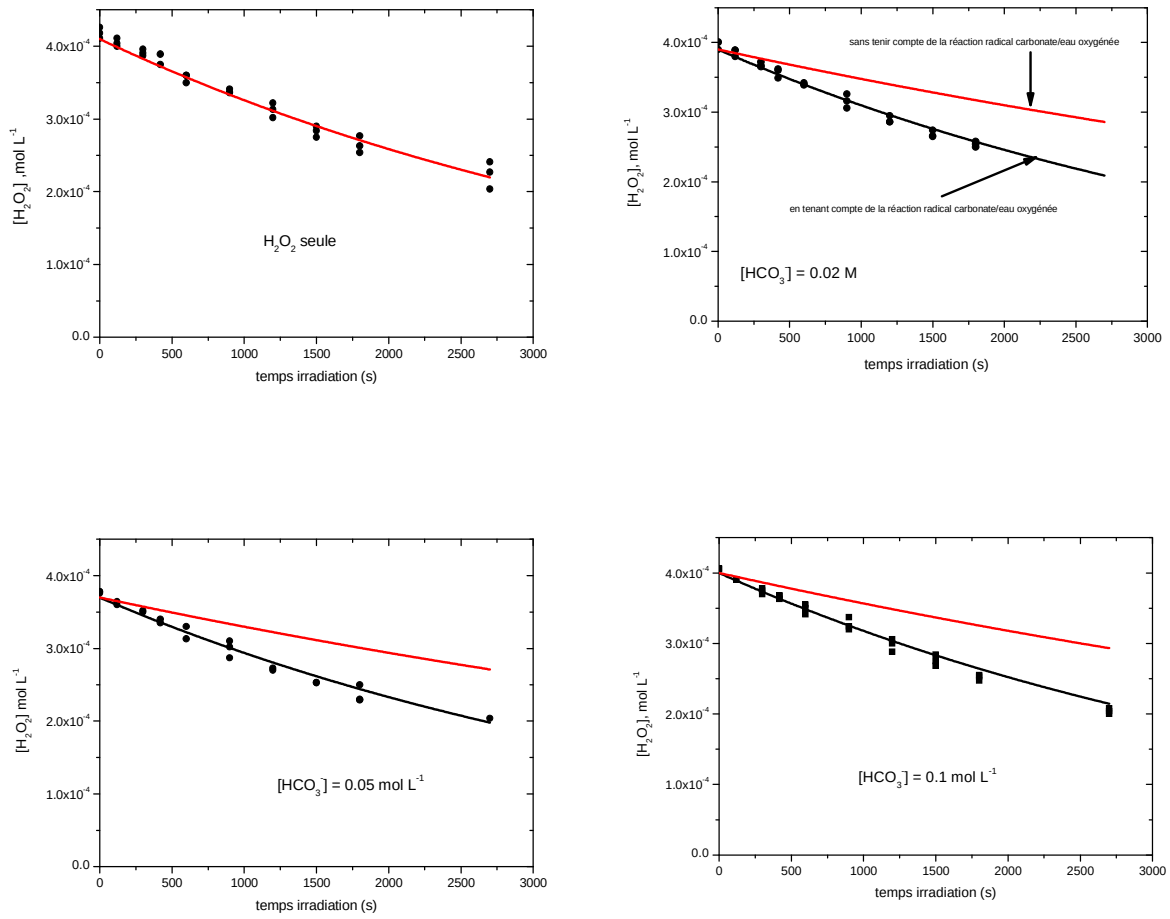


Figure III.7: Cinétique de disparition de H_2O_2 sous irradiation à 254 nm, en absence et en présence de concentration croissante d'ions hydrogénocarbonate, pH = 6,8. les tracés correspondent aux deux situations tenant compte de la réaction radical carbonate/H_2O_2 ($k(CO_3^{\cdot-}/H_2O_2) = 4{,}3\times10^5$ mol^{-1} L s^{-1}) et sans tenir compte de cette réaction.

III.B.2.b. Etude en photolyse laser nanoseconde

D'une manière similaire à celle entreprise lors des irradiations continues, le radical peut être généré par photosensibilisation à partir de la 4-carboxybenzophenone, la 1-nitronapltalène et la duroquinone mais sous irradiations pulsées afin de détecter les espèces transitoires intermédiaires formées. Des solutions d'un mélange de photosensibilisateur et de Na_2CO_3 (respectivement à $6{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1} et 0.6 mol L^{-1}, pH=11) ont été irradiées à 355 nm. Dans ces conditions, une espèce transitoire avec un maximum d'absorption à environ 600 nm est observée.

a) **Cas de la 4-carboxybenzophenone**

La 4-carboxybenzophenone présente une large bande d'absorption entre 240 et 300 nm. L'étalement de la bande au-delà de 300 nm permet d'avoir une absorption s'étendant jusqu'à environ 400 nm (figure III.8). La faible absorption à 355 nm, longueur d'onde d'excitation laser, entraine une faible production d'état excité triplet nécessaire à la formation ultérieure de radicaux carbonate. Après excitation laser d'une solution de 4-carboxybenzophénone (CBBP), une espèce transitoire absorbant dans le domaine 400 nm-650 nm a été observée. Elle correspond à l'état excité triplet (^{3}CBBP). Son spectre d'absorption présente une bande 545 nm et une seconde bande légèrement plus intense centré à 410 nm (figure III.9).

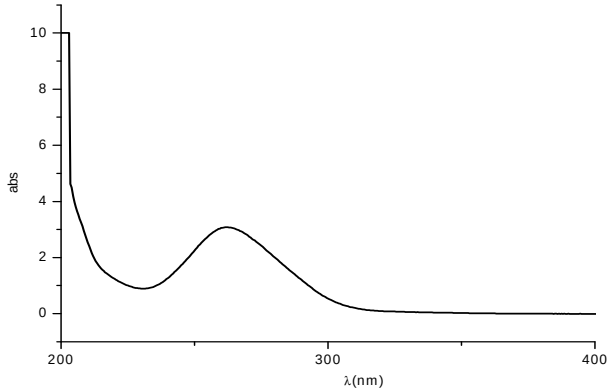


Figure III.8: Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de 4 carboxybenzophenone à $2{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1}

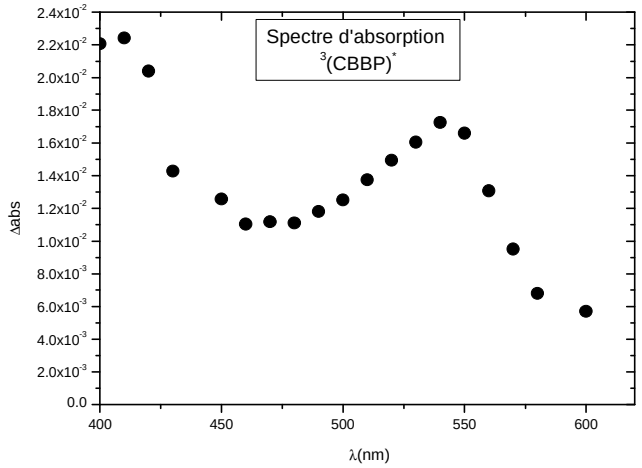


Figure III.9 : Spectre d'absorption de l'état excité triplet de CBBP ($6{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1}). Irradiation 355 nm

L'irradiation du mélange CBBP/Na_2CO_3 ($6{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1}/0.6 mol L^{-1}) révèle (en plus de la formation de l'état excité triplet qui disparait rapidement) la formation d'une seconde espèce transitoire qui disparaît sur une durée d'environ 300 µs (figure III.10). Il s'agit du radical carbonate généré de façon indirecte par l'intermédiaire de l'état excité triplet de CBBP. Son spectre d'absorption a été enregistré entre 540 et 650 nm, et présente une large bande d'absorption centrée vers 600 nm (figure III.11). Il est issu de la réaction de transfert d'électron de l'ion carbonate vers l'état excité triplet :

$$CO_3^{2-} + {}^3CBBP \rightarrow CO_3^{\bullet-} + CBBP^{\bullet-}$$

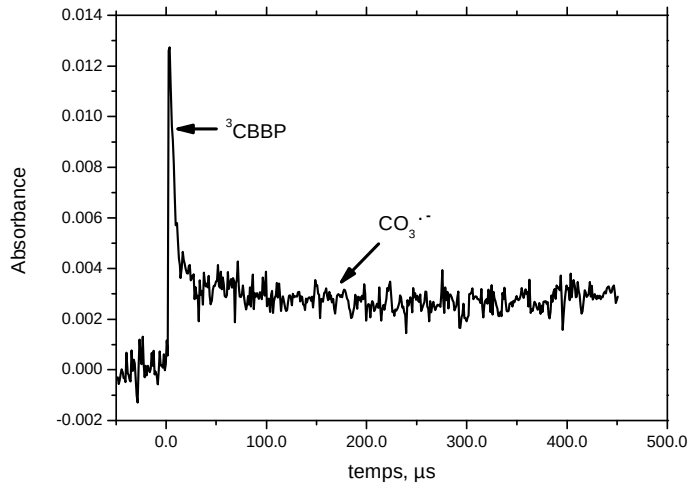


Figure III.10: Signal détecté à 600 nm résultant d'une excitation à 355 nm d'un mélange CBBP ($6{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1})/ CO_3^{2-} (0,6 mol L^{-1}).

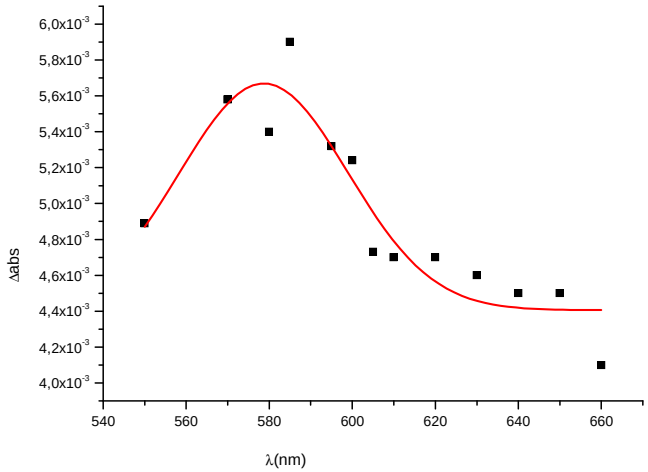


Figure III.11 : Spectre d'absorption du radical carbonate obtenu par irradiation de CBBP en présence d'ions carbonate.

Afin de déterminer la constante de vitesse de second ordre de la réactivité des ions carbonate avec le triplet de la cétone aromatique nous avons effectué des irradiations laser à 355 nm avec des solutions contenant des concentrations variables en ions carbonate dans le domaine 0,1 mol L^{-1} – 0,6 mol L^{-1}. Dans tous les cas une disparition de l'état excité triplet de premier ordre apparent a pu être trouvée. Le tracé de la constante de vitesse observée en fonction de la concentration des ions carbonate est linéaire (figure III.12). La pente représentant la constante de vitesse de second ordre de la réactivité des ions carbonate avec l'état excité triplet et l'ordonnée à l'origine, la constante de disparition de ^{3}CBBP en absence d'ions carbonate.

$$k_{obs} = k_0 + k\,[CO_3^{2-}]$$

Avec k_{obs}, la constante de vitesse en présence d'une concentration donnée d'ions carbonate [CO_3^{2-}], ko : la constante de vitesse de premier ordre de disparition de l'état excité triplet en absence d'ions carbonate et k la constante de vitesse de second ordre de la réaction CO_3^{2-} avec l'état excité triplet.

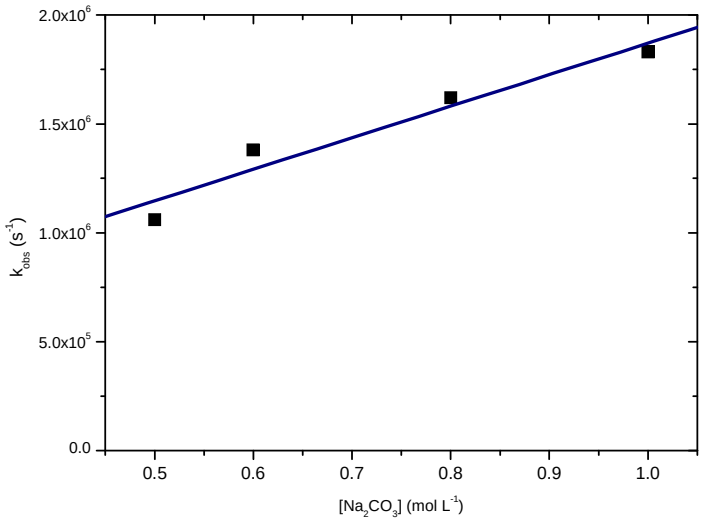


Figure III.12: Constante de vitesse de décroissance de l'état excité triplet ^{3}CBBP en fonction de la concentration d'ions carbonate.

Le signal acquis pour différentes concentration de Na_2CO_3 peur être ajusté par équation de type décroissance de 1er ordre apparent :

$$Abs = P(1) * \exp(-k_{obs}t) + P(3)$$

Avec Abs : absorbance à l'instant t

P(1) : Amplitude du signal

k_{obs} : constante de vitesse de disparition

P(3) : facteur indépendant du temps

Pour chaque signal le paramètre k_{obs} est relevé, il correspond à la constante apparente de 1er ordre. La même opération est réalisée pour toutes les concentrations étudiées.

La pente de cette droite nous donne la constante de vitesse du 2nd ordre de la réaction CBBP avec le radical carbonate.

La constante de vitesse k(^{3}[CBBP],$CO_3^{\cdot-}$) a pu être évaluée à environ 1,45x10^6 mol^{-1} L s^{-1}, un résultat en plein accord avec celui de Canonica et al (2005), à savoir 1,3x10^6 mol^{-1} L s^{-1}.

De manière simultanée avec la formation du radical carbonate les expériences de photolyse laser ont également permis de mettre en évidence la formation d'une seconde espèce transitoire, en plus du radical carbonate, Cette seconde espèce absorbant avec un maximum voisin de 650 nm. (figure III.13) correspond au radical anion du photosensibilisateur CBBP$^{\cdot-}$.

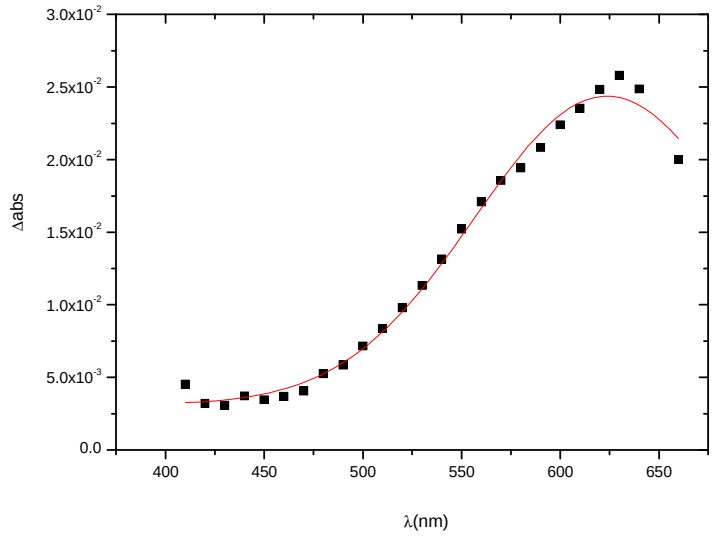


Figure III.13: Spectre d'absorption UV visible du radical $CBBP^{\cdot-}$

b) Cas de la 1 nitronaphtalène

Comme dans le cas de la 4-carboxybenzophenone, l'utilisation de la 1-nitronaphtalène a permis la production du radical carbonate. La constante de vitesse de second ordre de la réactivité ions carbonate avec l'état excité triplet $k(^3[1NN],CO_3^{\cdot-})$ a pu être évaluée par le tracé de la constante de vitesse de premier ordre de disparition de ^3NN en fonction de la concentration des ions carbonates à environ $8{,}8x10^6$ mol^{-1} L s^{-1} (figure III.14).

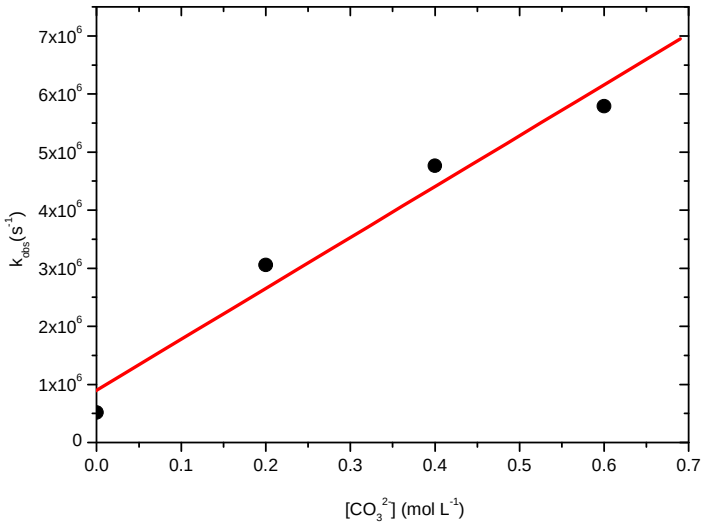


Figure III.14: Détermination de la constante de vitesse du radical carbonate avec l'état triplet de 1NN

Les expériences de photolyse laser ont également permis de caractériser la formation d'une seconde espèce transitoire, en plus du radical carbonate. En effet, lors de l'irradiation (355 nm) d'un mélange de [1NN] à ($6{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1} , pH 11) et de Na_2CO_3 à 0,6 mol L^{-1}, une espèce transitoire a été observée en se plaçant à une longueur d'onde de détection de 650 nm. Cette seconde espèce correspond probablement au radical anion issu du transfert d'électron entre l'anion carbonate et l'état excité triplet de la 1-nitronaphtalène.

c) Cas de la duroquinone

Les mêmes expériences préliminaires, que celles réalisées avec la 4 carboxybenzophenone et la 1-nitronaphtalène, ont été réalisées avec la duroquinone. Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de la duroquinone présente une bande intense centrée à 250 nm et un léger épaulement vers 350 nm (figure III.15) permettant ainsi des irradiations à des longueurs d'onde supérieures à 320 nm compatibles avec les objectifs de notre étude.

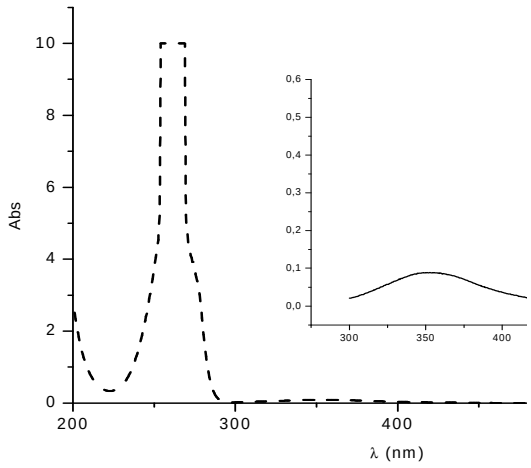


Figure III.15: Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de duroquinone

Comme avec, la 4-carboxybenzophenone et de la 1-nitronaphtalène, l'irradiation d'un mélange de [DQ] à (6.10^{-5}M , pH 11) et de Na_2CO_3 à 0,6M à 355 nm révèle la formation d'une espèce transitoire qui disparaît sur une durée d'environ 300 µs : il s'agit du radical carbonate généré de façon indirecte par l'intermédiaire de l'état excité triplet de DQ. Son

spectre d'absorption a été enregistré entre 540 et 650 nm, et présente une large bande d'absorption centrée vers 600 nm.

Des expériences de photolyse laser à 355 nm appliquées à des solutions contenant des concentrations variables de [Na_2CO_3] (0,1 à 0,6 M), pH = 11) ont été effectuées dans le but de déterminer la constante de vitesse de second ordre de la réaction du radical carbonate avec $^3[DQ]^*$.

Nous avons trouvé une constante $k(^3[DQ]/CO_3^{\cdot-}) = 1{,}3x10^7$ $mol^{-1}Ls^{-1}$, ce qui reste dans le même ordre de grandeur que les résultats présentés par Canonica et al (2005), à savoir $2{,}7x10^7$ $mol^{-1}Ls^{-1}$.

	$k(^3$photosensibilisateur$/CO_3^{\cdot-})$	Référence
CBBP	$1{,}45x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}	$1{,}3x10^6$ mol^{-1} L s^{-1} (Canonica, 2005)
1-NN	$8{,}8x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}	-
DQ	$1{,}3x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}	$2{,}7x10^7$ mol^{-1} L s^{-1} (Canonica, 2005)

En conclusion de ces études préliminaires, nous pouvons affirmer que la production des radicaux carbonates à partir des états excités triplets de certains composés aromatiques utilisés est tout à fait possible et ceci par irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 340 nm. L'utilisation de ces sensibilisateurs est donc une voie très intéressante pour l'étude cinétique et analytique de la réactivité des radicaux carbonate avec les pesticides.

III.C. Détermination des constantes de vitesse de second ordre de la réaction entre les radicaux carbonate et quelques pesticides

III.C.1. Etude en photolyse laser

III.C.1.a. Par génération directe du radical carbonate

Comme nous l'avons souligné plus haut, la génération directe des radicaux carbonates nécessite l'utilisation du complexe de cobalt (III), $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$. Dans un premier temps, nous avons analysé la présence ou non d'une éventuelle interaction ou réactivité en absence de lumière entre les pesticides à étudier et le complexe utilisé. Cette analyse a pu être abordée uniquement par spectroscopie UV-vis.

Le spectre d'absorption du mélange pesticide/complexe correspond parfaitement à la somme des spectres d'absorption individuels des deux constituants reflétant ainsi l'absence d'interactions ou complexations importantes. De plus, l'enregistrement du spectre du mélange sur une période de 24 heures ne montre aucune modification significative de la valeur de l'absorbance ou de la position des bandes d'absorption en plein accord avec l'absence de

réactivité à température ambiante entre les deux constituants du mélange. Cette absence de réactivité est consolidée par le fait qu'aucune détection de cobalt(II) n'a été mise en évidence et ceci sur l'ensemble du domaine de concentrations utilisé dans le cadre de cette étude.
Les résultats expérimentaux de cette étude seront détaillés par la suite pour le fénuron et seront uniquement présentés pour les autres pesticides utilisés.

L'étude par photolyse laser nanoseconde d'un mélange fénuron ($1{,}0\text{x}10^{-2}$ mol L^{-1}) / complexe ($2{,}5\text{x}10^{-3}$ mol L^{-1}) a été réalisée à pH=6,8 et par excitation à 355 nm et en milieu aéré. Le choix de la longueur d'onde est imposé par le fait qu'une excitation sélective du complexe est souhaitée. La figure III.16 montre l'évolution du signal attribué au radical carbonate en présence et en absence de fénuron. Le déclin du radical carbonate est beaucoup plus rapide en présence du pesticide démontrant une réactivité radical carbonate/fénuron.

$$CO_3^{\bullet -} + \text{fénuron} \xrightarrow{k} \text{produits}$$

Comme le montre la figure III.17, représentant ln(absorbance)=f(t), la disparition du radical carbonate suit une loi exponentielle de premier ordre apparent et la constante de vitesse observée, k_{obs}, a été estimée à environ $3{,}3\text{x}10^{4}$ s^{-1}.

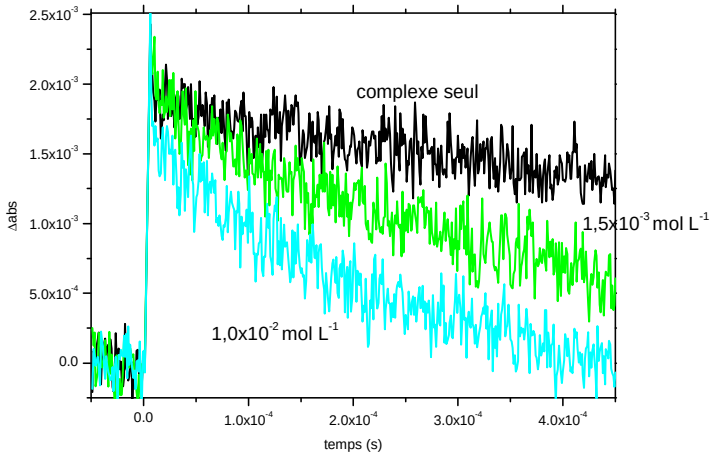


Figure III.16 : Evolution du signal à 600 nm correspondant au radical carbonate en absence et en présence de fénuron. Complexe ($2{,}5\text{x}10^{-3}$ mol L^{-1}), pH =6,8, milieu aéré excitation à 355 nm.

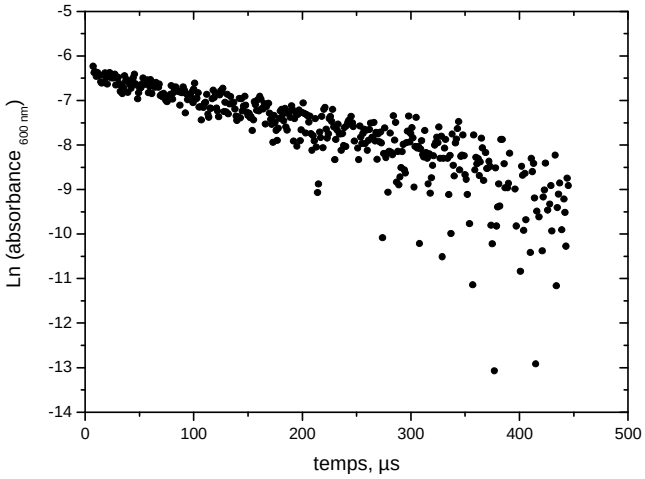


Figure III.17 : ln(absorbance 600 nm) = f(t) représente la disparition du premier ordre apparent du radical carbonate. Complexe ($2{,}5x10^{-3}$ mol L^{-1}), pH =6,8, milieu aéré excitation à 355 nm.

Afin d'évaluer la constante de vitesse de premier ordre, k, de cette réactivité, nous avons déterminé la constante de vitesse observée, k_{obs}, en fonction de la concentration du fénuron dans le domaine $1{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}– $1{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1}. Dans ce domaine de concentrations, la disparition du radical carbonate suit une cinétique d'ordre un apparent. Le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration initiale du fénuron est linéaire (Figure III.18).

$$\mathbf{k_{obs} = k_o + k[fénuron]}$$

où k_o représente la constante de vitesse de premier ordre de disparition en absence de fénuron, k est la constante de vitesse de second ordre de la réaction carbonate/fénuron et [fénuron] représente la concentration du fénuron.

Dans nos conditions expérimentales les valeurs k_o et k sont estimée respectivement à 2200 s^{-1} et $3{,}5x10^{6}$ mol^{-1} L s^{-1}. L'ordonnée à l'origine, k_o, correspond à la réactivité en absence de fénuron et représente donc la réactivité du radical carbonate avec le complexe de cobalt comme cela a été présenté précédemment. La constante de vitesse de second ordre de cette dernière réaction est estimée à $1{,}0x10^{6}$ mol^{-1} L s^{-1}. Ainsi en utilisant la concentration initiale du complexe, $2{,}5x10^{-3}$ mol L^{-1}, la constante k_o peut être évaluée à environ 2500 s^{-1} en parfait accord avec l'ordonnée à l'origine trouvée expérimentalement.

$$CO_3^{\bullet -} + \text{Complexe} \xrightarrow{k_o} \qquad k_o = 2200\ s^{-1}$$

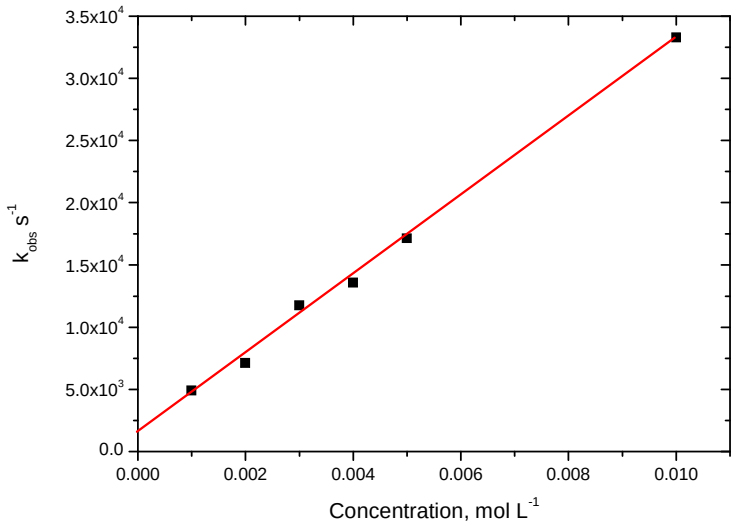


Figure III.18 : Evolution de la constante de vitesse observée, k_{obs}, de la réaction carbonate-fénuron. Complexe ($2{,}5x10^{-3}$ mol L^{-1}), pH =6,8, milieu aéré excitation à 355 nm.

La même démarche expérimentale a été abordée pour les trois autres pesticides utilisés et les résultats sont représentés sur le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : Constante de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate fénuron et la constante de vitesse de premier ordre k_o correspondant à la réactivité en absence de pesticide

Pesticides	**ko (s^{-1})**	**k(mol^{-1} L s^{-1})**
Fenuron	2200	$3{,}5x10^6$
Diuron	2600	$8{,}1x10^6$
Isoproturon	3500	$2{,}7x10^7$
Metsulfuron methyl	2000	$1{,}4x10^7$

Comme nous pouvons le voir sur le tableau, la réactivité du radical carbonate dépend fortement de la nature et donc de la structure chimique du pesticide utilisé. Dans le cadre de cette étude, un facteur d'environ 8 est obtenu lorsqu'on compare la constante de vitesse estimée dans le cas du fénuron et celle de l'isoproturon.

Au cours de toutes les expériences de photolyse laser, il ne nous a pas été possible de détecter d'autres espèces intermédiaires de courte durée de vie issues des pesticides dans le domaine de longueur d'onde 340 – 700 nm.

III.C.1.b. Par production indirecte du radical carbonate

a) Utilisation des états excités triplets de certains composés aromatiques comme sensibilisateurs

Comme dans le cas du complexe de cobalt(III), une première analyse consistait à étudier le comportement d'un mélange pesticide/photosensibilisateur. Par spectroscopie UV-visible, nous avons clairement montré qu'aucune interaction n'est présente. Lors des analyses chromatographiques CLHP, aucune disparition du composé aromatique ou du pesticide n'est observée et ceci dans tous les domaines de concentration utilisées. Les mêmes observations sont obtenues pour les mélanges des trois composés, photosensibilisateur/Na_2CO_3/pesticide.

Trois types de photosensibilisateur ont été utilisés, la 4-carboxybenzophénone (CBBP), la 1-nitronaphtalène (NN) et la duroquinone (DQ). Nous allons détailler les résultats obtenus pour le mélange CBBP/fénuron et donner sous forme de résumé les résultats avec les deux autres photosensibilisateurs et pesticides.

L'irradiation par photolyse laser à 355 nm de CBBP ($5{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1})/Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}) conduit dans un premier temps à la formation du triplet de la cétone aromatique (^{3}CBBP) qui disparaît rapidement (environ 10 µs) en présence d'ions carbonate permettant dans un second temps, la formation du radical carbonate (figure III.19). Ce dernier disparaît sur une durée de 300 µs en absence de fénuron. En présence de ce demier à la concentration de $3{,}3\times10^{-4}$ mol L^{-1} une disparition plus rapide du radical carbonate selon une réaction de premier ordre apparent est observée. La constante de vitesse, k_{obs}, est estimée à environ 2700 s^{-1}.

$$\text{CBBP} \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{CBBP}$$

$${}^1\text{CBBP} \longrightarrow {}^3\text{CBBP}$$

$${}^3\text{CBBP} + CO_3^{2-} \longrightarrow CO_3^{\bullet -} + \text{CBBP}^{\bullet -}$$

$$CO_3^{\bullet -} + \text{fénuron} \xrightarrow{k} \text{produit}$$

Lors de la formation du radical carbonate, il y a également formation du radical anion $CBBP^{\cdot -}$. Ce dernier ne semble pas réagir avec le fénuron puisque sa durée de vie n'est pas altérée par

la présence du pesticide. Ce dernier, malgré la complexité du mélange, réagit donc sélectivement avec le radical carbonate.

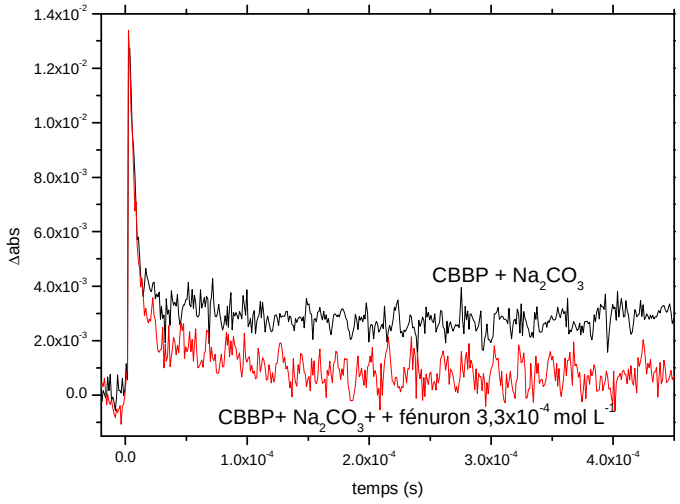


Figure III.19 : Evolution du signal à 600 nm correspondant au radical carbonate en absence et en présence de fénuron ($3,3x10^{-4}$ mol L^{-1}). CBBP ($5,0x10^{-5}$ mol L^{-1})/ Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}), milieu aéré excitation à 355 nm.

Afin d'évaluer la constante de vitesse de premier ordre, k, de la réactivité du radical carbonate avec le fénuron, nous avons déterminé la constante de vitesse observée en fonction de la concentration du fénuron dans le domaine $2,0x10^{-4}$ mol L^{-1}– $1,0x10^{-3}$ mol L^{-1}. Dans tout ce domaine de concentration la disparition du radical carbonate suit une cinétique d'ordre un apparent. Le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration initiale du fénuron est linéaire (figure III.20). La constante de vitesse du second ordre est estimée à $8,0x10^{-6}$ mol^{-1} L s^{-1}. Une valeur environ deux fois plus élevée que celle déterminée lors des expériences avec le complexe de cobalt(III).

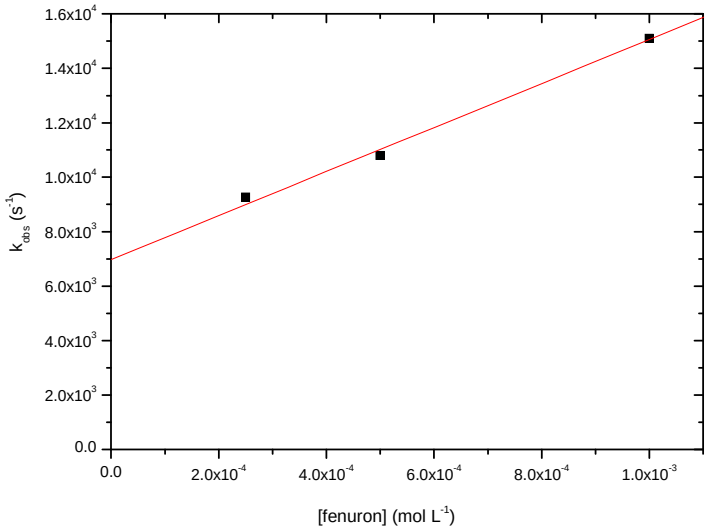


Figure III.20: Evolution de la constante de vitesse observée, k_{obs}, de la réaction carbonate-fénuron en fonction de la concentration du pesticide. CBBP ($5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1})/ Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}), milieu aéré excitation à 355 nm.

La constante de vitesse de second ordre a également été déterminée avec les deux autres photosensibilisateurs, 1-nitronaphtalène (NN) et la duroquinone (DQ) (Tableau III.4) La concordance des résultats démontre clairement que le photosensibilisateur n'interfère absolument pas avec la réactivité du carbonate vis-à-vis du pesticide. Ce résultats est en parfait accord avec le fait que l'état excité triplet du photosensibilisateur ou de son radical anion ne réagit pas avec le pesticide.

Tableau III.4: Constante de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate pesticide. CBBP ($5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1})/ Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}), milieu aéré excitation à 355 nm.

photosensibilisateur	k (mol^{-1} L s^{-1})
CBBP	$8{,}0x10^6$
NN	$9{,}0x10^6$
DQ	$7{,}0x10^6$

La même démarche expérimentale a été abordée pour les trois autres pesticides utilisés (Tableau III.5) où nous retrouvons, aux erreurs expérimentales près les valeurs obtenues lors de la production directe du radical carbonate à partir du complexe de cobalt(III).

Tableau III.5 : Constante de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate/ pesticide et la constante de vitesse de premier ordre k_o correspondant à la réactivité en absence de pesticide. Cétone aromatique ($5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1})/ Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}), milieu aéré et excitation laser à 355 nm.

Pesticides	**ko (s^{-1})**	**k (mol^{-1} L s^{-1})**
Fenuron	4000	$8.0x10^6$
Diuron	2100	$1{,}3x10^7$
Isoproturon	1800	$2{,}6x10^7$
Metsulfuron methyl	2600	$1{,}4x10^7$

En conclusion de cette partie, nous avons rassemblé les résultats de toutes les constantes obtenues, avec les trois photosensibilisateurs et les quatre pesticides utilisés (tableau III.6). Quelque soit le pesticide étudié, on observe que l'ordonnée à l'origine est du même ordre de grandeur, ce qui est en accord avec les résultats précédents. Cependant, de légères différences sont observées, dues certainement aux erreurs expérimentales.

Tableau III.16: Constante de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate/ pesticide. Cétone aromatique ($5{,}0x10^{-5}$ mol L^{-1})/ Na_2CO_3 (0,6 mol L^{-1}), milieu aéré et excitation laser à 355 nm.

	Avec CBBP	**Avec NN**	**Avec DQ**	**k (mol^{-1} L s^{-1}) Moyenne**
	k (mol^{-1} L s^{-1})	**k (mol^{-1} L s^{-1})**	**k (mol^{-1} L s^{-1})**	
Fenuron	**$8{,}0x10^6$**	**$9{,}0x10^6$**	**$7{,}0x10^6$**	**$8{,}0x10^6$**
Diuron	**$1{,}3x10^7$**	**$9{,}4\ x10^6$**	**$1{,}5x10^7$**	**$1{,}3x10^7$**
Isoproturon	**$2{,}6\ x10^7$**	**$3{,}4x10^7$**	**$3{,}5x10^7$**	**$3{,}2x10^7$**
Metsulfuron methyl	**$1{,}4x10^7$**	**$2{,}2x10^7$**	**$1{,}9x10^7$**	**$1{,}8x10^7$**

Des constantes de vitesse légèrement plus faibles sont données dans la littérature (Canonica et al, 2005), concernant la réaction du fénuron et de l'isoproturon avec le radical carbonate généré par photolyse laser de solutions carbonatées en présence d'états excités triplets de cétones aromatiques (tableau III.7).

Tableau III.7 : Valeurs des constantes de vitesse extraite de la littérature (Canonica et al, 2005)

	k (mol^{-1} L s^{-1})
Fenuron	$5,4 \times 10^6$
isoproturon	$2,5 \times 10^7$

Devant la différence importante entre les valeurs des constantes de vitesse données dans la littérature et celles déduites de ce travail, nous avons abordé une étude sous irradiation continue en utilisant une cinétique compétitive.

III.C.2. Par cinétique compétitive

Cette cinétique consiste à utiliser un composé de référence (compétiteurs) pour lequel la constante de vitesse de la réaction à étudier est connue avec précision dans le mélange afin de rentrer en compétition lors de la réactivité radical carbonate-pesticide. Une étude cinétique permet ainsi de déduire expérimentalement la constante de vitesse désiré, k ($CO_3^{\cdot -}$/pesticide).

$$CO_3^{\cdot -} + \text{pesticide} \xrightarrow{k_{pesticide}}$$

$$+$$

$$\text{composé de référence} \quad \downarrow k_{ref}$$

Cette approche est largement utilisée et elle présente le fort avantage de pouvoir également être appliquée sous irradiation continue. Dans le cadre ce travail et comme décrit dans la partie expérimentale, deux méthodes ont été utilisées pour la cinétique compétitive. Dans la première méthode, on fixe la concentration en compétiteur et on fait varier le temps d'irradiation et dans la seconde, le temps d'irradiation est fixé et l'on fait varier la concentration en compétiteur. Comme compétiteurs, nous avons utilisé deux références : le phénol et l'éthanol qui sont de bons capteurs de radicaux carbonates avec des constantes de vitesse bien déterminées ($k_{(\text{radical carbonate/phénol})} = 2,2 \times 10^7$ mol L^{-1} s^{-1} et $k_{(\text{radical carbonate/éthanol})}$

=2,2x10^{4} mol L^{-1} s^{-1}). La constante de vitesse avec l'éthanol est faible mais cet handicap est compensé par le fait qu'une importante concentration peut être facilement utilisée.

III.C.2.a. Par génération directe du radical carbonate

L'étude sous irradiation continue d'un mélange complexe (2,5x10^{-3} mol L^{-1})/fénuron (1,3x10^{-4} mol L^{-1}) /phénol (1,6x10^{-4} mol L^{-1}) a été réalisée à pH=6.8 et par excitation à 365 nm et en milieu aéré. Le choix de la longueur d'onde est imposé par le fait qu'une excitation sélective du complexe est préconisée. Le suivi de l'évolution de la concentration en phénol et en pesticide en fonction du temps d'irradiation a été entrepris par CLHP. L'irradiation du complexe à 365 nm induit la disparition simultanée, et sans aucune période d'induction, des deux composés étudiés : le phénol et le fénuron. Si ces phototransformations observées ne résultent que d'une attaque par $CO_3^{\cdot -}$ alors les vitesses relatives de disparition permettent d'atteindre la relation suivante :

$$\ln\left([\text{fénuron}]_o / [\text{fénuron}]\right) = \frac{k_{\text{pesticide}}}{k_{\text{phénol}}} \ln\left([\text{phénol}]_o / [\text{phenol}]_t\right)$$

Le tracé de ln([compétiteurs]$_o$/ ([compétiteurs]) en fonction de ln([phénol]$_o$/ ([phénol]) permet alors d'accéder à la constante de vitesse de la réactivité radical carbonate-fénuron ($k_{(CO3.-/fénuron)}$). Comme le montre la figure III.21 le tracé est bien linéaire et passant par l'origine validant ainsi la réaction de compétition entreprise. $k_{(CO3.-/fénuron)}$ a pu ainsi être évaluée à environ 4,0x10^{6} mol^{-1} L s^{-1}.

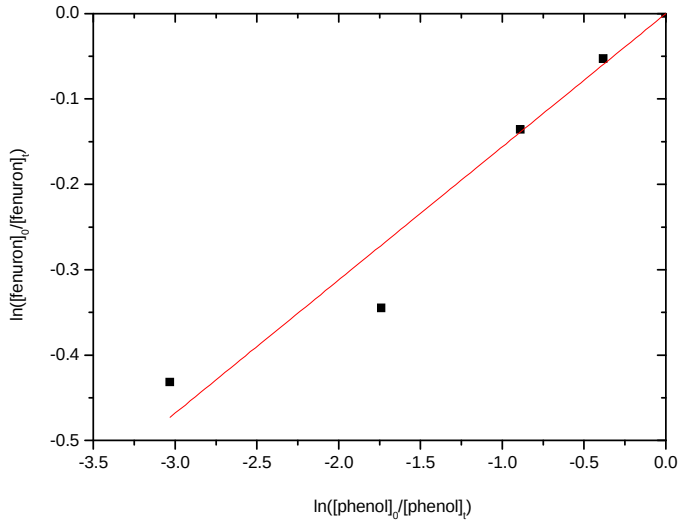


Figure III.21: Evolution de ln([phénol]$_o$/ ([phénol]) en fonction de ln([fénuron]$_o$/ ([fénuron]) . complexe de cobat(III) ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1}) /fénuron ($1,3x10^{-4}$ mol L^{-1}) /phénol ($1,6x10^{-4}$ mol L^{-1}) milieu aéré , excitation continue à 365 nm, pH = 6,8.

En utilisant toujours le phénol comme compétiteur, la constante de vitesse de second ordre $k_{(CO3.-/diuron)}$ a pu être évaluée à $6,0x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}. Nous n'avons pas pu utiliser le phénol pour l'isoproturon et le metsulfuron methyl à cause d'interactions entre les constituants du mélange induisant une très mauvaise séparation CLHP.

L'utilisation de l'éthanol comme compétiteur a posé beaucoup moins de problèmes au niveau des procédures expérimentales et ceci grâce à une meilleure séparation CLHP et aussi de la large gamme de concentration à utiliser. Dans ce dernier cas nous avons donc opté pour fixer le temps d'irradiation (variable selon le pesticide) et faire varier la concentration de l'éthanol.

L'étude sous irradiation continue d'un mélange complexe ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1})/fénuron ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1}) /éthanol ($2,5x10^{-2}$ mol L^{-1}) a été réalisée à pH=6,8 et par excitation à 365 nm et en milieu aéré. Dans ces conditions, une transformation efficace du fénuron est observée en absence et en présence du compétiteur (figure III.22). Le taux de conversion de la vitesse initiale diminue lorsqu'augmente la concentration d'éthanol démontrant ainsi clairement l'établissement de réactions en compétition.

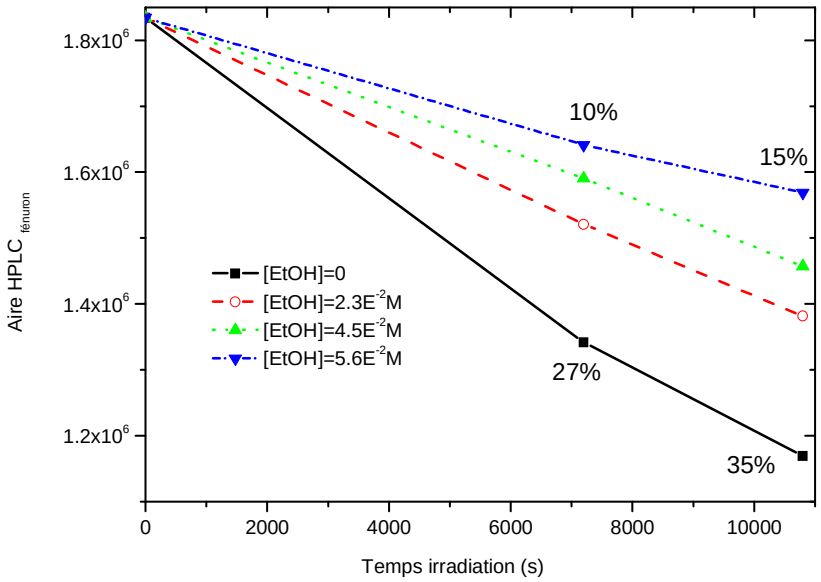


Figure III.22: Evolution de la concentration du fénuron en absence et en présence d'éthanol. Complexe de cobat(III) ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1}) /fénuron ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1}), milieu aéré, excitation

continue à 365 nm, pH = 6,8. Le pourcentage indiqué correspond au taux de conversion du fénuron.

L'étude cinétique de ces réactions en compétition conduit à la relation suivante :

$$\text{vitesse}_{([C]=0)} / \text{vitesse}_t = \frac{kp[P]+kc[C]}{kp[P]} = 1 + \frac{kc}{kp[P]}[C]$$

Où

$\text{vitesse}_{([C]=0)}$: la vitesse de disparition du pesticide à un temps d'irradiation donné en absence de compétiteur.

vitesse_t : la vitesse de disparition du pesticide à un temps d'irradiation donné en présence d'éthanol

k_c représente la constante de vitesse de second ordre de la réaction radical carbonate/pesticide

k_p représente la constante de vitesse de second ordre de la réaction radical carbonate/éthanol

[P], [C] les concentrations du pesticide et de l'éthanol

Le tracé de $\text{vitesse}_{([C]=0)}/\text{vitesse}_t$ permet d'accéder à la concentration $k_{(CO3.-/\text{pesticide})}$. Comme le montre clairement la figure III.23, le tracé est parfaitement linéaire ayant comme ordonnée à l'origine l'unité validant parfaitement la mise en place de réactions en compétition. La constante de vitesse de second ordre, $k_{(CO3.-/\text{fénuron})}$, est ainsi évaluée à $1{,}3 \times 10^7$ mol^{-1} L s^{-1}.

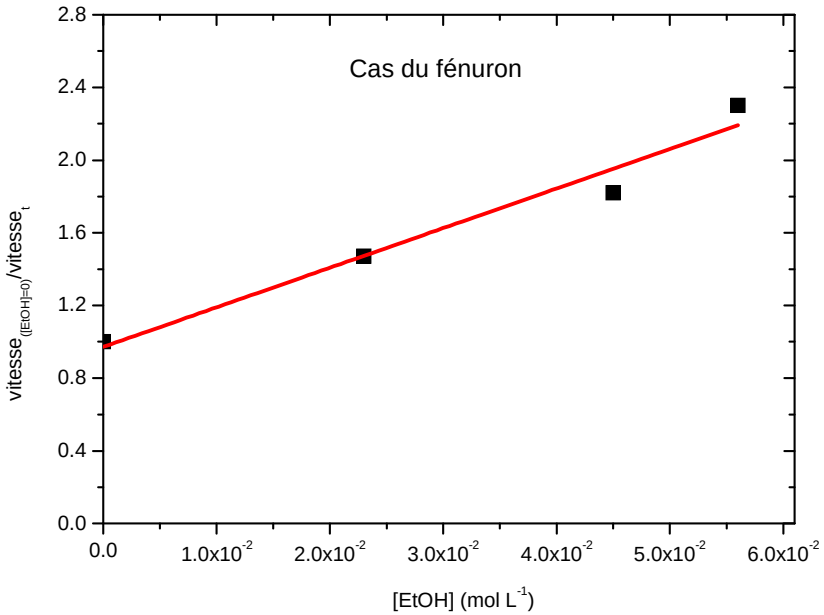


Figure III.23: Evolution de vitesse$_{([C] = 0)}$/vitesse$_t$ en fonction de la concentration d'éthanol. Complexe de cobalt(III) ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1}) /fénuron ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1}) /éthanol) milieu aéré , excitation continue à 365 nm, pH = 6,8.

Le tableau III.8 rassemble les valeurs obtenues avec les autres pesticides : diuron, isoproturon et methsulfuron methyl. Les valeurs obtenues sont , aux erreurs expérimentales près, en parfait accord avec celles déduites des études par photolyse laser et ceci pour l'ensemble des composés étudiés.

Tableau III.8: Constante de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate pesticide obtenue en utilisant l'éthanol comme compétiteur.
Complexe de cobalt ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1})/ pesticide ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1}) / éthanol, milieu aéré et excitation continue à 365 nm.

pesticides	**$k_{(CO3.-/peticide)}$, mol^{-1} L s^{-1}**
fénuron	$1,3x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}
diuron	$1,0x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}
isoproturon	$3,5x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}
Methsulfuron methyl	$1,8x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}

III.C.2.b. Par génération indirecte du radical carbonate

a) utilisation des cétones aromatiques comme précurseurs de radicaux carbonate

En utilisant toujours l'éthanol ou le phénol comme compétiteurs, nous avons adopté la même méthode que précédemment pour déterminer les différentes constantes de vitesse mais en employant les cétones aromatiques comme précurseurs de radicaux carbonates via un transfert d'électron entre l'état excité triplet de la cétone et les anions carbonates CO_3^{2-}. Il est très important de noter que la présence d'éthanol ou de phénol n'avait aucune influence sur la durée de vie de l'état excité triplet des cétones démontrant clairement l'absence de réactivité. Les constantes de vitesse de second ordre sont rassemblées dans le tableau III.9 :

Tableau III.9: Constantes de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate pesticide obtenue en utilisant l'éthanol et le phénol comme compétiteurs et les cétones aromatiques comme précurseurs de radicaux carbonate. Excitation continue à 365 nm.

Conditions : - photosensibilisateur ($6,5x10^{-5}$ mol L^{-1})/pesticide ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1})/phénol ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1}),

- photosensibilisateur ($6,5x10^{-5}$ mol L^{-1})/pesticide ($6,0x10^{-5}$ mol L^{-1})/éthanol.

	$k_{(CO3.-/peticide)}$, mol^{-1} L s^{-1}	
	phénol	éthanol
fénuron	**$1,1x10^6$**	**$8,0x10^6$**
diuron	$8,3x10^6$	$8,0x10^6$
isoproturon	$3,1x10^7$	$3,0x10^7$
Methsulfuron methyl	$1,6x10^7$	$1,4x10^7$

Les données présentées dans le tableau ci-dessus correspondent aux valeurs moyennes calculées à partir des résultats obtenus pour les différents photosensibilisateurs utilisés dans cette étude.

Malgré la complexité du mélange utilisé, les constantes de vitesse trouvées sont similaires à celles déduites des expériences précédentes. Cependant, dans le cas du fénuron, on note un facteur 8 entre les deux méthodes utilisées. La valeur obtenue avec le phénol, en tant que compétiteur est inférieur aux valeurs déterminées par les autres méthodes mais aussi aux données de la littérature. Il ne nous a pas été possible de trouver une explication à ce résultat.

b) Utilisation du peroxyde d'hydrogène comme précurseurs de radicaux carbonate

L'excitation UV (λ<300 nm) du peroxyde d'hydrogène conduit à la production de radicaux hydroxyles. Dans nos conditions expérimentales l'excitation monochromatique à 254 nm est susceptible de conduire également à la photolyse directe des pesticides étudiés. Les concentrations de peroxyde d'hydrogène et du pesticide ont été ainsi choisies pour privilégier l'absorption des photons par le précurseur des radicaux hydroxyles ce qui permet dans nos conditions expérimentales de négliger toute réaction photochimique directe du pesticide. Les radicaux hydroxyle ainsi formés peuvent être piégés de manière efficace par les ions hydrogenocarbonate pour permettre la formation des radicaux carbonate et ceci avec une constante de vitesse d'environ $1,0x10^7$ mol^{-1} L s^{-1} (Buxton et al, 1988).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,{}^{\bullet}OH$$

$${}^{\bullet}OH + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{-\bullet} + H_2O$$

Le système eau oxygénée sous excitation photochimique est un milieu complexe puisque plusieurs espèces réactives sont formées et ainsi plusieurs réactions sont susceptibles de se

produire. La présence d'ions carbonate et du pesticide dans le milieu est à l'origine de plusieurs autres réactions qui rendent l'étude cinétique plus complexe. Pour lever cette difficulté et déterminer les constantes de vitesse de second ordre ($k_{(CO3.-/peticide)}$), nous avons utilisé le logiciel de modélisation Copasi pour l'étude de l'évolution de la concentration du pesticide sous irradiation de H_2O_2. "Le logiciel COPASI a été utilisé pour effectuer les simulations numériques de l'évolution des concentrations des différentes entités au cours du temps de réaction. Il s'agit d'un logiciel libre, téléchargeable à l'adresse suivante : http://www.copasi.org/tiki-view_articles.php.

Ce logiciel est une évolution de la version initiale GEPASI. GEPASI avait été mis au point pour simuler les réactions biochimiques. COPASI présente désormais une interface Windows plus conviviale. Le logiciel, écrit en langage C++, résout les équations différentielles et de conservation de la matière et permet ainsi de simuler l'évolution des concentrations des différentes molécules ou radicaux impliqués dans des systèmes complexes. Il faut pour cela identifier les différentes réactions élémentaires impliquées, connaître les constantes de vitesse de réactions des différents processus et donner les concentrations initiales des réactifs."

Cette modélisation nous permet de tenir compte des principales réactions mises en jeu dans le mélange après excitation lumineuse. Dans nos conditions expérimentales nous avons pris en considération les réactions représentées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Réactions mises en jeu lors de l'excitation d'une solution de peroxyde d'hydrogène en présence d'hydrogénocarbonate et de pesticides et les constantes de vitesses associées.

N°	Réactions	Constante de vitesse (mol^{-1} L s^{-1})	Références
1	$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$	$\Phi_{H2O2} Ia_{,H2O2}$	Lunak et al, 1992
2	$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$2{,}7 \times 10^7$	Weinstein et al, 1979
3	$OH^\bullet + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$	$7{,}5 \times 10^9$	Christensen et al, 1992
4	$OH^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$6{,}0 \times 10^9$	Buxton et al, 1988
5	$OH^\bullet + CH_3OH \rightarrow H_2O + {}^\bullet CH_2OH$	$9{,}7 \times 10^8$	Buxton et al, 1988
6	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	0,5	Weinstein et al, 1979
7	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8{,}6 \times 10^5$ $8{,}3 \times 10^5$	Weinstein et al, 1979 Bielsi et al, 1985
8	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9{,}7 \times 10^7$	Bielsi et al, 1985
9	$HO_2^\bullet = O_2^{\bullet-} + H^+$	$k_{for} = 1{,}58 \times 10^5$ $k_{back} = 1{,}$à $\times 10^{10}$	Bielsi et al, 1985
10	$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5{,}5 \times 10^9$	Buxton et al, 1988
11	$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + O_2$	$7{,}0 \times 10^9$	Buxton et al, 1988 Staehelin et al, 1984
12	$H_2O = OH^- + H^+$	$k_{for} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ $k_{back} = 1{,}0 \times 10^{10}$	Stumm et Morgan, 1996
13	$H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$	$k_{for} = 1{,}6 \times 10^{-2}$ $k_{back} = 1{,}0 \times 10^{10}$	De Laat et al, 1997

14	$OH^{\bullet}+H_2CO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-}+H_2O+H^+$		$<10,0\ x10^6$		Buxton et al, 1988
15	$OH^{\bullet}+HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-}+H_2O$		$1,0\ x10^7$ $8,5\ x10^6$		Buxton et al, 1988 Sehested et al, 1982
16	$OH^{\bullet}+CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{\bullet-}+OH^-$		$4,1\ x10^8$ $3,9\ x10^8$		Buxton et al, 1988 Sehested et al, 1982
17	$CO_3^{\bullet-}+H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}+HCO_3^-$		$4,3\ x10^5$		Farhataziz et al, 1977
18	$CO_3^{\bullet-}+CO_3^{\bullet-} \rightarrow O_2+C_2O_4^{2-}$		$1,4\ x10^7$ $1,5\ x10^7$		Neta et al, 1988 Weeks et Rabani, 1966
19	$CO_3^{\bullet-}+O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{2-}+O_2$		$6,5\ x10^8$ $4,0\ x10^8$		Eriksen et al, 1985 (I = 0.1M) Behar et al, 1970 (I = 0.6M)
20	$HCO_3^-=CO_3^{2-}+H^+$		$k_{for} = 4,5\ x10^{-1}$ $k_{back} = 1,0\ x10^{10}$		Stumm et Morgan, 1996
21	$H_2CO_3^-=HCO_3^-+H^+$		$k_{for} = 4,5\ x10^3$ $k_{back} = 1,0\ x10^{10}$		Stumm et Morgan, 1996
22	$HCO_3^-+O_2^{\bullet-} \rightarrow CO_3^{\bullet-}+HO_2^-$		$2,0\ x10^6$		Gordon et al, 1991
23	$CO_3^{\bullet-}+HO_2^- \rightarrow CO_3^{2-}+HO_2^{\bullet}$		$5,6\ x10^7$		Behar, 1970
24	$CO_3^{\bullet-}+OH^{\bullet} \rightarrow CO_2+HO_2^-$		$3,0\ x10^9$		Holcman et al, 1982
25	Po→Pr		ΦPo,Ia,Po		
26	$OH^{\bullet}$+Po→Pr	Fenuron	Fenton Fe^{2+}/H_2O_2 H_2O_2/UV	$7,4(+/-0.2)\ x10^9$ $7,0(+/-0.2)\ x10^9$	Acero et al, 2002 Busset et al, 2006
		Diuron	H_2O_2/UV O_3/H_2O_2 H_2O_2/UV O_2/H_2O_2 Ozonation	$5,0\ x10^9$ $4,59\ x10^9$ $7,5(+/-0.23)\ x10^9$ $6,6(+/-0.1)\ x10^9$ $7,66(+/-0.39)\ x10^9$	Malaka et al, 1995 Malaka et al, 1995 Shemer et al, 2006 Benitez et al, 2007 Chen et al, 2008
		Isoproturon	O_3/H_2O_2 O_3/H_2O_2	$5,22\ x10^9$ $7,9(+/-0.1)\ x10^9$	Malaka et al, 1995 Benitez et al, 2007
27	$CO_3^{\bullet-}$ + Po → Pr	Fenuron	Photolyse flash Photosensibilisation Photolyse flash Co(III) Photosensibilisation Cinétique compétitive Co(III) Cinétique compétitive	$0,54(+/-0.06)\ x10^7$ $0,6(+/-0.3)\ x10^7$ $0,35\ x10^7$ $0,79\ x10^7$ $0,82\ x10^7$ $0,88\ x10^7$	Canonica, 2005 Canonica, 2005
		Diuron	Photosensibilisation Photolyse flash Co(III) Photosensibilisation Cinétique compétitive Co(III) Cinétique compétitive	$0,83(+/-0.24)\ x10^7$ $1,05\ x10^7$ $1,2\ x10^7$ $0,82\ x10^7$ $0,76\ x10^7$	Canonica, 2005
		Isoproturon	Photolyse flash Photosensibilisation Photosensibilisation Photolyse flash Co(III) Photosensibilisation Cinétique compétitive Co(III) Cinétique compétitive	$2,5\ x10^7$ $3,0(+/-0.4)\ x10^7$ $2,6(+/-0.6)\ x10^7$ $2,72\ x10^7$ $3,16\ x10^7$ $3,3\ x10^7$ $2,93\ x10^7$	Canonica, 2005 Canonica, 2005 Canonica, 2005

Dans un premier temps nous avons étudié l'évolution de la concentration du pesticide ($1,0x10^{-6}$ mol L^{-1}) sous excitation de H_2O_2 ($1,0x10^{-3}$ mol L^{-1}) à 254 nm en absence d'ions carbonate à pH = 8,4. Cette évolution est donc uniquement due à la réaction du pesticide avec

les radicaux hydroxyles mais également à la faible contribution de l'excitation directe. Comme le montre la figure III.24, la disparition du fénuron est totale après uniquement 150 secondes d'irradiation. La simulation représentée sur la figure III.24 tient compte de toutes les réactions, sauf celles impliquant les radicaux carbonate, montre un parfait ajustement validant ainsi la modélisation utilisée : les points représentent les données expérimentales et le tracé correspond à la simulation.

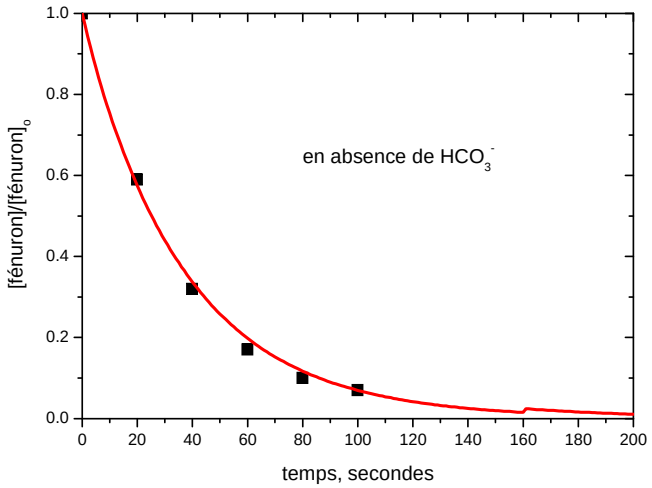


Figure III.24 : Evolution de la concentration du fénuron sous excitation de l'eau oxygénée à 254 nm en absence d'hydrogénocarbonate. H_2O_2 ($1,0x10^{-3}$ mol L^{-1}) /Fénuron ($1,0x10^{-6}$ mol L^{-1}), pH = 8,4.

L'excitation du mélange peroxyde d'hydrogène ($1,0x10^{-3}$ mol L^{-1})/fénuron (($1,0x10^{-6}$ mol L^{-1}) en présence d'hydrogénocarbonate (0,1 mol L^{-1}) montre une évolution complètement différente (figure III.25). En effet une conversion beaucoup plus faible, d'environ 25 %, est obtenue après 200 secondes d'irradiation démontrant clairement que les radicaux hydroxyle ont été majoritairement piégés par les ions hydrogénocarbonates. Cet aspect est vérifié par une modélisation dans laquelle la réactivité radical carbonate/fénuron est négligée et dont le tracé ne s'ajuste pas avec l'évolution expérimentale. Il demeure nettement sous estimé. L'introduction de cette réactivité à travers la constante de vitesse $k_{(CO3.-/fénuron)}$ permet de trouver un ajustement parfait des points expérimentaux. Cette constante a été prise égale à $6,0x10^{6}$ mol^{-1} L s^{-1}.

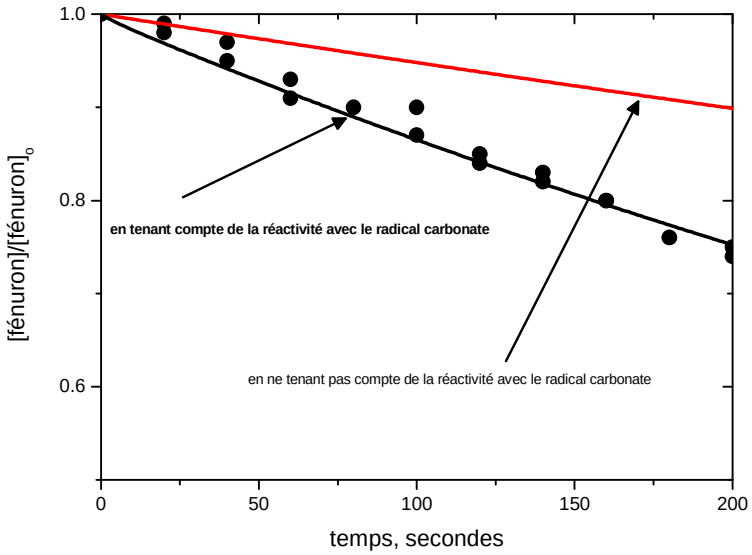


Figure III.25 : Evolution de la conversion du fénuron sous excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm en présence d'hydrogénocarbonate (0,1 mol L^{-1}). H_2O_2 (1,0x10^{-3} mol L^{-1}) /Fénuron (1,0x10^{-6} mol L^{-1}), pH = 8,4.

Afin de valider cette valeur de la constante de vitesse, l'étude a été étendue à une large gamme de concentration d'hydrogénocarbonate (0,02 mol L^{-1} – 0,1 mol L^{-1}). Les résultats sont représentés dans la figure III.26. Ils montrent clairement que la vitesse de disparition du fénuron diminue lorsqu'on augmente la concentration d'hydrogénocarbonate. Cette diminution reflète le piégeage efficace des radicaux hydroxyles par les anions hydrogénocarbonates mais également la faible réactivité des radicaux carbonate en comparaison avec les radicaux hydroxyles. En effet, la constante de vitesse de la réaction du radical hydroxyle avec le fénuron est environ 1000 fois supérieure à celle de la réactivité avec le radical carbonate.

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,{}^{\bullet}OH$$

$${}^{\bullet}OH + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{-\bullet} + H_2O$$

$${}^{\bullet}OH + \text{pesticide} \longrightarrow$$

$$CO_3^{-\bullet} + \text{pesticide} \longrightarrow$$

La modélisation des points expérimentaux pour toutes les concentrations en hydrogénocarbonate est représentée sur la figure III.27 en prenant $k_{(CO3.-/fénuron)}$= 6,0x10^6 mol^{-1} L s^{-1}. Comme on peut le voir, un excellent ajustement est obtenue et ceci pour toute la gamme de concentration validant ainsi la constante de vitesse introduite.

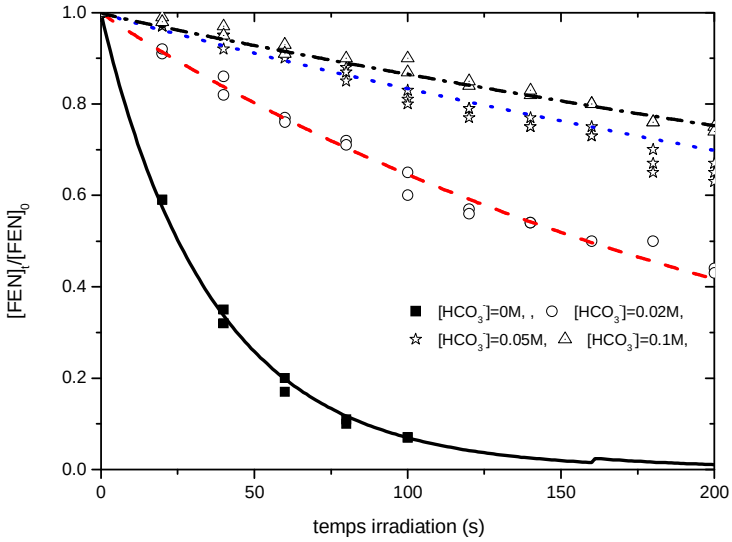


Figure III.27: Evolution de la conversion du fénuron sous excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm en présence d'hydrogénocarbonate à différentes concentrations. H_2O_2 (1,0x10^{-3} mol L^{-1}) /Fénuron (1,0x10^{-6} mol L^{-1}), pH = 8,4.

Une démarche similaire a été adoptée pour les autres pesticides et les résultats sont rassemblés dans le tableau III.11 suivant :

Tableau III.11: Constantes de vitesse de second ordre k correspondant à la réactivité carbonate pesticide obtenue par modélisation de points expérimentaux. H_2O_2 (1,0x10^{-3} mol L^{-1}) /pesticide (1,0x10^{-6} mol L^{-1}), pH = 8,4 et en présence d'ions hydrogénocarbonate, $\lambda_{excitation}$ = 254 nm

	$k_{(CO3.-/peticide)}$, mol^{-1} L s^{-1}
fénuron	6,0x10^6
diuron	1,0x10^7
isoproturon	3,0x10^7

D'après les résultats obtenus par modélisation cinétique à partir de la génération du radical carbonate par irradiation UV de H_2O_2, on retrouve, pour les pesticides étudiés, des résultats du même ordre de grandeur que ceux déterminés par cinétique compétitive ou par photolyse flash.

III.D. Etude analytique de la dégradation des pesticides induite par les radicaux carbonate

Lors de cette étude analytique, le détail de la méthodologie sera donné pour le fénuron et un tableau récapitulatif sera présenté pour les autres pesticides étudiés.

III.D.1. Cas du fénuron

L'irradiation continue à 365 nm d'un mélange complexe de cobalt(III) ($[Co(NH_3)_5CO_3]^+$;$2,5x10^{-3}$ mol L^{-1})/fénuron ($1,5x10^{-4}$ mol L^{-1}) à pH=6,8 et en milieu aéré a également été réalisé dans le but analytique. Les différents photoproduits ont été détectés par CLHP. Les identifications ont été obtenues en utilisant la technique CLHP/MS en mode ES+. Lors de l'utilisation de cette dernière technique il était important de travailler dans un milieu dépourvu de tampon phosphate. Cependant, nous avons vérifié que les mêmes photoproduits sont formés en présence ou non de ces ions. Afin de pouvoir analyser les premiers produits formés à partir du pesticide étudié, nous avons utilisé des solutions où le taux d'avancement est d'environ 20%. Le chromatogramme CLHP/MS obtenu après irradiation de complexe ($2,5x10^{-3}$ mol L^{-1}) en présence de fénuron ($1,5x10^{-4}$ mol L^{-1}) est donné en figure III.27. Il montre la présence de plusieurs produits qui sont observés dès les premiers instants d'irradiation et les intensités augmentent en fonction de l'avancement.

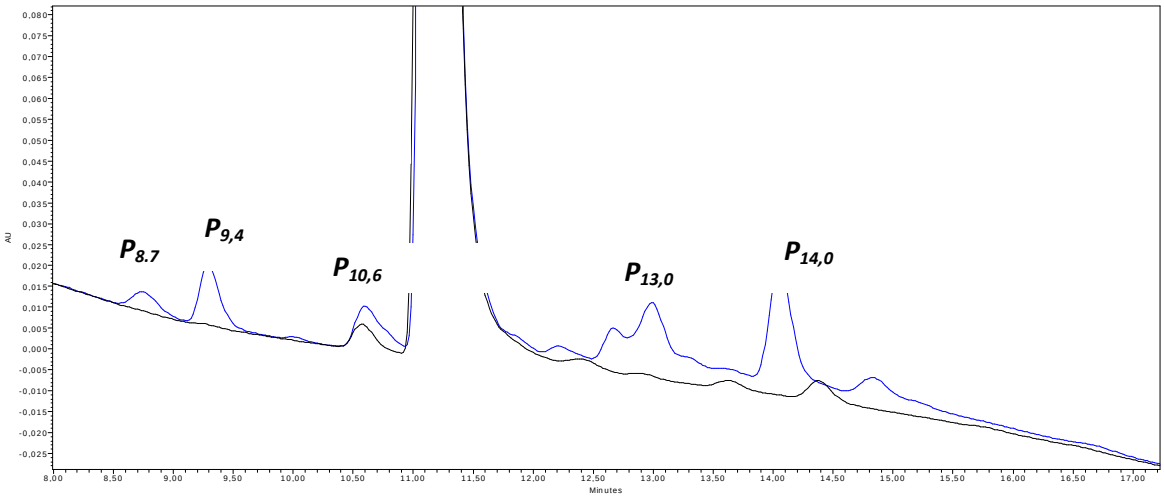


Figure III.27 : Chromatogramme HPLC d'une solution de cobalt(III) ($[Co(NH_3)_5CO_3]^+$;2,5x10^{-3} mol L^{-1})/fénuron (1,5x10^{-4} mol L^{-1}) irradiée à 365 nm.

L'analyse des principaux photoproduits formés a été réalisée par CHLP/MS(ESI+) et les résultats sont présentés dans le tableau III.11. L'interprétation des fragments associée aux informations sur le spectre d'absorption, obtenu à l'aide d'un détecteur à barrette de diode, permettra de proposer une structure chimique au composé.

Tableau III-11 : Photoproduits et fragments (MS, ES+) du fénuron. ($[Co(NH_3)_5CO_3]^+$;2,5x10^{-3} mol L^{-1})/fénuron (1,5x10^{-4} mol L^{-1}) irradiation à 365 nm.

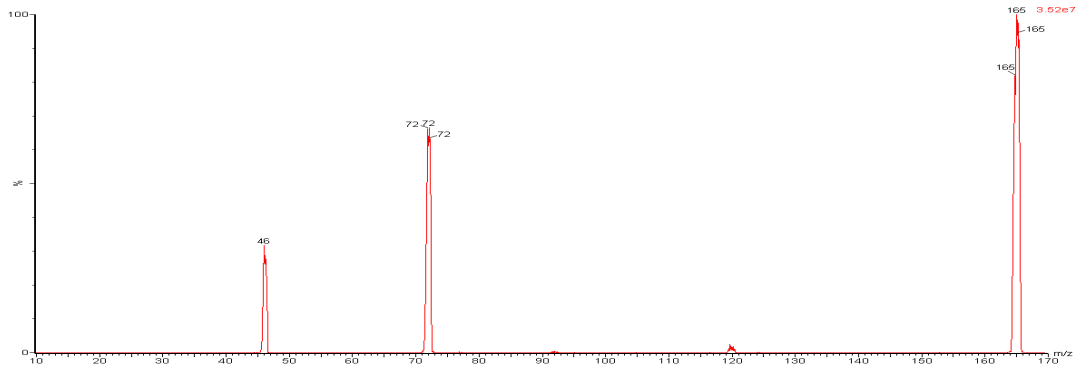
Produit	$t_{rétention}$ (min)	$[M+H^+]$	Fragments ES+
***P*$_{8,7}$**	*8,7*	**181**	108 72 46
***P*$_{9.4}$**	*9,4*	**179**	72
***P*$_{10,6}$**	*10,6*	**151**	94 58 77
fénuron	*11,2*	**165**	92 72 46
***P*$_{13,0}$**	*13,0*	**179**	138 121 114
***P*$_{14,0}$**	*14,0*	**489**	444 400 46

- ***Produit de départ : fénuron ($t_{rétention}$ = 11,2 min)***

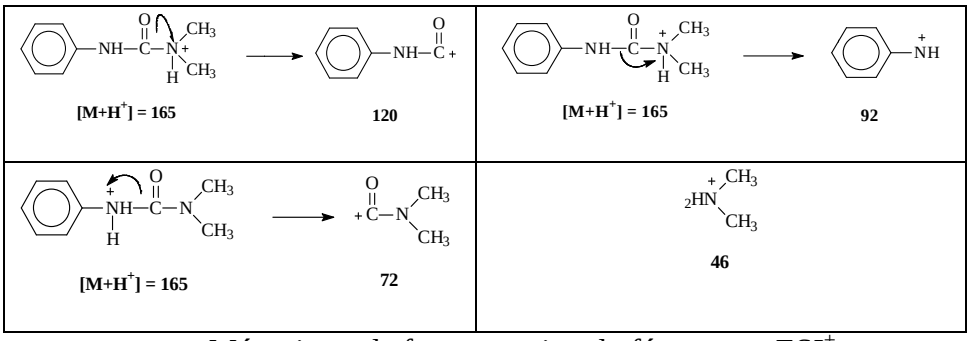
L'interprétation de la fragmentation du fénuron est très importante dans le but de voir si les photoproduits présentent des fragments similaires qui pourraient aider à la détermination de la structure chimique. En effet, la présence de fragments identiques permettra de s'assurer de la préservation du motif chimique impliqué.

Le fénuron présente un maximum d'absorption à environ 255 nm. En mode ESI+, il peut être principalement protoné au niveau des deux atomes azotes permettant ainsi plusieurs types de fragmentations. Trois principaux ions fragments positifs ont pu être observés : 92, 72 et 46 (figure III.28).

Figure III.28 : Spectre de masse en mode ESI+ du fénuron



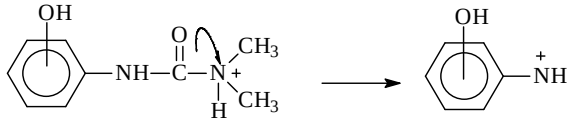
Le schéma suivant permet d'expliquer la formation de ces fragments en fonction du site de protonation:



Mécanisme de fragmentation du fénuron en ESI^+

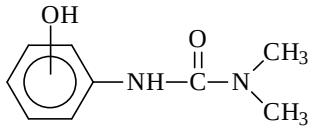
- ***$P_{8.7}$: ($t_{rétention}$ = 8.7 min)***

Le produit $P_{8.7}$ s'accumule très bien sous irradiation et présente un maximum d'absorption à environ 270 nm. Il présente un ion fragment à 181 qui correspond au pic moléculaire. Par comparaison avec le spectre de masse du fénuron, les deux fragments à 72 et 46 sont bien conservés indiquant une modification au niveau du motif aromatique. L'analyse du fragment 108 montre clairement l'addition de 16 unités au fragment 92 précédemment observé avec le fénuron.



[M+H$^+$] = 181 **108**

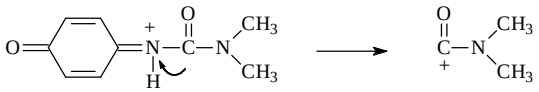
$P_{8.7}$ correspond donc à une réaction d'hydroxylation au niveau du noyau aromatique. La position précise ne pas pu être connue par l'analyse simple de cette fragmentation. Sur le plan quantitatif, en supposant un coefficient d'absorption molaire identique à celui du fénuron, ce produit représente un pourcentage de 40%.



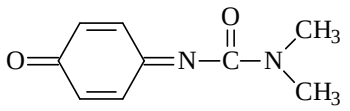
$P_{8.7}$

- ***$P_{9.4}$: ($t_{rétention}$ = 9.4 min)***

Le spectre ***$P_{9.4}$*** présente un maximum d'absorption à 280 nm. Il présente un ion moléculaire à [M+H$^+$] = 179. La fragmentation de ce composé s'avère difficile dans nos conditions expérimentales car un seul fragment a pu être détecté. Il s'agit du fragment 72 qui est similaire à celui observé dans le cas du fénuron et qui atteste de la conservation de la chaîne latérale. L'écart de deux unités de masse par rapport au produit $P_{8.7}$ permet d'envisager une structure quinone imine.

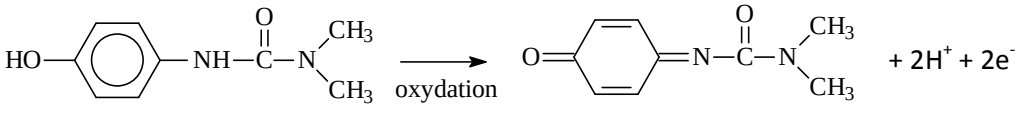


72



$P_{9.4}$

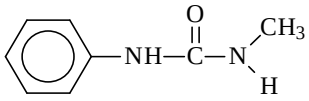
La présence de ce dernier produit dans le milieu est probablement une indication précise sur la position du groupe hydroxyle du produit $P_{8.7.}$ Il s'agit d'une hydroxylation en position para de la chaîne linéaire. $P_{9.4}$ est donc probablement formé par une oxydation thermique et/ou photochimique du composé $P_{8.7.}$



$P_{8.7}$ $P_{9.4}$

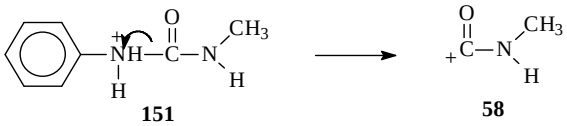
- ***$P_{10.6}$: ($t_{rétention}$ = 10.6 min)***

Le produit P10.6 présente une bande d'absorption à 242 nm avec un épaulement vers 270 nm. Son spectre de masse présente un ion fragment moléculaire de $[M+H^+]$ = 151 et il montre très peu de fragments en commun avec le fénuron. Ceci semble indiquer une modification de la chaîne latérale. La perte de 14 unités par rapport au composé de départ est en faveur d'une réaction de déméthylation.



$P_{10.6}$

En effet une fragmentation ESI+ d'un tel produit, similaire à celle observée pour le produit de départ, conduit à la formation du fragment 58 selon le processus suivant :



151 **58**

Ce dernier produit est commercial (1-méthyl-3-phénylurée), sa présence a été confirmée par injection d'une solution standard. Comme le montre la figure III.29A, sa formation est observée dès les premiers instants de l'irradiation et s'accumule très bien dans le milieu. Après un avancement d'environ 20%, il représente 15% de la dégradation du fénuron. Sa vitesse initiale de formation semble très peu dépendante de la concentration d'oxygène du milieu (figure III.29B).

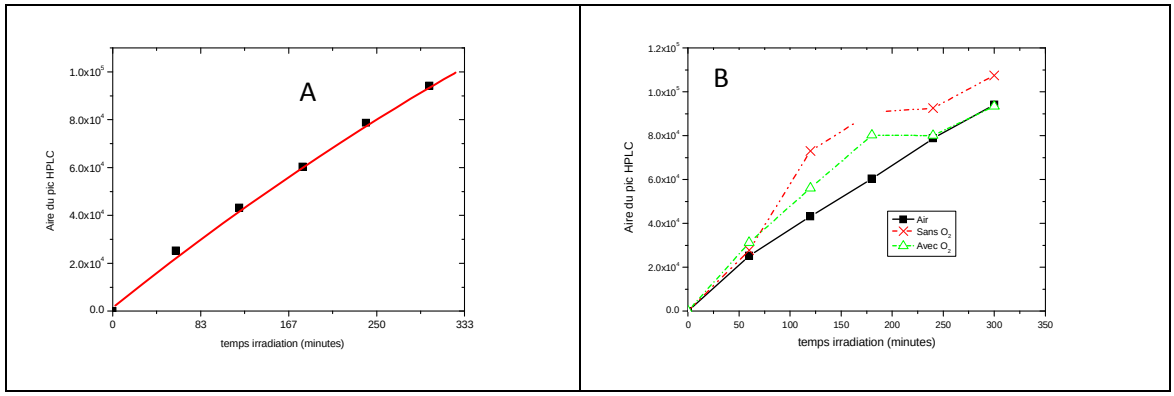


Figure III.29 : A) Cinétique de formation de la 1-méthyl-3-phénylurée (produit $P_{10.6}$). B) évolution de la concentration de $P_{10.6}$ en fonction de la concentration d'oxygène

Le produit $P_{13,0}$ est un isomère de la quinone imine identifiée précédemment ($[M+H^+] = 179$). Il présente un spectre d'absorption avec un maximum à 265 nm. Nous n'avons pas pu identifier ce composé.

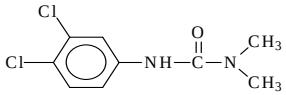
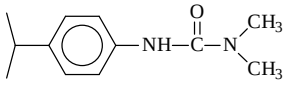
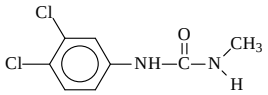
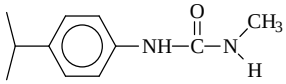
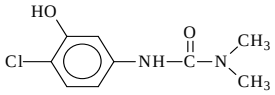
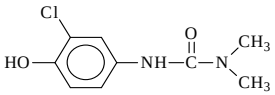
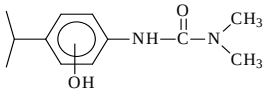
L'étude aux temps de rétention élevés, plusieurs produits de masse moléculaire élevée (comme le démontre $P_{14.0}$) ont pu être détectés. Il s'agit probablement de produits issus de réaction de dimérisation ou d'oligomérisation. Les possibilités de recombinaison de plusieurs motifs du fénuron étant nombreuses, nous n'avons pas pu identifier les composés correspondants.

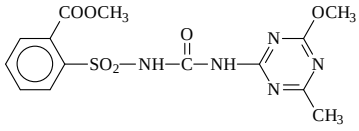
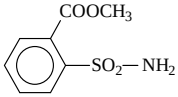
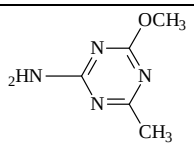
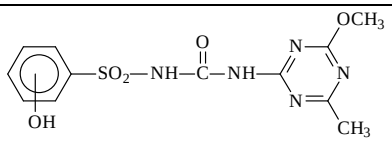
Il est à noter que quelque soit la méthode de génération des radicaux carbonate (complexe de cobalt(III) ou cétones aromatiques) les mêmes photoproduits ont été observés avec des vitesses et des quantités qui dépendent du photoinducteur ou photosensibilisateur utilisé. A titre d'exemple le produit $P_{9.4}$ est observée majoritairement avec le complexe de cobalt(III) puisque ce dernier joue le rôle d'oxydant dans le processus.

III.D.2. Cas des autres pesticides :

Pour tous les composés étudiés nous avons abordé l'étude analytique en utilisant la même démarche que celle adoptée pour le fénuron. L'identification des principaux produits a été faite pat CLHP/MS en mode positif. Les principaux résultats sont rassemblés pour le diuron, isoproturon et le metsulfuron methyl dans le tableau III.12.

Tableau III-12: Photoproduits et fragments (MS, ES+) du diuron, isoproturon et metsulfuron methyl obtenus sous irradiation du complexe de cobalt(III) $[Co(NH_3]_5CO_3]^+$. Irradiation à 365 nm. Les pourcentages indiquent la part des produits hydroxylés dans la réactivité photochimique (estimés en considérant le même coefficient d'absorption molaire que le produit de départ)

Diuron		isoproturon	
233, 188, 160, 72, 46	 diuron	**207**, 165,162, 134, 72, 46	 isoproturon
219, 162, 127, 58		**193**, 151, 136, 94, 58	
215, 155, 134	  42%	**223**,207, 181, 160 , 132, 72, 46	 35%

Metsulfuron methyl	
382, 199, 167, 141	 Methsulfuron methyl
216	
141, 100, 58	
398, 257, 229, 140	 38%

III.F. Discussion et mécanisme

Les radicaux carbonates ont été générés de manière efficace sous excitation à grande longueur d'onde (λ=365 nm) en employant deux types de photoinducteurs : complexe carbonato pentaamine de cobalt(III), $[Co(NH_3]_5CO_3]^+$, et les cétones aromatiques (la 4-carboxybenzophénone (CBBP), la 1-nitronaphtalène (NN) et la duroquinone (DQ). L'eau oxygénée a été également employée mais sous excitation à courte longueur d'onde (254 nm). En absence de pesticides, la mise en évidence directe par photolyse laser ou indirecte par modélisation a permis de montrer la génération de ces radicaux carbonate $CO_3^{\bullet-}$. En présence de complexe de cobalt(III), ces derniers sont impliqués dans un processus de transfert d'électron conduisant la formation de cobalt(II) et d'ions carbonate. La constante de vitesse de cette réactivité a été estimée à $1,0x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}.

$$CO_3^{\bullet-} + \text{complexe} \xrightarrow{k} Co(II) + CO_3^{2-} \qquad k = 2,5x10^6\ mol^{-1}L^{-1}s^{-1}$$

En présence de pesticides et quelque soit le mode de génération des radicaux carbonate, une phototransformation est observée. Les études par photolyse laser ont clairement mis en évidence et ceci de manière directe, la capture des radicaux carbonate par les pesticides. La durée de vie du radical diminue fortement lorsque la concentration du pesticide augmente. Cette efficacité dépend de la nature du pesticide employé. La constante de vitesse de second ordre pour le fénuron est environ 10 fois inférieure à celle déterminé pour l'isoproturon par exemple. Afin de déterminer avec précision ces constantes de vitesse plusieurs autres procédés ont été employés : cinétique compétitive, modélisation en utilisant l'eau oxygénée sous excitation à 254 nm. Si pour la plupart des composés étudiés les constantes de vitesse sont voisines aux erreurs expérimentales près, celle du fénuron présente une grande disparité en fonction de la méthode utilisée. La constante de vitesse obtenue avec le complexe de cobalt (III) est sous estimée traduisant probablement une interaction faible mais significative avec le complexe. Canonica et al (2005) ont proposé une valeur voisine de $5,4x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}.

Tableau III.12 : Constantes de vitesse (en mol^{-1} L s^{-1}) de la réaction des pesticides avec le radical carbonate.

	Complexe de cobalt	Cétones aromatiques	Cinétique compétitive	Peroxyde d'hydrogène	k_{moyen} **mol^{-1} L s^{-1}**
fénuron	$3,5x10^6$	$8,0x10^6$	$8,0x10^6$	$6,0x10^6$	**$(6,4\pm2,8)x10^6$**
diuron	$8,1x10^6$	$1,3x10^7$	$8,0x10^6$	$1,0x10^7$	**$(1,0\pm0,3)x10^6$**
isoproturon	$2,7x10^7$	$3,2x10^7$	$3,0x10^7$	$3,0x10^7$	**$(2,9\pm0,3)x10^7$**
Metsulfuron methyl	$1,4x10^7$	$1,8x10^7$	$1,4x10^7$		**$(1,5\pm0,3)x10^7$**

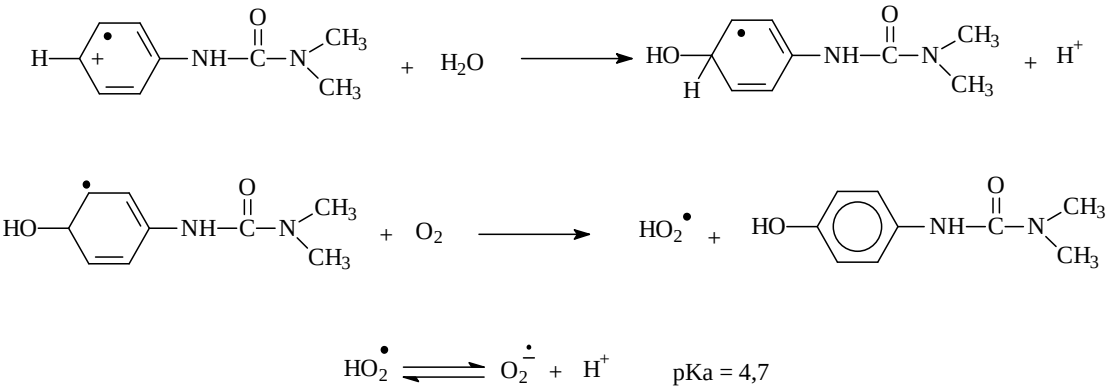
La transformation des pesticides via la réaction avec les radicaux carbonates se traduit par la formation de nombreux produits dont la structure chimique nous permettra de spécifier les sites d'attaque.

Réaction d'hydroxylation

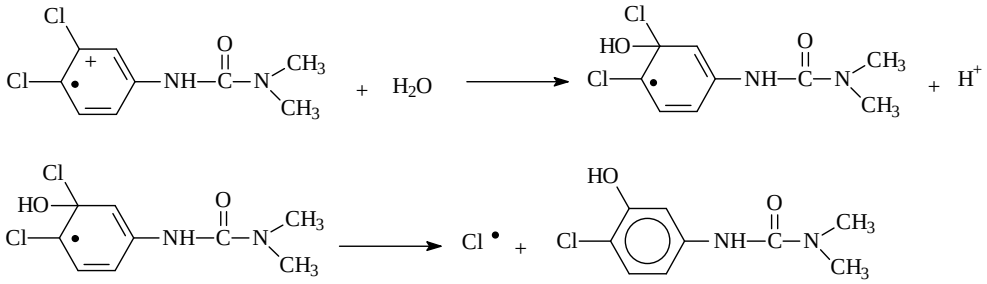
Quelque soit le produit utilisé, la réaction majoritaire est la réaction d'hydroxylation au niveau du noyau aromatique. Elle représente entre 35% et 45 % de la conversion du produit de départ. Contrairement aux radicaux hydroxyles dont la réactivité n'est pas sélective, celle du radical carbonate met en jeu principalement un processus de transfert d'électron. Celui-ci fait intervenir le noyau aromatique des composés étudiés. La première étape est donc la formation du radical cation selon la réaction suivante :



Cette espèce intermédiaire de courte durée de vie n'a pas pu être détectée dans nos conditions expérimentales par photolyse laser nanoseconde. L'absorption importante du complexe, des triplets des cétones aromatiques et de leurs radicaux anions à $\lambda<400$ nm associée à la faible quantité des radicaux cations empêche leur détection. De plus, la réactivité élevée avec l'eau leur confère une courte durée de vie. L'action de l'eau conduit à la formation d'une espèce radicalaire qui en présence d'oxygène conduit à la formation du produit hydroxylé au niveau du noyau aromatique et au radical hydroperoxyl en équilibre potolytique avec l'anion superoxyde.

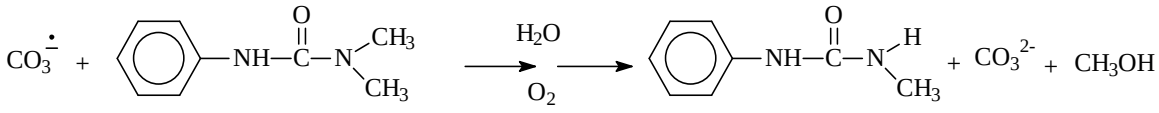


La même réactivité au niveau du cycle aromatique peut être avancée pour expliquer la réaction de substitution de Cl par OH dans le cas du diuron permettant la libération d'atomes de chlore dans le milieu :



Réaction de déméthylation

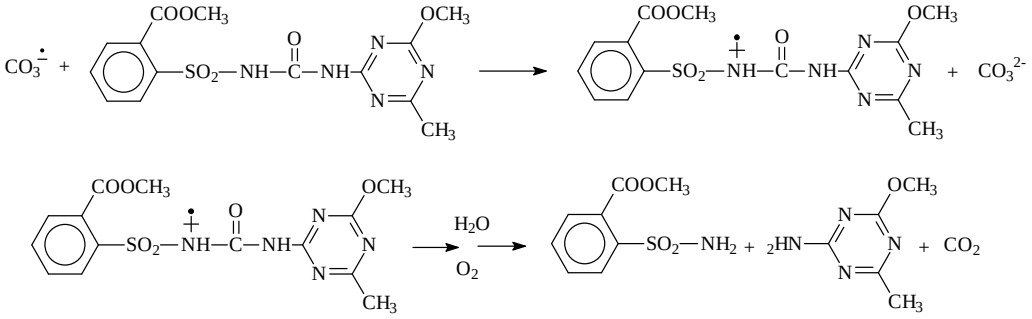
Dans le cas du fénuron, cette réaction explique 15% de la conversion. Elle est observée pour toutes les urées et se produit au niveau des groupements methyl de la chaîne latérale. Elle est largement reportée avec le radical hydroxyle (Busset, 2007).



Dans nos conditions expérimentales nous n'avons pas détecté de produits correspondant à une double déméthylation contrairement à ce qui a été observé avec le radical hydroxyl.

Réaction de coupure du pont sulfonylurée dans le cas du metsulfuron methyl

Dans le cas du metsulfuron methyl une réaction minoritaire. Elle se produit au niveau du pont sulfonyl urée avec un transfert d'électron entre les fonctions amines et le radical carbonate.



Bibliographie

ACERO J. L., BENITEZ F. J., GONZALEZ M., BENITEZ R. (2002), "Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (17), 4225-4232.

BEHAR D., CZAPSKI G., DUCHOVNY I. (1970), "Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions", J. Phys. Chem., 74 (10), 2206-2210.

BENITEZ F. J., REAL F. J., ACERO J. L., GARCIA C. (2007)," Kinetics of the transformation of phenylurea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions, Water Research, 41 (18), 4073.

BIELSKI B.H., CABELLI D.E., ARUDA R.L., and ROSS A.B. (1985) « Reactivity of $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem.* **14**, 1041-1077.

BUSSET C. (2006), « Réactivité des radicaux carbonate avec des pesticides (phénylurées, triazines) en solution aqueuse », Thèse d'Université de Poitiers, France.

BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P., ROSS A. B. (1988), "Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^{\bullet}/O_2^{-}$) in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (2), 513-886.

CANONICA S., KOHN T., MAC M., REAL F. J., WIRZ J., VON GUNTEN U. (2005), "Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, **39** (23), 9182-9188.

CHEN W. R., Wu C., ELOVITZl M. S., LINDENK. G., SUFFET I. H. (2008)," Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radicals", Water Research, 42 (1-2), 137.

CHRISTENSEN H., SEHESTED K., CORFITZEN H. (1982), “Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures”, Journal of Physical Chemistry, **86** (9), 1588.

DE LAAT J., BERGER P., POINOT T., KARPEL VEL LEITNER N., DORÉ M. (1997), "Modelling the oxidation of atrazine by H2O2/UV. Estimation of kinetic parameters", *Ozone Sci. Eng.*, **19** (5), 395- 408.

ERIKSEN T. E., LIND J., MERENYI G. (1985), "On the acide-base equilibrium of the carbonate radical", *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197-199.

FARHATAZIZ; Ross A. B. (1977),” Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions”, National Bureau of Standards, Washington DC.

GORDON G., Fábián I. (1991), “The role of highly reactive intermediates in the decomposition of aqueous ozone”, The 10th Ozone World Congress of International Ozone Association., Monaco.

HOLCMAN J., SEHESTED K., BJERGBAKKE E., Hart E. J. (1982), “Formation of ozone in the reaction between the ozonide radical ion, $O_3 \cdot^-$, and the carbonate radical ion, $CO_3 \cdot^-$, in aqueous alkaline solutions”, The Journal of Physical Chemistry, 86 (11), 2069-2072.

LUNAK S., SEDLAK P. (1992), J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 68, 1-33

MALAKA R., RAAG T., HAMMER M. (1995), “Kinetic models of oder transduction implemented as artificial networks”, Biol Cybern, 73, 195-207.

MOORE J. S., PHILLIPS G. O., SOSNOWSKI A. (1977), "Reaction of the carbonate radical anion with substituted phenols", Int. J. Radiat. Biol., 31 (6), 603-605.

NETA P., HUIE R. E., ROSS A. B. (1988), “Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution”, Journal of Physical and Chemical reference data, 17 (3), 1027-1284.

ROSS A. B., NETA, Pedatsur (1979)," Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution", National Bureau of Standards, National Standard Reference Data Series (65).

SHEMER H., SHARPLESS C. M., ELOVITZ M. S., LINDEN K. G. (2006),"Relative rate constants of contaminant, candidate list pesticides with hydroxyl radicals", Environ. Sci. Technol., 40 (14), 4460-4466.

STAEHELIN J., BÜHLER R. E., HOIGNÉ J. (1985), "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. II. HO· and HO4· as chain intermediate", *J. Phys. Chem.,* **88** (24), 5999-6004.

SEHESTED K., HOLCMANol J., HART E. J. (1983), "Rate constants and products of the reactions of eaq -, O_2·- and H· with ozone in aqueous solutions", The Journal of Physical Chemistry, 87 (11),1951-1954.

STUMM W. et MORGAN J. J « Aquatic Cemestry. Chemecal équilibria and rates in naturel water ›› . A. Welley-Interscience Publication. JOHN WILEY and sons Inc New York, Chister and torento,(1996).

WEEKS J.L., RABANI J. (1967), "The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. I. Transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals", *J. Phys. Chem.,* **70** (7), 2100- 2106.

WEINSTEIN J., BIELSKI B. H. J. (1979), « Kinetics of the interaction of peroxide and superoxyde radicals with hydrogen peroxide", J. Am. Chem. Soc., 101 (1), 58-62.

Chapitre IV

Oxydation des urées substituées par les radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$: Etude cinétique

IV.A. Etude préliminaire

La formation de radicaux $Cl^{\bullet}/ Cl_2^{\bullet-}$ a été étudiée uniquement dans le système H_2O_2/UV. Comme nous l'avons vu précédemment, les radicaux $HO^{\bullet}$ formés dans la première étape de photolyse du peroxyde d'hydrogène peuvent être piégés par un excès d'ions Cl^-. Cependant, à l'inverse des processus impliqués dans le cas du piégeage par les ions hydrogénocarbonate, la formation des radicaux $Cl^{\bullet}/ Cl_2^{\bullet-}$ implique plusieurs équilibres chimiques qui sont dépendants du pH du milieu réactionnel. Ainsi, la formation du radical $Cl^{\bullet}/ Cl_2^{\bullet-}$ nécessite un pH acide (cf chapitre 1). Nous avons choisi de travailler à pH =2,4 afin de favoriser la formation de radicaux $Cl^{\bullet}/ Cl_2^{\bullet-}$. Yu *et al.* (2003) et Brigante *et al*. (2011) avaient déjà noté l'influence significative de ce paramètre sur la formation des radicaux $Cl^{\bullet}/ Cl_2^{\bullet-}$. Il est donc nécessaire de caractériser les phénomènes de phototransformation directe pouvant avoir lieu à pH acide pour les molécules modèles de notre étude mais aussi pour le peroxyde d'hydrogène.

IV.A.1. Influence du pH du milieu réactionnel sur la photodégradation des pesticides

La cinétique de photodégradation des pesticides a été étudiée en milieu aéré dilué (concentration initiale de l'ordre de 1,0 x 10^{-6} mol L^{-1}) à pH=2,4 et sous irradiation monochromatique à 254 nm.

A titre d'exemple, la disparition de l'isoproturon (1,0 x10^{-6} mol L^{-1}) obtenue est présentée figure IV.1 en coordonnée semi-logarithmique en accord avec les lois de phototransformation en milieu dilué.

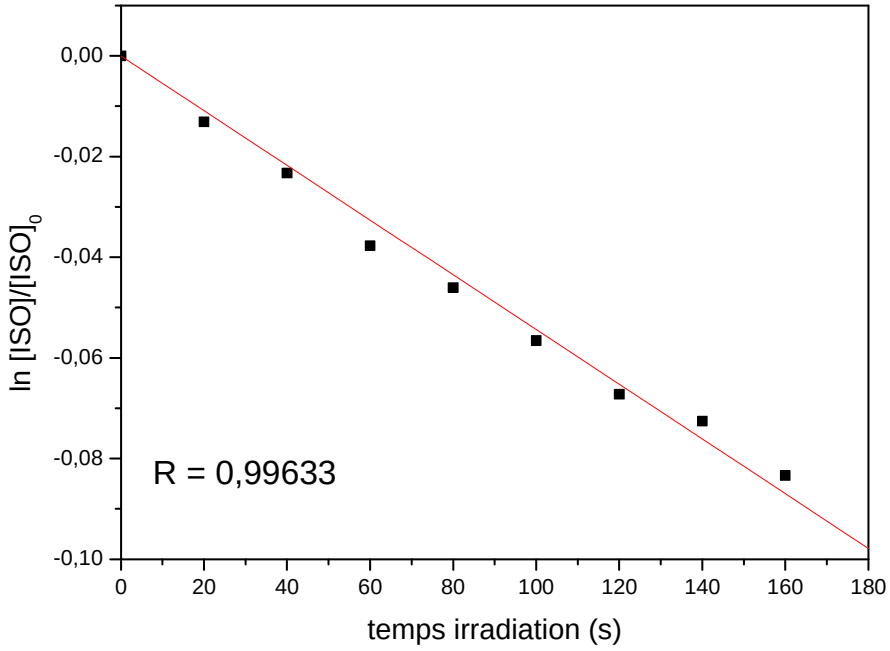


Figure IV.1: Photolyse directe de l'isoproturon ([isoproturon] = 1,0 x 10^{-6} mol L^{-1}, pH = 2,4, 254 nm) : application de l'équation cinétique d'ordre 1 apparent

A partir de la régression linéaire d'une part et du coefficient d'absorption molaire d'autre part, le rendement quantique de phototransformation directe de l'isoproturon à 254 nm et à pH = 2,4 a été déterminé égal à 0,0066. L'utilisation de la modélisation cinétique en incluant la valeur de ce rendement quantique égale à 0,007 permet d'obtenir un bon accord avec les valeurs expérimentales. En milieu neutre, Tixier *et al*., (2000, 2003) avait obtenu une valeur de rendement quantique à 254 nm de 0,0020 ± 0,0005. En milieu acide, la phototransformation directe de l'isoproturon est donc un peu plus efficace qu'en milieu neutre bien que cette voie de dégradation reste minoritaire car la valeur du rendement quantique est faible.

Le même protocole a été suivi pour les autres composés étudiés, les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Rendements quantiques de phototransformation directe des composés étudiés en milieu neutre et acide

composé	ε_{254nm} (mol^{-1} L cm^{-1})	Φ_{254nm} (pH = 2,4)	Φ_{254nm} (pH neutre)
Diuron	16500 ± 500	0,025	0,0125 Djebbar *et al*, 2003
Fenuron	3140	0,008	0,006 Aguer et Richard, 1996
isoproturon	7334 ± 511	0,007	0,002 ± 0,0005 Tixier *et al*, 2000 et 2003
metoxuron	7165	0,064	-

Pour les quatre composés étudiés, les valeurs restent faibles, la plus élevée étant de l'ordre de 6%. Les processus de phototransformation directe ne devraient donc pas représenter une voie de dégradation majoritaire dans nos conditions expérimentales. Ce point sera discuté ultérieurement.

IV.A.2. Photolyse de H_2O_2 seul

IV.A.2.1.En l'absence d'ions chlorures

Bien qu'il soit admis que la photolyse de H_2O_2 est indépendante du pH pour des pH < 9, nous avons voulu vérifier ce point avant de travailler sur la génération des radicaux $Cl^{\bullet}$/ $Cl_2^{\bullet-}$. L'objectif est de modéliser la disparition de H_2O_2 en absence de Cl^- **et en milieu acide,** sous irradiation continue à 254 nm. Pour cela, des solutions de H_2O_2 à pH = 2,4 (acidification à l'aide de $HClO_4$) ont été irradiées à 254 nm. Les résultats obtenus pour deux concentrations initiales différentes sont présentés dans la figure IV.2.

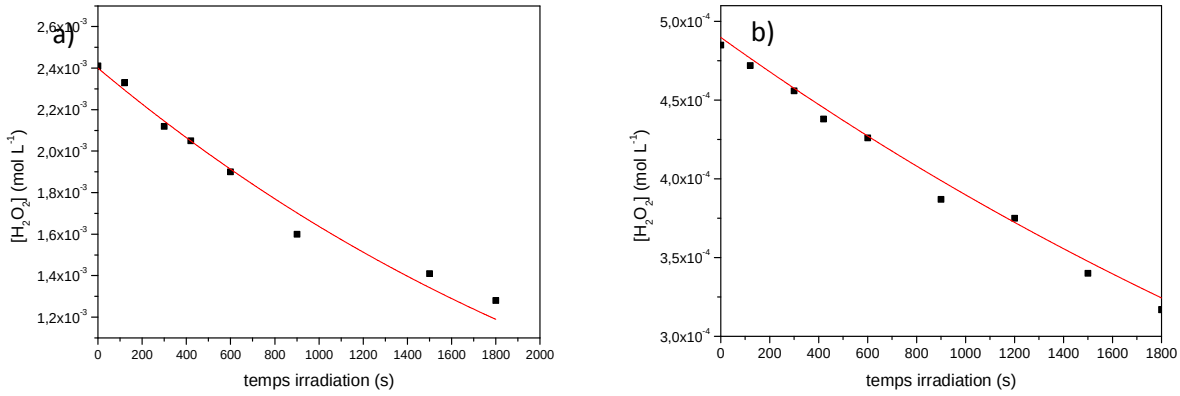


Figure IV.2: Dégradation de H_2O_2 seul en solution. (a) $[H_2O_2]$ = 4,8 x 10^{-4} mol L^{-1} ; (b) $[H_2O_2]$ = 2,4 x 10^{-3} mol L^{-1} , pH = 2,4, 254 nm ; ▪ :points expérimentaux, – modélisation

Le modèle développé précédemment pour l'étude des radicaux carbonate en milieu neutre (tamponné par les ions phosphate) a été appliqué à ces deux cas de figure. Les résultats montrent un très bon accord entre les données expérimentales et les données de prédiction par modélisation. L'ensemble des réactions impliquées dans le processus de photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu neutre apparaît donc identique à celui pour le milieu acide.

IV.A.2.2. En présence d'ions chlorures

S'il est admis que le comportement de H_2O_2 sous irradiation à 254 nm ne dépend pas du pH entre les valeurs de 2 et 8, nous devons maintenant vérifier ce qui se passe en présence d'ions chlorures, c'est-à-dire lors de la génération des radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ **.**

Des solutions aqueuses de H_2O_2 ont été irradiées sous irradiation continue à 254 nm en présence de concentrations croissantes d'ions Cl^- à pH = 2,4 ($HClO_4$). Les résultats comparant les cinétiques de dégradation de H_2O_2 en absence d'ions Cl^- et en présence de ces ions sont représentés dans la figure IV.3., avec les résultats de simulation cinétique. Les réactions prises en compte sont celles qui ont été validées par l'étude récente de Yu et Backer (2003). Elles sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2.: Réactions et constantes de vitesse associées dans le système H_2O_2/UV en milieu acide et en présence de Cl^-

Réactions	Constantes de vitesse
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO^{\bullet}$	$\phi_{HO}=1$
$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$k = (4,2 \pm 0,2)x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}
$HO^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows ClOH^{\bullet} + H_2O$	$k_{for} = (4,3 \pm 0,4)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1} $k_{bac} = (6,1 \pm 0,8)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}
$ClOH^{\bullet} + H^+ \leftrightarrows Cl^{\bullet} + H_2O$	$k_{for} = (2,6 \pm 0,6)x10^{10}$ mol^{-1} L s^{-1} $k_{bac} = (3,6 \pm 0,4)x10^3$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl_2\text{-}^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows Cl_2^{\bullet-}$	$k_{for} = (7,8 \pm 0,8)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1} $k_{bac} = (5,2 \pm 0,3)x10^4$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow 2\ Cl^- + Cl_2$	$k = (9 \pm 1)\ x\ 10^8$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl^{\bullet} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl^- + Cl_2$	$k = (2,1 \pm 0,05)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow ClOH^{\bullet} + H^+ + Cl^-$	$k[H_2O] = 100$ s^{-1}
$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + 2\ Cl^-$	$k = (1,4 \pm 0,2)x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + Cl^-$	$k = (2,0 \pm 0,3)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}
$Cl_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H^+ + 2\ Cl^-$	$k = (3,1 \pm 1,5)x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}
$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + HO^{\bullet}$	$k = 0,5$ mol^{-1} L s^{-1}
$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$k = 6,0x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k = 9,8x10^5$ mol^{-1} L s^{-1}
$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$	$k = 1,0x10^{10}$ mol^{-1} L s^{-1}

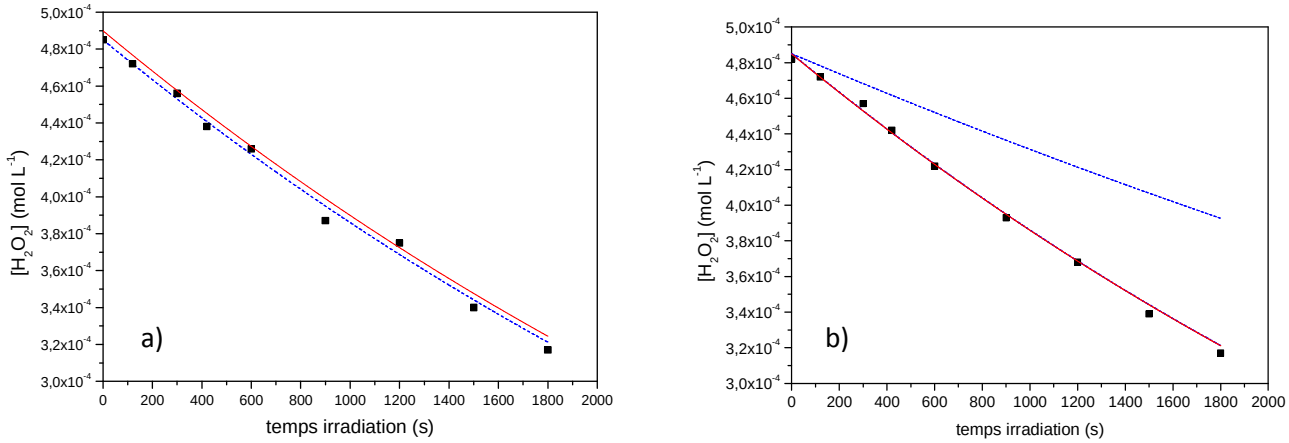


Figure IV.3: Dégradation de H_2O_2 irradiée à 254 nm en absence a) et en présence b) d'ions Cl^-. ($[H_2O_2] = 4,9\ x10^{-4}$ mol L^{-1}, pH = 2,4, 254 nm) ;▪ :points expérimentaux, – modélisation avec $k_{Cl\bullet/H2O2} = 2x10^9$ mol^{-1} L s^{-1} et $k_{Cl2\bullet-/H2O2} = 1,4x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}; …. Modélisation avec $k_{Cl\bullet-/H2O2} = 0$ mol^{-1} L s^{-1} et $k_{Cl2\bullet-/H2O2} = 0$ mol^{-1} L s^{-1}

A première vue, l'addition d'ions Cl^- ne semble pas avoir d'effet significatif sur la cinétique de disparition de H_2O_2. Cependant, nous avons réalisé deux types de modélisation pour les deux cinétiques de disparition H_2O_2. Pour la modélisation cinétique représentée en pointillée, nous avons considéré que les radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ ne réagissaient pas avec le peroxyde d'hydrogène. Nous avons donc pris comme constante de réaction de second ordre entre les radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ et H_2O_2 une valeur de 0 mol^{-1} L s^{-1}. Dans la seconde modélisation, nous avons pris en compte l'action des ions Cl^- sur H_2O_2, et nous avons pris comme réaction de second ordre des radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ avec H_2O_2 les valeurs suivantes : $k_{Cl\bullet/H2O2} = 2x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}et $k_{Cl2\bullet-/H2O2} = 1{,}4x10^6$ mol^{-1} L s^{-1}. (Yu et al, 2003)

On observe qu'en présence de Cl^- (figure b), les données expérimentales et le modèle prenant en compte l'action des radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$ sont en bon accord, ce qui confirme l'implication de ces radicaux dans la disparition de H_2O_2. La cinétique de disparition de H_2O_2 est due aux réactions suivantes, ce qui compense le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions Cl^-.

$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	réaction perdant de l'influence
$OH^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows ClOH^{\bullet-}$	réaction de piégeage de $HO^{\bullet}$
$ClOH^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrows Cl^{\bullet} + H_2O$	réaction de génération des radicaux Cl
$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Cl^- + HO_2^{\bullet}$	réaction additionnelle
$Cl_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + 2Cl^-$	réaction additionnelle

Des solutions de peroxyde d'hydrogène (environ $5x10^{-4}$ M) ont été irradiées à 254 nm en présence de concentrations croissantes d'ions Cl^-. Les cinétiques de disparition de H_2O_2 sont similaires quelle que soit la concentration en ions Cl^-, (figure IV.4.)

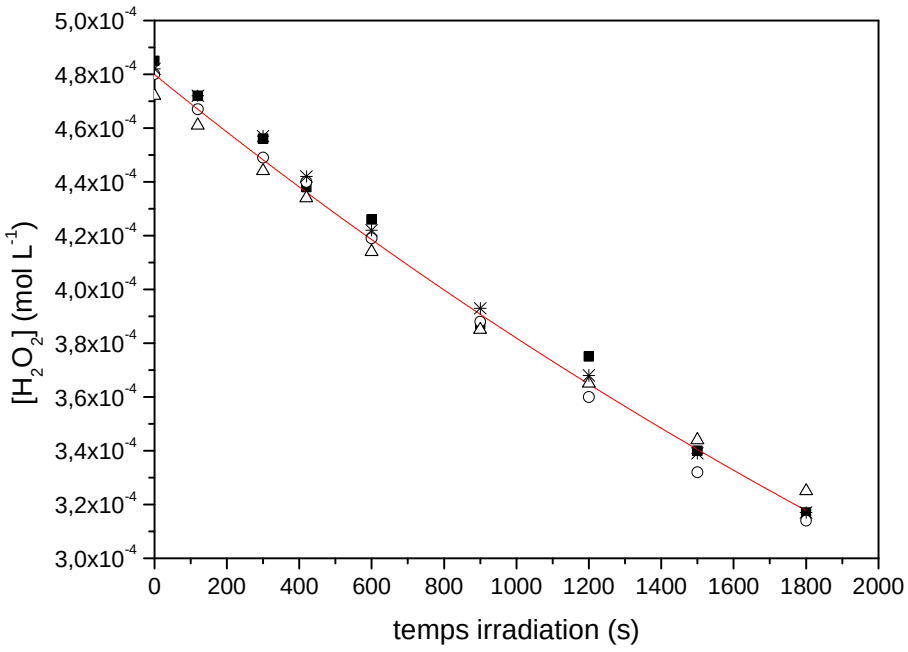


Figure IV.4: Cinétique de disparition de H_2O_2 irradiée à 254 nm en présence de concentration croissante de Cl^-. $[H_2O_2] = 5x10^{-4}$ mol L^{-1}, [Cl-] = 0 à 0,1 mol L^{-1} ; pH = 2,4 ; 254 nm ; ▪ $[Cl^-]$ = 0 mol L^{-1} ; ○ $[Cl^-]$ = 0,0025 mol L^{-1} ;Δ [Cl-] = 0,01 mol L^{-1} ;[Cl-] = 0,1 mol L^{-1}

IV.A.2.3. Parts respectives des radicaux $Cl^{\bullet}/Cl_2^{\bullet-}$

La littérature fait état de la formation de radicaux $Cl^{\bullet}$ et de radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ lors de l'irradiation de peroxyde d'hydrogène en présence d'ions chlorure. Cependant, en raison du fait que l'équilibre

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \leftrightarrows Cl_2^{\bullet-} \qquad K = (1.4 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

est fortement déplacé vers la droite ($K>10^4$) en présence de relativement fortes concentrations d'ions chlorures, la présence des radicaux $Cl^{\bullet}$ est certainement minoritaire devant celle des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$. Il s'agit donc d'établir la part de chacun d'eux dans nos conditions expérimentales. Ce travail a été réalisé par simulation cinétique en considérant l'ensemble de réactions listées dans le tableau IV.2.

Les concentrations quasi-stationnaires des deux radicaux $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ sont reportées sur la figure IV.5.

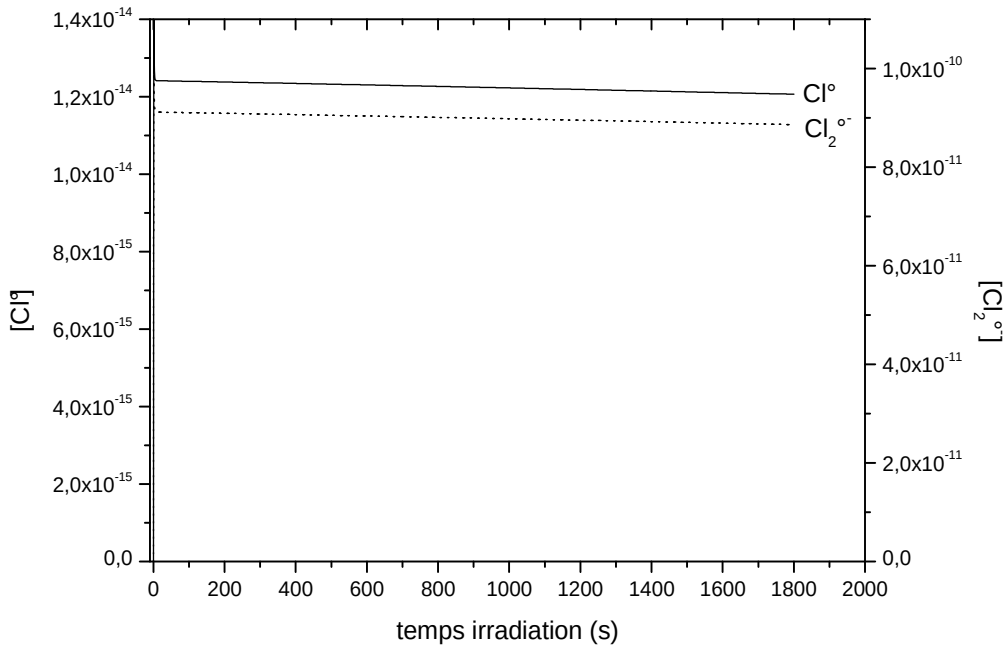


Figure IV.5: Concentrations quasi-stationnaires des radicaux
$Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ { $[H_2O_2] = 5x10^{-4}$ mol L^{-1}, $[Cl^-] = 0,05$ mol L^{-1}, pH = 2,4}

On observe tout d'abord des concentrations quasi-stationnaires en $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ au cours de l'irradiation dans nos conditions expérimentales mais surtout il apparaît que l'espèce ultra-majoritaire est le radical $Cl_2^{\bullet-}$ (environ 10^4 plus abondant). Par ailleurs, cette répartition ne change que très peu quand la concentration de Cl^- varie, ce qui est en accord avec les constantes de vitesse rapportées dans le tableau IV.2. (figure IV.6.). En ce qui concerne les radicaux $HO^{\bullet}$, leur abondance diminue quand la concentration des ions Cl^- augmente (figure IV.6.)

Par conséquent, dans la suite de l'étude, nous prendrons en considération uniquement les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$, et nous considèrerons que la part de réactivité attribuable aux radicaux $Cl^{\bullet}$ avec les composés modèles étudiés est négligeable dans nos conditions expérimentales où la concentration initiale en ions Cl^- est relativement élevée.

$Cl_2^{\bullet-}$ + composé organique → produits (majoritaire)

$Cl^{\bullet}$ + composé organique → produits (négligeable)

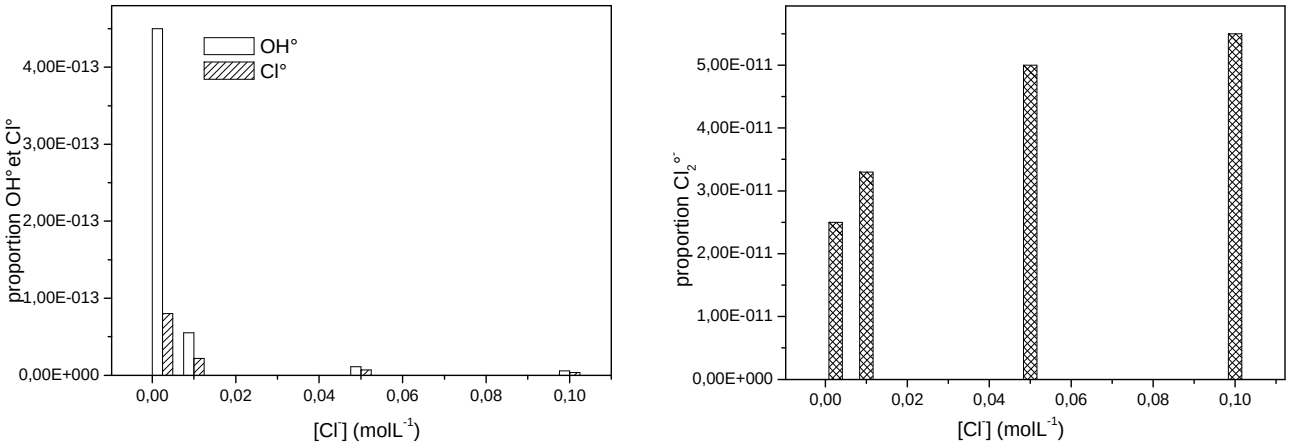


Figure IV.6 : Répartition des radicaux $OH^{\bullet}$, $Cl^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ dans une solution de H_2O_2 irradiée à 254 nm en présence d'une concentration croissante de Cl- { $[H_2O_2] = 5x10^{-4}$ M, $[Cl^-]$ = 0,0025 mol L^{-1}, 0,01 mol L^{-1} ; 0,05 mol L^{-1} ;0,1 mol L^{-1}, pH = 2,4, 254nm}

IV.B. Détermination des constantes de vitesse de réaction des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ avec les composés étudiés

A notre connaissance, aucune étude concernant la détermination de constantes de vitesse entre les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ et les composés modèles étudiés n'a encore été réalisée.

IV.B.1. Cas de l'isoproturon

La détermination de la constante de réaction de l'isoproturon avec les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ a été réalisée par modélisation cinétique appliquée au système d'oxydation H_2O_2/UV en présence d'anions Cl^- (pH=2,4).

Un mélange d'isoproturon et de H_2O_2 a été irradié à 254 nm en présence d'une concentration variable d'ion Cl^- {[isoproturon] = $1,0x10^{-6}$ mol L^{-1}, $[H_2O_2] \sim 5x10^{-4}$ mol L^{-1}, $[Cl^-]$ = 0 à 0,1 mol L^{-1}, pH = 2,4, 254 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.7. Les expériences menées avec plusieurs concentrations de Cl^- montrent que l'ajout d'ions Cl^- entraine une inhibition de la dégradation de l'isoproturon. Par ailleurs, lorsque la concentration d'ions Cl^- augmente, la dégradation de l'isoproturon augmente également. La réaction des radicaux $OH^{\bullet}$ avec les ions Cl^- est donc responsable de la réduction de la dégradation de l'isoproturon. Cl^- se comporterait donc comme un inhibiteur, ce qui semblent en accord avec les données de la littérature. Des simulations cinétiques ont été effectuées sans

prendre en compte une éventuelle réaction entre $Cl_2^{\bullet-}$ et l'isoproturon. Ce résultat est reproduit figure IV.7.a et il montre une nette sous-estimation de la dégradation de l'isoproturon. En rajoutant une réaction entre $Cl_2^{\bullet-}$ et l'isoproturon avec une constante de vitesse k = 3,4 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ on obtient une simulation correcte de la dégradation (figure IV.7.a) pour les différentes concentrations en Cl^- étudiées.

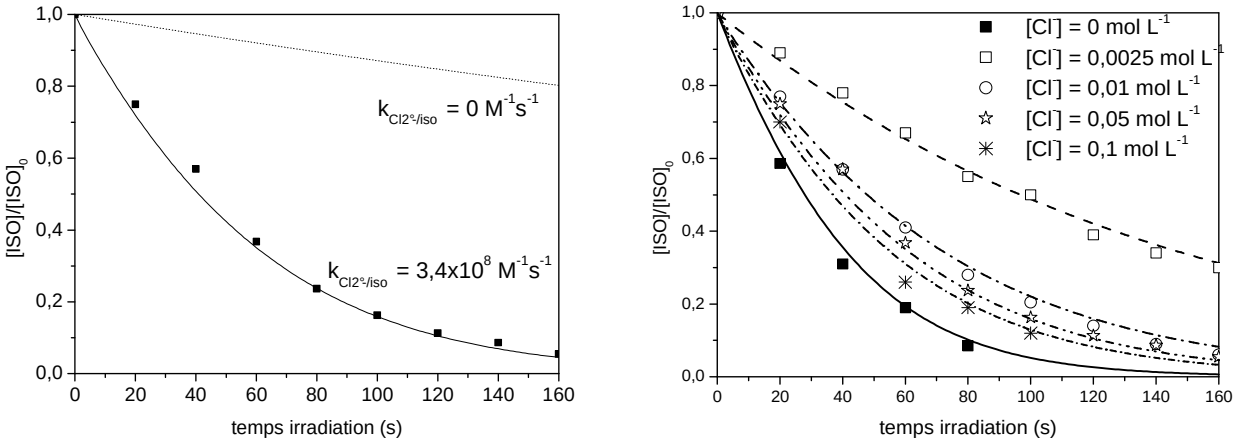


Figure IV.7. : (a) Disparition de l'isoproturon sous irradiation à 254 nm {$[H_2O_2]$ = 5x10^{-4} mol L^{-1} ; [isoproturon] = 1,0 x10^{-6} mol L^{-1} ; $[Cl^-]$ = 0 à 0,1 mol L^{-1} ; pH = 2,4 ; 254 nm} (b) disparition de l'isoproturon avec $[Cl^-]$ =0,05 M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation avec kpest/$Cl_2^{\bullet-}$ = 3,4 10^8 mol $^{-1}$L s^{-1} - - modélisation avec kpest/$Cl_2^{\bullet-}$ = 0 mol $^{-1}$L s^{-1}.

Pour étendre ce résultat aux autres concentrations en ions Cl^-, des simultations, représentées dans la figure IV.8. (b à f), ont été effectuées sur les données de dégradation de l'isoproturon avec 5 concentrations d'ions Cl^- ($[Cl^-]$ = 0,0025 mol L^{-1} - 0,1 mol L^{-1}). Dans ces simulations, la constante de vitesse de réaction entre les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ et l'isoproturon a été optimisée de manière à obtenir le meilleur accord entre les courbes simulées et les données expérimentales.

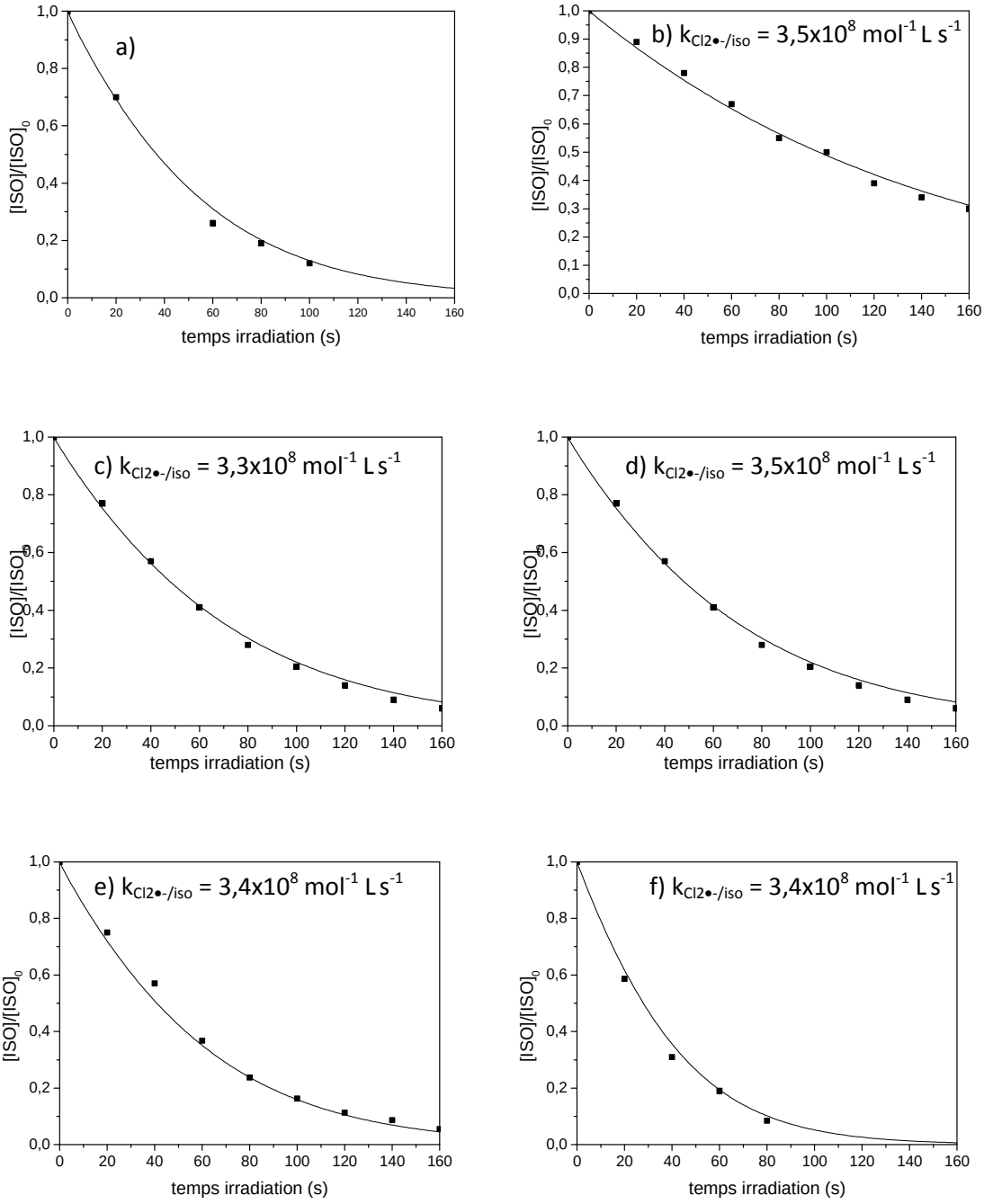


Figure IV.8. : cinétique de disparition de l'isoproturon sous irradiation à 254 nm d'une solution contenant {[isoproturon] = 1x10^{-6} mol L^{-1}, [H_2O_2] = 5x10^{-4} mol L^{-1}, , a) : [Cl^-] =0 mol L^{-1} , b) : [Cl^-] =0,0025 mol L^{-1} c) : [Cl^-] =0,01 mol L^{-1} ; d) :[Cl^-] =0.025 mol L^{-1} ; e) :[Cl^-] =0,05 mol L^{-1} et f) :[Cl^-] =0,1 mol L^{-1}, pH = 2,4 , 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation en ajustant au mieux la constante de vitesse $k_{Cl2\bullet-/iso}$ en fonction des différentes concentrations.

La modélisation cinétique a permis d'évaluer la constante de réaction de second ordre du radical $Cl_2^{\bullet-}$ avec l'isoproturon pour différentes concentrations de Cl^-. Le meilleur ajustement a été obtenu pour $k_{Cl2\bullet-/iso} = 3{,}4x10^8$ mol^{-1} L s^{-1}. (Moyenne des cinq constantes déterminées pour les différentes concentrations étudiées). Cette valeur est significativement moins élevée que la constante de second ordre du radical hydroxyle avec l'isoproturon ($7{,}4x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}), ce qui était prévisible car le radical $Cl_2^{\bullet-}$ est moins réactif et plus sélectif que le radical $OH^{\bullet}$.

IV.B.2. Cas des autres composés étudiés

Le même type d'expériences a été mené pour le fénuron, le diuron et le métoxuron. Les résultats sont présentés en annexe pour trois concentrations d'ions Cl^-. La même méthode expérimentale que celle employée dans le cas de l'isoproturon, a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesses des différents pesticides avec les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Constantes de vitesse de réaction des radicaux $OH^{\bullet}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ avec les polluants modèles étudiés

Polluants	k ($mol^{-1}L\ s^{-1}$) $Cl_2^{\bullet-}$	k ($mol^{-1}L\ s^{-1}$) $OH^{\bullet}$
Fenuron	$2{,}7x10^8$	$7{,}4x10^9$
Diuron	$1{,}2x10^8$	$7{,}0x10^9$
Isoproturon	$3{,}4x10^8$	$7{,}4x10^9$
Metoxuron	$3{,}9x10^8$	$7{,}0x10^9$

IV.C. Discussion

IV.C.1. Contribution relative des différents processus

Dans le procédé H_2O_2 / UV en présence d'ions Cl^-, une partie de l'isoproturon est transformée par absorption directe des photons, une autre partie est oxydée par les radicaux hydroxyles provenant de la décomposition de H_2O_2 et une troisième partie est oxydée par les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$. Il est donc intéressant de déterminer les contributions de chacune des trois voies. Cela est possible en utilisant les modélisations cinétiques et en considérant que chaque processus aboutit à la formation de produits de dégradation spécifiques X (photolyse directe), Y (réaction avec $HO^{\bullet}$) et Z (réaction avec $Cl_2^{\bullet-}$).

$$\text{Isoproturon} \xrightarrow{h\nu} X$$

$$\text{Isoproturon} \xrightarrow{OH^{\bullet}} Y$$

$$\text{Isoproturon} \xrightarrow{Cl_2^{\bullet-}} Z$$

Les simulations ont été réalisées et les résultats sont rapportés figure IV.9. La photolyse directe est une voie de dégradation négligeable, ce qui est due au faible taux d'absorption de la lumière par l'isoproturon et aussi à son faible rendement quantique de phototransformation ($\Phi < 0{,}006$). Par ailleurs, la dégradation de l'isoproturon induite par le radical hydroxyle est également faible, ce qui correspond au piégeage des $OH^{\bullet}$ par les ions Cl^-. La dégradation de l'isoproturon induite par les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ constitue la voie de dégradation majoritaire à forte concentration en ions chlorures (> 90 %). Nous avons établi la répartition des produits issus des trois différentes voies de dégradation pour deux concentration de chlorure différentes afin d'observer l'influence de la concentration en ions Cl^- sur la répartition.

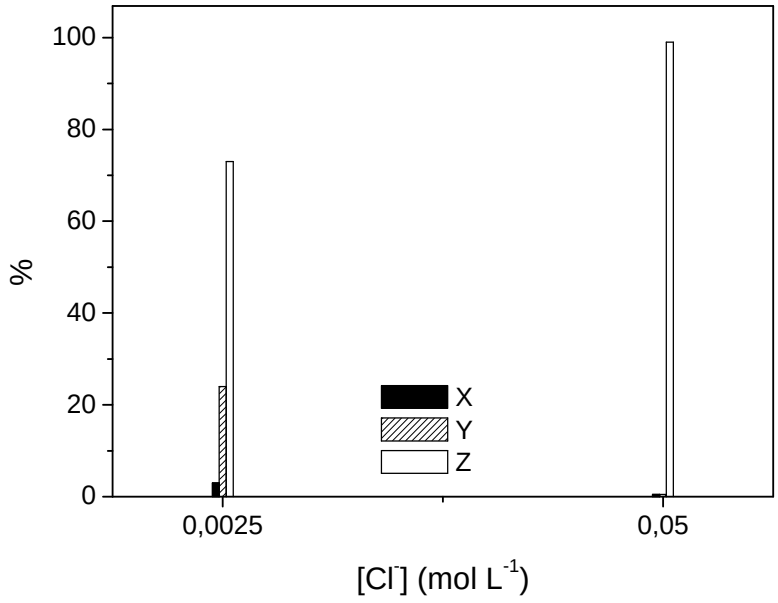


Figure IV.9.: Contribution de la photolyse directe (X), des radicaux $OH^{\bullet}$ (Y), des radicaux $Cl_2^{\bullet-}/Cl^{\bullet}$ (Z) à la dégradation de l'isoproturon ([isoproturon] = $1x10^{-6}$ mol L^{-1} ; $[H_2O_2]$ = $5x10^{-4}$ mol L^{-1} , pH = 2,4, $[Cl^-]$ =0,0025 mol L^{-1} et 0,05 mol L^{-1} , t = 60 s)

Le même raisonnement a été appliqué pour les trois autres composés. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4. Pour les polluants étudiés, on voit que la réaction avec les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ constitue la voie de dégradation majoritaire bien que dans le cas du diuron et du métoxuron, la photolyse directe demeure importante, ce qui s'explique par le fait que ces composés ont un rendement quantique de phototransformation à 254 nm plus élevé que les deux autres composés, respectivement de 0,025 et 0,064. De plus dans le cas du diuron, c'est

un composé qui absorbe relativement bien à cette longueur d'onde avec un coefficient d'absorption molaire de 16500±500 mol^{-1} L cm^{-1} (Djebbar *et al*, 2003).

Tableau IV.4. : contribution de la photolyse directe, des radicaux $OH^{\bullet}$, $Cl_2^{\bullet-}/Cl^{\bullet}$ dans la dégradation de l'isoproturon sous irradiation à 254 nm à t = 100 s{[isoproturon] = $1x10^{-6}$ M ;$[H_2O_2]$ = $5x10^{-4}$ mol L^{-1} sauf pour le diuron où $[H_2O_2]$ = $2x10^{-3}$ mol L^{-1} ; $[Cl^-]$ = 0,05 mol L^{-1} ; pH = 2,4, 254 nm}

	Photolyse (%)	Radicaux $OH^{\bullet}$ (%)	Radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ (%)
Fenuron	<1	<1	99
Diuron	21	26	53
Metoxuron	15	4	81

Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent que la présence d'anions chlorure (Cl^-) peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé H_2O_2/UV en raison du piégeage des radicaux $OH^{\bullet}$ par les anions Cl^- (D'Oliveira *et al*, 1993). Pourtant, les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ sont aussi des oxydant dont le potentiel d'oxydation, est certes, inférieur à celui des radicaux hydroxyles, rendant donc le procédé généralement moins efficace dans la dégradation des composés étudiés.

Cependant, nous avons démontré que dans certaines conditions expérimentales, il pouvait devenir une voie de dégradation privilégiée. Il serait, également intéressant de répéter cette série d'expérience à partir d'eau de mer, naturellement riche en anions Cl^- bien que les condition de pH (très acide) limite surement ce type de réaction dans le milieu naturel.

IV.C.2. Comparaison des réactivités des radicaux, $CO_3^{\bullet-}$ et $Cl_2^{\bullet-}$ avec les composés étudiés

La figure IV.10. montre que les anions introduits, Cl^- ou HCO_3^- présentent un effet d'inhibition de la dégradation des pesticides étudiés. L'inhibition induite par les hydrogénocarbonates d'une part et les chlorures d'autre part, n'est cependant pas semblable : elle varie en fonction des pesticides, des concentrations et anions présents. Globalement, l'inhibition induite par les bicarbonates est beaucoup plus nette que celle induite par les chlorures.

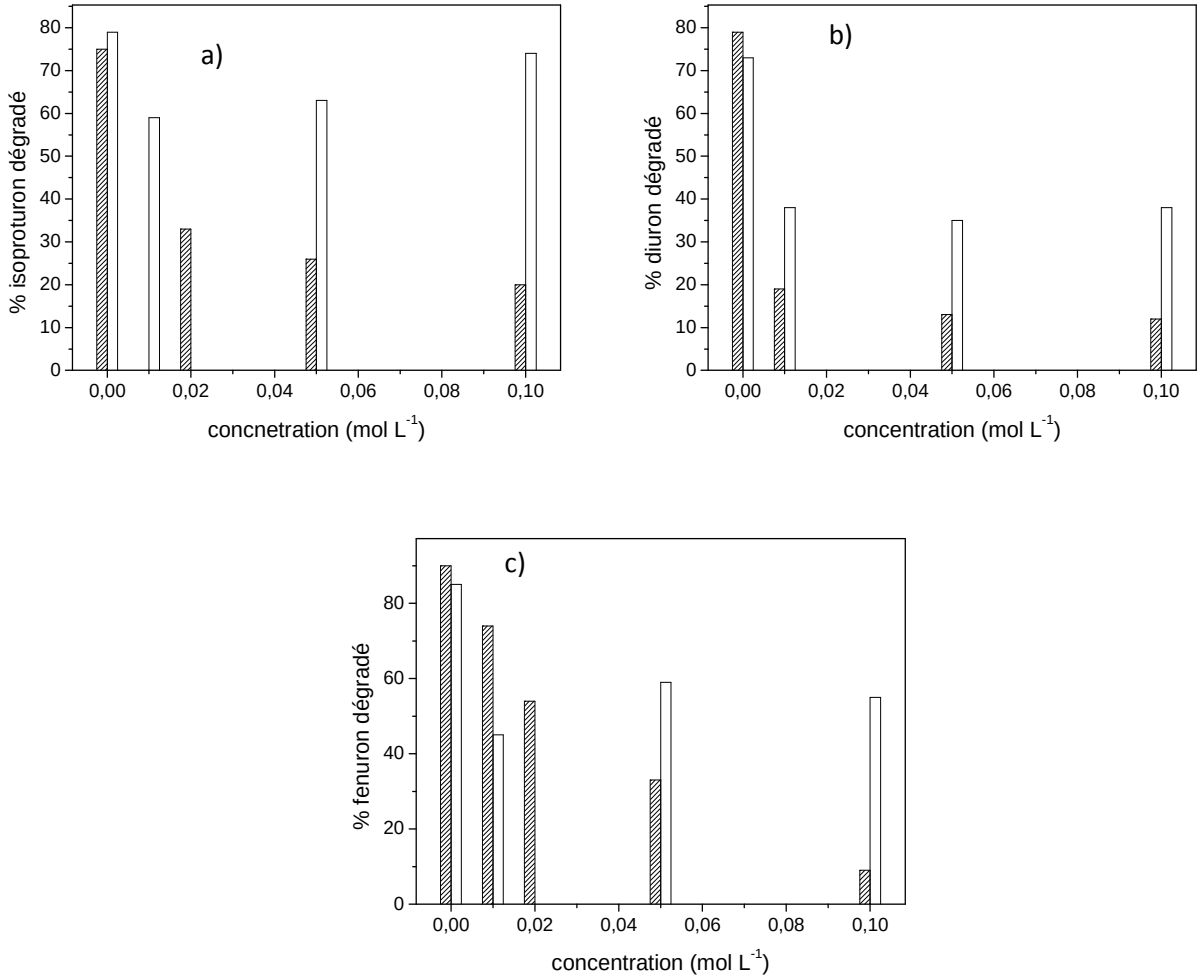


Figure V.10. : pourcentage de pesticide dégradé à t = 60 s sous irradiation à 254 nm d'une solution {[pesticide] = $1x10^{-6}$ mol L^{-1}, $[H_2O_2]$ = $5x10^{-4}$ mol L^{-1},$[Cl^-]$ = 0 à 0,1 mol L^{-1} (barres hachurées) ou $[HCO_3^-]$ = 0 à 0,1 mol L^{-1} (barres vides) , pH = 2,4, 254 nm}pour a) isoproturon ; b) fénuron ; c) diuron

En présence de concentration croissante d'ions hydrogénocarbonate l'effet inhibiteur croît également. Ce n'est pas le cas avec les ions chlorures. En effet, la réaction des radicaux hydroxyle avec les ions Cl^- ($4,3x10^9$ mol^{-1} L s^{-1}), étant plus de 100 fois plus rapide que celle des radicaux hydroxyle avec les ions HCO_3^-($1,0x10^7$ mol^{-1} L s^{-1}), on génère davantage de radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ que de radicaux carbonate. Par ailleurs la constante de vitesse de réaction des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ (tableau IV.5.) avec les pesticides étudiés étant elle-même plus élevée que celle des radicaux carbonate, les radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ rentrent davantage en compétition avec les radicaux

hydroxyle pour dégrader les pesticides étudiés, d'où l'augmentation du pourcentage de dégradation lors de forte concentration d'ion Cl^-.

Tableau IV.5. : Comparaison des constantes de vitesse de réaction obtenues des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$ et $CO_3^{\bullet-}$ avec les molécules cibles étudiés

Pesticides	$k_{CO3\bullet-/pest}$ (10^7 mol^{-1} L s^{-1})	$k_{Cl2\bullet-/pest}$ (10^8 mol^{-1} L s^{-1})
Isoproturon	2,6 – 3,5	3,4
Fenuron	0,63 – 1,3	2,7
Diuron	0,35 – 1,3	1,2
Metoxuron	8,1±0,6 (Canonica, 2005)	3,9

Deux observations peuvent être faites :

▪ La réactivité des radicaux chlores vis-à-vis des molécules étudiées est environ 10 fois supérieure à celles des radicaux carbonates

▪ L'ordre de réactivité des molécules est le même pour les deux radicaux :

Diuron < Fénuron < Isoproturon < Métoxuron

Bibliographie

AGUER J. P., RICHARD C. (1996), "Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids", *Pestic. Sci.*, **46** (2), 151-155.

BRIGANTE M, CHARBOUILLOT T., VIONE D. and MAILHOT G. (2010),"Photochemistry of 1-nitronaphtalène: a potential source of singulet oxygen and radical species in atmospheric waters", Journal Physical Chemistry A, 114, 2830-2836.
Brigante *et al*. (2011)

CANONICA S., KOHN T., MAC M., REAL F. J., WIRZ J., VON GUNTEN U. (2005), "Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, **39** (23), 9182-9188.
Canonica, 2005

DJEBBBAR K., SEHILI T., MAZELLIER P., DE LAAT J. (2003) « Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the presence of H2O2 » Environ. Techn. (24), 479-489.

TIXIER C., SANCELME M., AÏT-AÏSSA S., WIDEHEM P., BONNEMOY F., CUER A., TRUFFAUT N., VESCHAMBRE H. (2003), "Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, Arthrobacter sp. N2: Structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi", *Chemosphere*, **46** (4), 519-526

TIXIER C., Meunier L., BONNEFOY F., P. BOULE (2000), "Phototransformation of three herbicides: chlorbufam, isoproturon, and chlorotoluron. Influence of irradiation on toxicity", International Journal of Photoenergy, 2 (1), 1-8.

YU X.-Y.et BARKER J. R. (2003) "Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. I. Chemical Mechanism, J. Phys. Chem. A (107), 1313-1324.

YU X.-Y.et BARKER J. R. (2003) "Hydrogen Peroxide Photolysis in acid aqueous solutions containing Chlorine Ions. II. Quantum Yield $OH^{\bullet}$(Aq) radicals, J. Phys. Chem. A (107), 1325-1332.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons examiné en utilisant plusieurs méthodes la formation des radicaux carbonate $CO_3^{\bullet-}$ et dichlorure $Cl_2^{\bullet-}$ et leurs réactivités avec différents polluants organiques. Nous avons clairement montré que ces radicaux pouvaient jouer un rôle important dans les processus de dégradation de certains pesticides en solution aqueuse. Les études ont été abordées à la fois d'un point de vue cinétique et analytique. Différentes stratégies ont été mises en œuvre basées sur des méthodes de production de radicaux directe ou bien indirecte (c'est-à-dire utilisant un intermédiaire oxydant des ions hydrogénocarbonate et chlorure)..

Dans le cas des radicaux carbonate, sa formation directe a été obtenue par l'utilisation du complexe carbonato pentamine de cobalt(III) ($[Co(NH_3]_5CO_3]^+$). Cette méthode a permis, sous excitation à grande longueur d'onde, une formation efficace des radicaux carbonates via un transfert de charge du ligand vers le métal. La réactivité de ce radical a été étudiée soit directement par photolyse laser soit par des réactions compétitives. En présence de différents pesticides, la disparition du radical carbonate est plus beaucoup plus rapide démontrant une réactivité importante avec ces composés organiques. Celle-ci dépend fortement de la nature du pesticide utilisé. Dans le cas du fénuron la constante de vitesse a été estimée à environ $6{,}4 \times 10^6$ mol^{-1} L s^{-1} alors que l'isoproturon, elle est estimée à $2{,}9 \times 10^7$ mol^{-1} L s^{-1}. Lorsque l'étude est effectuée sous irradiation continue à 365 nm du complexe une disparition efficace du pesticide est observée. La mise en place de réaction compétitives, en utilisant le phénol ou l'éthanol comme compétiteurs, nous permis d'évaluer les constantes de vitesses de second ordre, avec une bonne correspondance avec les valeurs précédemment décrites.

Le radical carbonate a également été formé de manière indirecte en utilisant différents précurseurs tels que le triplet de cétones aromatiques ou les radicaux hydroxyles. Les premiers sont issus de l'excitation sélective des cétones alors que les seconds sont obtenus pas excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm. Les triplets ont été observés par excitation des cétones à 365 nm (ou 355 nm pour les expériences en cinétique rapide). En présence d'ions carbonate, les états excités triplets disparaissent rapidement pour donner lieu à la formation des radicaux carbonates avec une constante de vitesse de second ordre de $1{,}5 \times 10^6$ mol^{-1} L s^{-1}

pour la 4-carboxybenzophénone et à $1,3x10^7$ mol^{-1} L s^{-1} pour la duroquinone. En présence de pesticides et malgré la complexité du système, nous avons pu accéder aux constantes de vitesse de la réaction radical carbonate/pesticide par des mesures directes (photolyse laser) ou indirectes (réactions compétitives). Celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de l'utilisation du complexe de cobalt(III).

La formation des radicaux carbonate sous excitation du peroxyde d'hydrogène s'est montrée d'une aide précieuse pour l'étude de systèmes très complexes. En effet, l'excitation à courte longueur d'onde (254 nm) conduit de manière inévitable à une transformation des pesticides par différents processus : excitation directe, réactivité avec les radicaux hydroxyles et implication de plusieurs autres espèces réactives présentes dans le milieu. Cette situation nous amenés à utiliser un logiciel de simulation qui permet de tenir compte des principales réactions mises en jeu y compris l'excitation directe du pesticide. Lors de l'étude du mélange H_2O_2/ions carbonate/pesticide, la vitesse de phototranfsormation diminue lorsque la concentration d'ions carbonate augmente reflétant le piégeage efficace des radicaux hydroxyles par les anions carbonate. Les constantes de vitesse de la réaction radicaux carbonate/pesticide ont été évaluées par modélisation et elles sont voisines de celles déterminées avec le complexe de cobalt(III) ou les cétones aromatiques.

Sur le plan analytique la réaction des radicaux carbonates avec les pesticides étudiés conduit à différents types de réactions :

- Réactions d'hydroxylation sur le noyau aromatique
- Substitution du chlore par un groupement hydroxyle dans le cas du diuron,
- Réaction de déméthylation
- Scission du pont sulfonyl urée dans le cas du methylsulfuron méthyl

La première réaction représente, dans tous les cas étudiés, la réaction majoritaire. Elle permet d'expliquer environ 50% de la conversion du composé de départ. Elle est remplacée par une réaction de substitution de l'atome chlore par un groupement hydroxyle dans le cas du diuron. Ceci montre clairement que le radical carbonate réagit sélectivement, au contraire du radical hydroxyle, par un processus de transfert d'électron. Dans la plupart des cas, la nature des produits formés ne dépend pas de la méthode utilisée pur produire le radical carbonate.

Dans le cas des radicaux $Cl_2^{\bullet-}$, nous avons utilisés le système H_2O_2/Cl^- sous excitation à 254 nm. Les constantes de vitesse ont pu être estimées par modélisation et en tenant de toutes les réactions impliquées. Celles-ci sont largement supérieures à celles trouvées lors de l'étude du radical carbonate (environ $3{,}0x10^8$ mol^{-1} L s^{-1}).

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Elles consistent à établir une base de données des constantes de vitesse de réaction avec différents substrats et ceci en utilisant, en plus des méthodes entreprises dans le cadre de cette étude, la photolyse laser par excitation à 290-300 nm. En effet, l'acquisition d'un laser colorant (juin 2012), permettra l'excitation sélective du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, l'observation directe de l'espèce réactive (radical $CO_3^{\cdot-}$ à 620 nm et radical $Cl_2^{\cdot-}$ à 350 nm) sera utilisée pour étudier la vitesse de sa disparition en présence de différents polluants organiques. La contribution de ces radicaux dans la disparition de certains pesticides sera également étudiée en présence de substances naturellement présente dans les eaux naturelles telles que les substances humiques ou ions inorganiques (sulfate, nitrate…..).

ANNEXES

ANNEXE 1 : ETUDE DU FENRON EN PRESENCE DE Cl^-

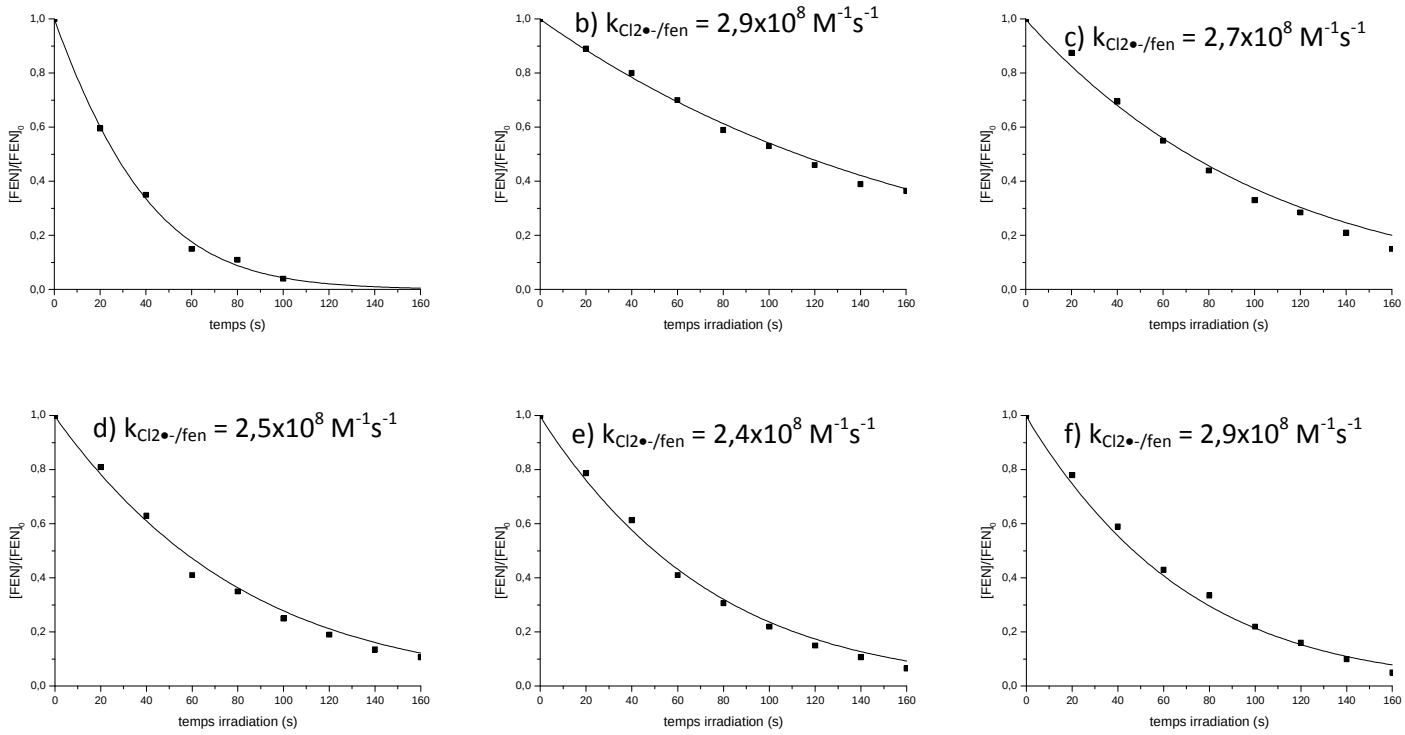


Figure 1 : cinétique de disparition du fénuron sous irradiation à 254 nm d'une solution contenant {[fénuron] = 1x10^{-6} M, [H_2O_2] = 5x10^{-4} M, , a) : [Cl^-] =0M , b) :[Cl^-] =0,0025 M c) : [Cl^-] =0,01M ; ; d) :[Cl^-] =0,025 M e) :[Cl^-] =0,05 M et f) :[Cl^-] =0,1M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation en ajustant au mieux la constante de vitesse $k_{Cl2•-/fen}$ en fonction des différentes concentrations

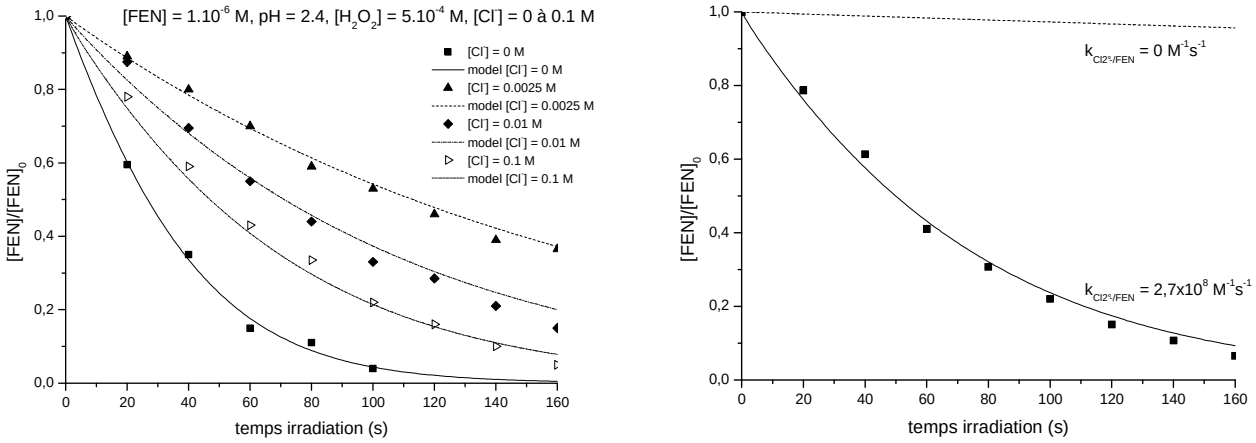


Figure 2 : (a) Disparition du fénuronsous irradiation à 254 nm {$[H_2O_2]$ = 5x10^{-4} M ; [fénuron] = 1,0 x10^{-6} M ; $[Cl^-]$ = 0 à 0,1 M ; pH = 2,4 ; 254 nm} (b) disparition du fénuron avec $[Cl^-]$ =0,05 M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation avec $k_{fen/Cl2•-}$ = 2,7 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ - - modélisation avec $k_{fen/Cl2•-}$ = 0 $M^{-1}s^{-1}$.

ANNEXE 2 : ETUDE DU METOXURON EN PRESENCE DE Cl^-

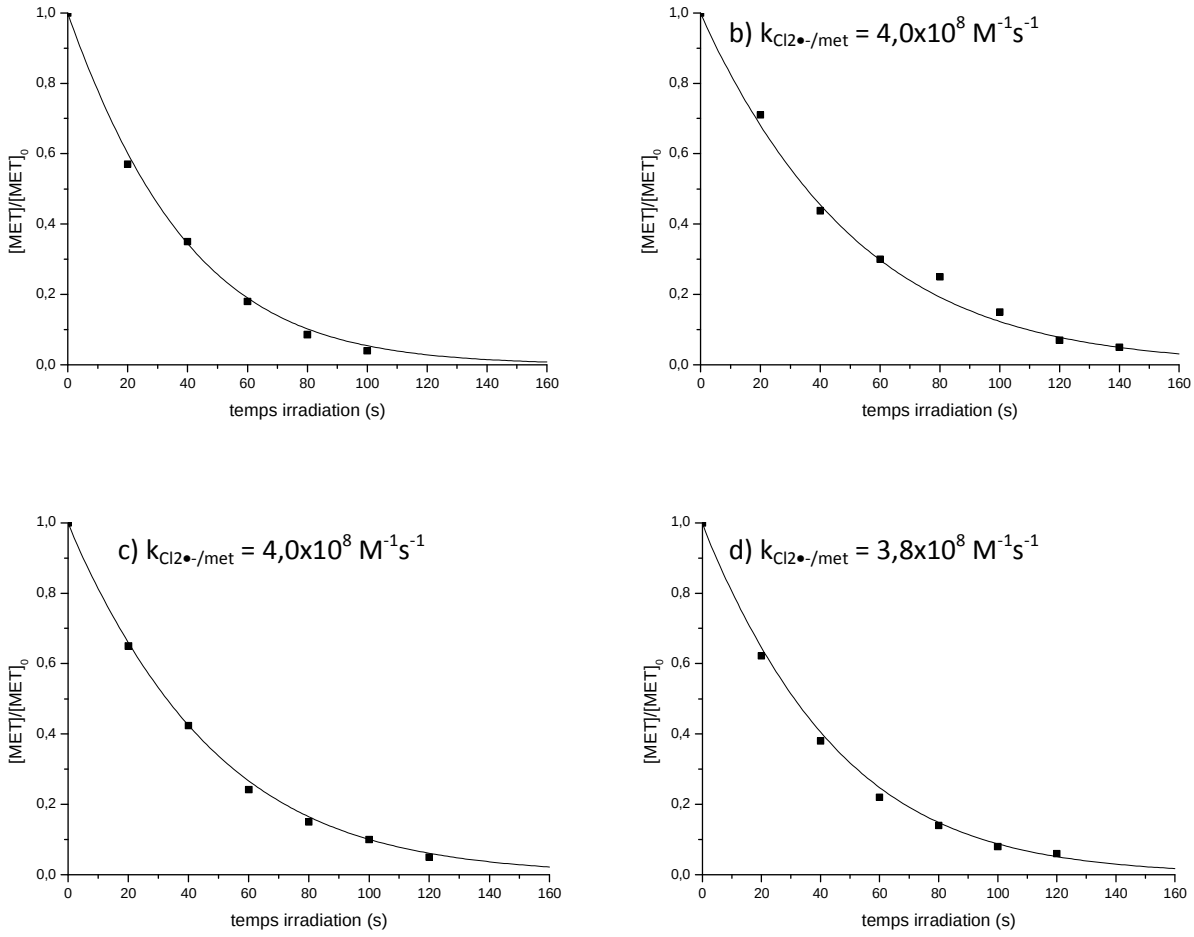


Figure 1 : cinétique de disparition du métoxuron sous irradiation à 254 nm d'une solution contenant {[métoxuron] = 1x10^{-6} M, [H_2O_2] = 5x10^{-4} M, , a) : [Cl^-] =0M , b) : [Cl^-] =0,0025M ; ; c) :[Cl^-] =0,05 M et d) :[Cl^-] =0,1M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation en ajustant au mieux la constante de vitesse $k_{Cl2\bullet-/met}$ en fonction des différentes concentrations

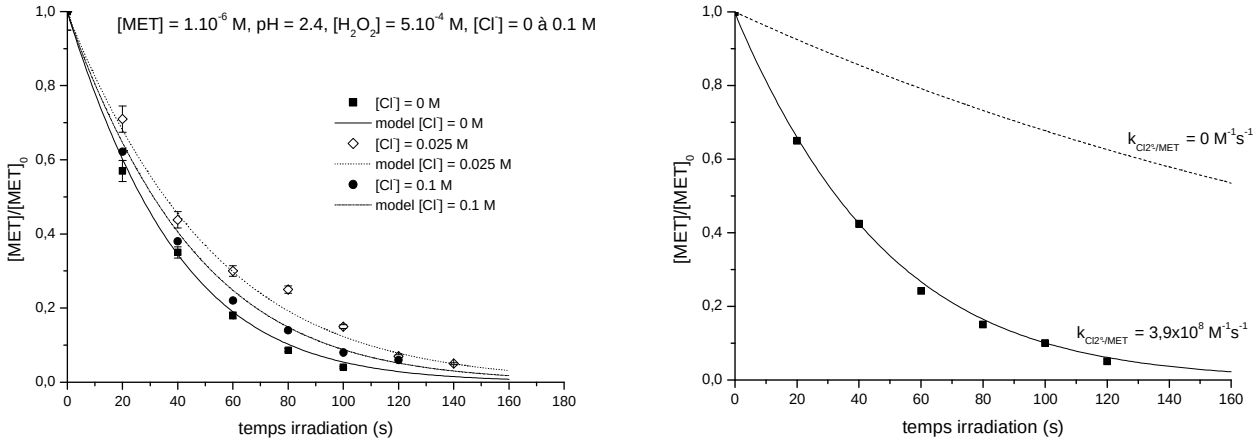


Figure 2 : (a) Disparition du métoxuron sous irradiation à 254 nm {[H_2O_2] = 5x10^{-4} M ; [métoxuron] = 1,0 x10^{-6} M ; [Cl^-] = 0 à 0,1 M ; pH = 2,4 ; 254 nm} (b) disparition du métoxuron avec [Cl^-] =0,05 M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation avec kpest/$Cl_2^{\bullet-}$ = 3,9 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ - - modélisation avec kpest/$Cl_2^{\bullet-}$ = 0 $M^{-1}s^{-1}$.

ANNEXE 3 : ETUDE DU DIURON EN PRESENCE DE Cl^-

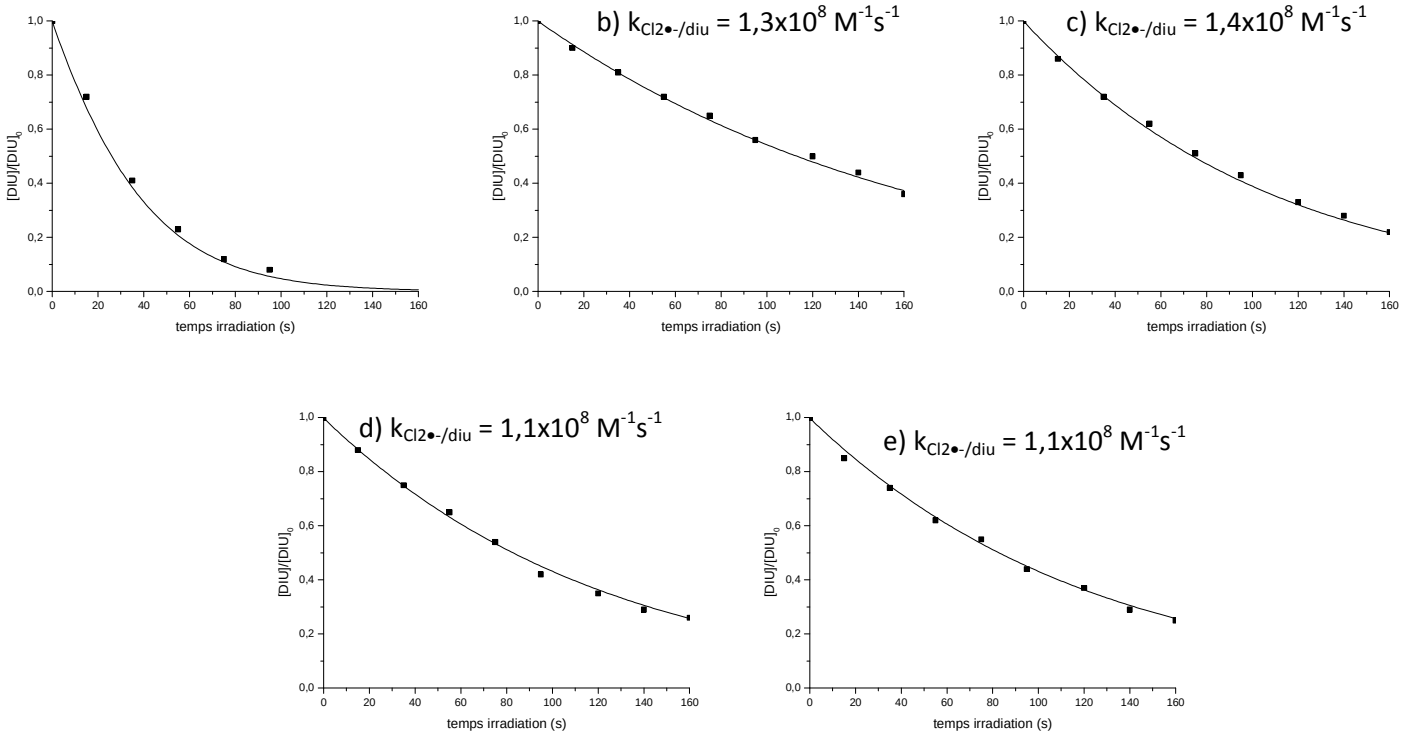


Figure 1 : cinétique de disparition du diuron sous irradiation à 254 nm d'une solution contenant {[diuron] = 1x10^{-6} M, [H_2O_2] = 5x10^{-4} M, , a) : [Cl^-] =0M , b) : [Cl^-] =0,0025M ; ; c) :[Cl^-] =0,01 M ; d) :[Cl^-] =0,05 M et e) :[Cl^-] =0,1M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation en ajustant au mieux la constante de vitesse $k_{Cl2•-/diu}$ en fonction des différentes concentrations.

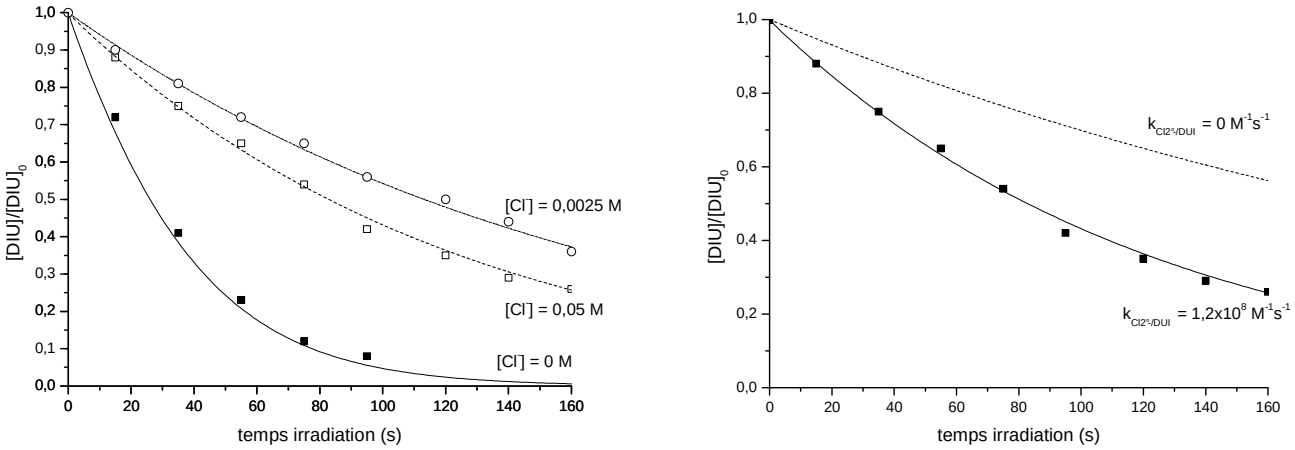


Figure 2 : (a) Disparition du diuron sous irradiation à 254 nm {[H_2O_2] = 2x10^{-3} M ; [diuron] = 1,0 x10^{-6} M ; [Cl^-] = 0 à 0,1 M ; pH = 2,4 ; 254 nm} (b) disparition du diuron avec [Cl^-] =0,05 M, pH = 2,4 M, 254 nm} ; ▪ points expérimentaux, – modélisation avec $k_{diu/Cl2•-}$ = 1,2 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ - - modélisation avec $k_{diu/Cl2•-}$ = 0 $M^{-1}s^{-1}$

Abstract

In natural water, humic substances are a source of reactive species production, in the presence of light and oxygen, such as singlet oxygen, superoxide, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide but also a plurality of inorganic radicals such as the carbonate and chlorine radicals. The reactivity of these is unknown.

This work aims to study the reactivity of carbonate and chorine radicals with pesticide of phenylurea type and identify the products of degradation.
The carbonate radical was generated by the photolysis of [Co(NH3)5CO3]+, by photosensitization from 4-carboxybenzophenone, from 1-nitronaphtalene and from duroquinone and by UV excitation of hydrogen peroxide.
The chlorine radical was generated by UV excitation of hydrogen peroxide.

The rate constants for reaction with the carbonate and chlorine radicals with the pesticides were determined after validation of competitive kinetic or kinetic modeling. These constants are included of the carbonate radical in the range 0.35-3.5x10^{7} mol^{-1} L s^{-1}, and in the range fron 1,2-3,9x10^{8} mol^{-1} L s^{-1} for the chlorine radical. The comparison between the reactivity of the carbonate and chlorine radicals with the hydroxyl radicals, shows a factor 1000 for the carbonate radical and 100 for the chorine radical for the reactivity of hydroxyl radicals.

Several degradation products were identified from the carbonate radical. These products were the hydroxylation of the aromatic ring, the products of demethylation, a derivative quionone imine for fenuron, the breaking of the bridge dissulfure for metsulfuron methyl. The comparison of the degradation products formed with carbonate and hydroxyl radicals show some common products to both processes, and others products are more specific. The products from the carbonate radical are fewer in number than those resulting from the hydroxyl radical.