

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° d'Ordre :

Série :

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**PHOTORÉACTIVITÉ DE LA MÉTAMITRONE ET
MÉCANISME DE PHOTOSENSIBILISATION PAR LE
MÉLANGE RIBOFLAVINE/SUBSTANCES HUMIQUES**

Option : Chimie Analytique et Physique

Par : **Sofia KOURAS**

Soutenue publiquement le 18 avril 2012 devant la commission d'examen :

Président :	Abdelaziz BOULKAMH	Professeur	Université Mentouri, Constantine - Algérie
Directeur de thèse :	Amina AMINE- KHODJA	Maître de Conférences Classe A	Université Mentouri, Constantine - Algérie
Examineurs :	Claire RICHARD	Directrice de Recherche	Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand- France
	Kamel BOUHIDEL	Professeur	Université Hadj Lakhdar, Batna - Algérie
	Wahiba KAABAR	Professeur	Université Mentouri, Constantine - Algérie
	Tahar BENLECHEB	Maître de Conférences Classe A	Université de Khenchela- Algérie

Ce travail est inscrit dans le cadre d'une thèse de l'Université Mentouri (Constantine – Algérie) sous la direction de Mademoiselle Amina AMINE-KHODJA, Maître de Conférences à l'Université de Constantine. Il a été réalisé au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS - Université Blaise Pascal N° 6505, Clermont-Ferrand - France), sous la direction de Madame Claire RICHARD, Directrice de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant dans son équipe et de m'avoir encadrée et consacrée du temps ainsi que pour son aide précieuse et efficace. Ses remarques et corrections avisées ont également grandement contribué à la rédaction de ce mémoire.

Je témoigne ma reconnaissance à Mademoiselle Amina AMINE-KHODJA pour l'encadrement scientifique de cette thèse. Son attention inlassable, son soutien moral et son aide ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Abdelaziz BOULKAMH, Professeur à l'Université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le remercie également pour son inestimable soutien moral, sa constante disponibilité, sa gentillesse, ses conseils bien avisés et l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée depuis mon magister.

Mes remerciements vont également à Monsieur Kamel Eddine BOUHIDEL, Professeur à l'Université Hadj Lakhdar de Batna, Monsieur Tahar BENLECHEB, Maître de Conférences à l'université de Khenchela, Madame Wahiba KAABAR, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et Madame Claire RICHARD, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Pascal De SAINTE CLAIRE, Maître de Conférences à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, pour le travail colossal de calculs *ab initio* qu'il a fait sur la métamitrone.

Je remercie Madame Alexandra TER-HALLE, Chargée de Recherche au CNRS pour l'aide qu'elle m'a apportée dans le domaine de la Résonance Magnétique Nucléaire et surtout lors de l'étude de la métamitrone.

Je tiens également à remercier Monsieur Guillaume VOYARD, Ingénieur Assistant qui s'est toujours montré disponible et serviable.

Je me dois à remercier mon amie Sabrina qui a guidé mes premiers pas au laboratoire et qui m'a beaucoup aidée et encouragée, qu'elle trouve ici l'expression de mon entière reconnaissance.

Je souhaiterais exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire pour leur gentillesse et serviabilité qui m'ont permises de réaliser ce travail dans la bonne humeur.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant mon séjour au laboratoire : Shirin, Marie, Rangsim, Ezzohra, Eliana, Wen yu, Marie-Anne, Sophie, Claire, Aurélie, Boris, Christian, Jeffrey ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à mes chers parents pour m'avoir toujours encouragée dans la voie que j'avais choisie et surtout toutes mes pensées à mon très cher mari pour sa patience, son soutien et ses encouragements.

*À Mes Très chers Parents
À Mon Frère Sofiane
À Mes Sœurs Nabila et Asma
À mon Mari Mounir
À Mon Petit Bout De Chou Ayoub*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I - Réactifs	3
I.1 - Substrats	3
I.2 - Substances Humiques	3
I.3 - Solutions tampons	4
II - Préparation des solutions	4
II.1 - Généralités	4
II.2 - Conditions expérimentales	4
III- Dispositifs d'irradiation	5
III.1- Irradiations en lumière monochromatique	5
III.1.1- A 313nm	5
III.1.2- A 365 nm	5
III.2- Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450 nm)	6
IV- Techniques d'oxygénation et de désoxygénation	7
V- Techniques d'analyse	7
V.1- Techniques chromatographiques	7
V.1.1- Chromatographie Liquide à Haute Performance	7
V.1.2- Chromatographie ionique	8
V.2 - Méthodes spectroscopiques	9
V.2.1 - Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	9
V.2.2 - Spectroscopie d'émission moléculaire	9
V.2.3 - Spectroscopie de masse (HPLC-masse)	11
VI- Actinométrie	11
VII - Spectroscopie laser nanoseconde	13
VIII - Calculs <i>ab initio</i>	15

CHAPITRE II : DEVENIR DE QUELQUES TRIAZINES DANS L'ENVIRONNEMENT

I- Devenir des s-triazines dans l'environnement	16
I.1- Étude de la photolyse directe de certains herbicides s-triaziniques	17
I.2- Facteurs affectant les processus de dégradation des triazines dans le sol	19
I.3- Étude de la dégradation photocatalytique de certains herbicides s-triaziniques en présence de TiO ₂	20
II- Devenir de quelques triazin-5(4H)-ones asymétriques autres que la métamitronne dans l'environnement	20
II.1- Photolyse de la métribuzine	20
II.2 - Cas de quelques triazin-5(4H)-ones asymétriques	23
III - La métamitronne (MT)	25
III.1- Propriétés physico-chimiques et herbicides	25
III.2- Photolyse dans l'eau et sur le sol	26
III.3- Dégradation photocatalytique dans les suspensions aqueuses de TiO ₂ ou sur TiO ₂ immobilisé	29
III.4- Dégradation photocatalytique dans les suspensions aqueuses de ZnO	30
IV- Conclusion	31

CHAPITRE III : TRANSFORMATION PHOTOCHIMIQUE DE LA METAMITRONNE

I- Introduction	33
II- Propriétés physico-chimiques et spectrales de la Métamitronne	33
III- Photolyse-éclair de la métamitronne	36
III.1- Espèces transitoires formées à la fin du pulse dans l'eau	36
III.2- Espèces transitoires formées à la fin du pulse dans l'acétonitrile	38
III.3- Effet de l'oxygène	38
III.4- Mesure de $\epsilon \times \Phi$	39
IV- Irradiation continue	40
IV.1- Etude analytique	41
IV.2- Formation des ions nitrite	42
IV.3- Rendement quantique de photolyse de MT	42
IV.4- Rendement quantique de production de l'oxygène singulet	44

IV.5- Modélisation des profils cinétiques de T ₁ et T' ₁	46
V- Calculs <i>ab initio</i> , Identification des transitoires et Mécanisme réactionnel	47
V.1- Calculs sur la structure à l'état fondamental	47
V.2- Calculs sur la structure des états excités	49
V.2.1- Niveaux d'énergie et forces de l'oscillateur	49
V.2.2- Etats excités et transfert de charge	50
V.2.3- Transfert intramoléculaire de H à la surface du triplet	51
V.2.4- Influence de l'eau sur la formation de T' ₁ par énolisation de T ₁	52
V.3- Attribution des transitoires observés T ₁ et T' ₁	56
V.4- Implication de T' ₁ dans la déamination	57
V.5- Origine de la différence de photoréactivité entre MT et MB	58
V.6- Mécanisme de déamination de T' ₁	59
V.7 - Autres réactions	61
VI- Conclusion	62

CHAPITRE IV : EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE ET DE LA RIBOFLAVINE SUR LA TRANSFORMATION PHOTOINDUITE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES

I- Introduction	63
II- Riboflavine (Ri)	63
III- Substances Humiques	64
III.1- Définition et Caractérisation de la Matière Organique Naturelle (MON)	65
III.2- Réactivité photochimiques des Matières Organiques Naturelles	65
III.2.1- Processus photochimiques majeurs de la MODC	65
III.2.2 - Etats excités triplets de la MODC : ³ MODC*	67
III.2.3 - Oxygène singulet : ¹ O ₂	68
III.2.4 - Autres espèces réactives	69
IV- Effet inhibiteur de la matière organique dissoute (MOD) sur l'oxydation induite par le triplet des contaminants aquatiques	70
IV.1- Inhibition induite de l'oxydation par la MOD	71
IV.2- Réduction des intermédiaires d'oxydation des contaminants par la matière organique dissoute (MOD)	73

IV.3- Intérêt pour la photochimie aquatique	74
V- Mécanisme de l'action photosensibilisatrice d'un mélange acide humique-riboflavine sur la dégradation des contaminants dans l'eau	74
VII- Conclusion	78

**CHAPITRE V : MECANISME DE PHOTOTRANSFORMATION D'UN DERIVE
PHENOLIQUE EN PRESENCE DE DEUX COMPOSES NATURELS : LA
RIBOFLAVINE ET LES SUBSTANCES HUMIQUES**

I - Introduction	80
II - Propriétés physico-chimiques et spectrales de la riboflavine	81
III- Phototransformation de TMP photosensibilisée par Ri	83
III.1- Interaction Ri – TMP	83
III.2- Photolyse éclair dans le domaine de la nanoseconde	86
III.2.1- Photolyse éclair de Ri : formation du triplet et effet de O ₂	86
III.2.2- Photolyse éclair de TMP en milieu neutre aéré et en présence de Ri	89
III. 3 - Irradiation en lumière continue monochromatique	91
III.3-1- Etude cinétique de la réaction de phototransformation de TMP en présence de Ri, effet de l'oxygène et de la concentration de TMP	91
III.3-2- Etude analytique	95
III.3-3- Influence de quelques paramètres sur la réaction photo-assistée par la riboflavine, Irradiation en lumière polychromatique	97
III.4- Schéma réactionnel	99
IV- Influence des substances humiques (SH) sur la phototransformation de TMP photosensibilisée ou non par Ri	101
IV.1- Influence des acides humiques Elliott (AH) _{Elliott} sur la cinétique de photodégradation de TMP en absence de Ri	101
IV.2- Influence de quelques substances humiques (SH) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri	101
IV.2.1- Influence des acides humiques Elliott (AH) _{Elliott} sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri	102
IV.2.2- Influence des acides humiques Waskish (AH) _{Waskish} sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri	106

IV.2.3- Influence des acides fulviques Elliott (AF_{Elliott}) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri	107
V- Mécanisme	110
VI - Conclusion	116
CONCLUSION GENERALE	118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
RESUME	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'usage de pesticides dans le monde a augmenté de façon spectaculaire au cours de ces deux dernières décennies. En raison d'une utilisation excessive, associée à une décomposition relativement lente, les résidus de nombreux pesticides et de leurs produits de dégradation ont été détectés dans tous les compartiments terrestres et aquatiques (**Borio et al., 1998 ; Korte et al., 1997**). Ceci a engendré des préoccupations écologiques croissantes, liées à la toxicité des pesticides, à leur stabilité et à la pollution du sol, de l'eau et de l'air. Comprendre le comportement des pesticides et leur devenir dans l'environnement est donc essentiel pour évaluer le risque qu'ils font courir à la faune, la flore et les êtres humains.

Les herbicides triaziniques figurent parmi les pesticides les plus couramment utilisés dans le monde. La métamitronne, un composé représentatif de cette famille et qui a fait l'objet de cette étude, a été trouvée dans de nombreux compartiments de l'environnement, contaminant sol et réserves d'eau (**Dean et al., 1996 ; Mansour et al., 1997**), en contrevenant parfois à la directive CEE sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Celle-ci fixe une concentration maximale admissible (CMA) de 0,1 µg/L par pesticide.

Pour évaluer convenablement le devenir des pesticides dans l'environnement, l'influence des deux facteurs abiotique et biotique doit être prise en compte. Parmi les facteurs abiotiques pouvant affecter le comportement des pesticides, les réactions photochimiques jouent un rôle prépondérant dans la conversion et la dégradation des pesticides, en particulier dans les couches superficielles des eaux de surface. Ainsi, il a été établi que les triazines sont sensibles aux processus de dégradation photochimique (**Mansour, 1993; Mansour et Feicht; 1994**). La photodégradation des herbicides triaziniques sous lumière solaire simulée se produit cependant très lentement. De nombreux rapports décrivant leur photolyse ont été publiés. La déchloration, la déalkylation et l'oxydation de la chaîne alkyle ont été observées dans ces études (**Mansour et al., 1997; Larson et al., 1991; Arantegui et al., 1995; Sanlaville et al., 1996; Torrents et al., 1997**). Le travail présenté ici est orienté vers la compréhension de la déamination de la métamitronne lors de sa photolyse dans l'eau.

Deux types de phototransformation peuvent affecter les polluants organiques dans l'environnement : (i) la phototransformation directe, ou photolyse, qui fait suite à l'absorption de radiations solaires par le composé organique lui-même, et (ii) la transformation photoinduite ou photosensibilisée, lorsque la réaction est initiée par des composés chromophores présents dans l'environnement. Dans ce dernier cas, les chromophores, par excitation lumineuse, produisent des entités réactives susceptibles de réagir avec les polluants et de les dégrader.

Les substances humiques sont des chromophores abondamment présents dans les compartiments sol et eau de l'environnement. Ces composés sont formés au cours d'un processus naturel, de nature essentiellement microbiologique, qui transforme une partie du carbone végétal ou animal en composés plus stables que les formes initiales. L'humification est donc une forme de "stockage" du carbone organique dans les sols. Les acides humiques et fulviques constituent une grande partie du carbone organique dissous dans les eaux de surface (30 à 50 %) ou présent dans les sols (60 à 90 %).

Dans la seconde partie de ce travail, notre objectif a été d'évaluer et de comprendre l'effet des substances humiques en présence de la riboflavine, un composé naturel qui absorbe une partie importante des radiations solaires, sur la phototransformation d'un polluant organique. Une étude fondamentale, basée sur l'utilisation d'une molécule sonde adaptée à la caractérisation des espèces réactives impliquées, a été entreprise afin que puisse être démontrée l'implication réelle des états excités triplets de la riboflavine dans la réaction de phototransformation du triméthylphénol en présence des substances humiques.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le chapitre **I** décrit les techniques analytiques mises en œuvre pour réaliser ce travail.

Le chapitre **II** est consacré à une synthèse bibliographique qui résume la littérature sur le devenir dans l'environnement des triazines et plus particulièrement de la métamitronne.

Dans le chapitre **III**, sont présentés les résultats obtenus sur la réaction de photodéamination de la métamitronne ainsi que les calculs *ab initio* permettant de comprendre le mécanisme de cette réaction.

Le chapitre **IV** est une synthèse bibliographique qui présente l'état actuel des connaissances sur les propriétés photosensibilisatrices des substances humiques et de la riboflavine, ainsi que l'impact de leur mélange sur les polluants organiques dans l'environnement.

Le chapitre **V** regroupe l'ensemble des résultats et des données concernant la phototransformation du triméthylphénol photosensibilisée par la riboflavine en présence de substances humiques. Un nombre important de substances humiques a été étudié et les résultats sont regroupés sous formes de corrélations entre le rapport des vitesses expérimentales de phototransformation à celles corrigées de l'effet écran des substances humiques et l'aromaticité des substances humiques testées ainsi que leur rapport C/H. Ce chapitre rapporte aussi les résultats d'une étude cinétique détaillée des réactions et la modélisation des données expérimentales sur la base d'un mécanisme réactionnel complet.

CHAPITRE I

Techniques Expérimentales

I - Réactifs

I.1 - Substrats

Métamitron	Riedel-de Haën	99,9 %
Riboflavine	Sigma-Aldrich	
2,4,6-Triméthylphénol	Fluka	99,9 %

L'Alcool furfurylique est fourni par Aldrich (99 %). Le substrat contient du furfural comme impureté. La concentration du furfural a été évaluée par la mesure de l'absorbance d'une solution d'alcool furfurylique à 278 nm (ϵ_{278} du furfural dans un mélange méthanol : eau à 17:83 est égal à $15500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'alcool furfurylique fraîchement acheté contient 0,6 % de furfural. Afin d'éviter l'oxydation de l'alcool furfurylique, la solution a toujours été stockée dans le réfrigérateur à 4°C.

I.2 - Substances Humiques

Différentes substances humiques et matières organiques naturelles ont été utilisées dans cette étude. Elles proviennent de sols, de tourbes et de rivières. Elles ont été achetées auprès de la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS, www.ihss.gatech.edu).

Tableau I. 1 : Substances humiques et matières organiques naturelles utilisées dans cette étude

	HA	FA	MON
Extraites de sols	Elliott	Elliott	
	Léonardite		
Extraites de Tourbes	Pahoee		
	Waskish		
Extraites de Rivières			Suwannee River (SR)

I.3 - Solutions tampons

Hydrogénophosphate de sodium	Prolabo	99,5 %
Dihydrogénophosphate de potassium	Prolabo	99,5 %

II - Préparation des solutions

II.1 - Généralités

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure obtenue grâce à un appareil Milli-Q et contrôlée par sa résistivité qui doit être supérieure ou égale à 18 M Ω .cm. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre JENWAY équipé d'une électrode combinée Ag/AgCl (ORION). La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Les valeurs de pH ont été ajustées par l'ajout de tampons phosphates (10^{-3} M). Les solutions de substrats ou de substances humiques préparées à l'avance ont été stockées dans le réfrigérateur à +4°C, à l'abri de la lumière. Tous les mélanges substrats-substances humiques ont été préparés juste avant les irradiations ou les analyses.

II.2 - Conditions expérimentales

Les solutions stock de substances humiques à des concentrations de 40 mg.L⁻¹ ont été préparées de la manière suivante : 2 mg de substances humiques sont solubilisés dans 50 ml d'eau Milli-Q tamponnée à pH 6,5 avec des tampons phosphatés (10^{-3} M). Les solutions sont agitées magnétiquement jusqu'à dissolution complète de la substance humique.

Pour la préparation des mélanges substances humiques/sensibilisateur/molécule sonde ou polluant, nous avons précédé de façon à obtenir les concentrations finales suivantes :

- solutions de substances humiques dans une gamme de concentration de 1 mg.L⁻¹ à 20 mg.L⁻¹;
- riboflavine à $5,4 \times 10^{-6}$ M ;
- 2,4,6-triméthylphénol et alcool furfurylique à concentrations égales à 10^{-4} M ;
- métamitron à $1,6 \times 10^{-5}$ M.

III- Dispositifs d'irradiation

III.1- Irradiations en lumière monochromatique

III.1.1- A 313nm

Les irradiations à 313 nm ont été réalisées à l'aide d'une lampe à arc à vapeur de mercure haute pression et d'un monochromateur *Schoffel*. Ce dispositif a été principalement utilisé pour le calcul des rendements quantiques de disparition de la métamitron.

III.1.2- A 365 nm

Les irradiations en lumière monochromatique à 365 nm ont été effectuées au moyen d'une lampe à arc au xénon 1600 W, équipée d'un monochromateur *Schoeffel*. La solution à irradier a été placée dans une cellule carrée en quartz de trajet optique égal à 1 cm dont l'axe est orienté parallèlement à la direction du faisceau (figure I.1).

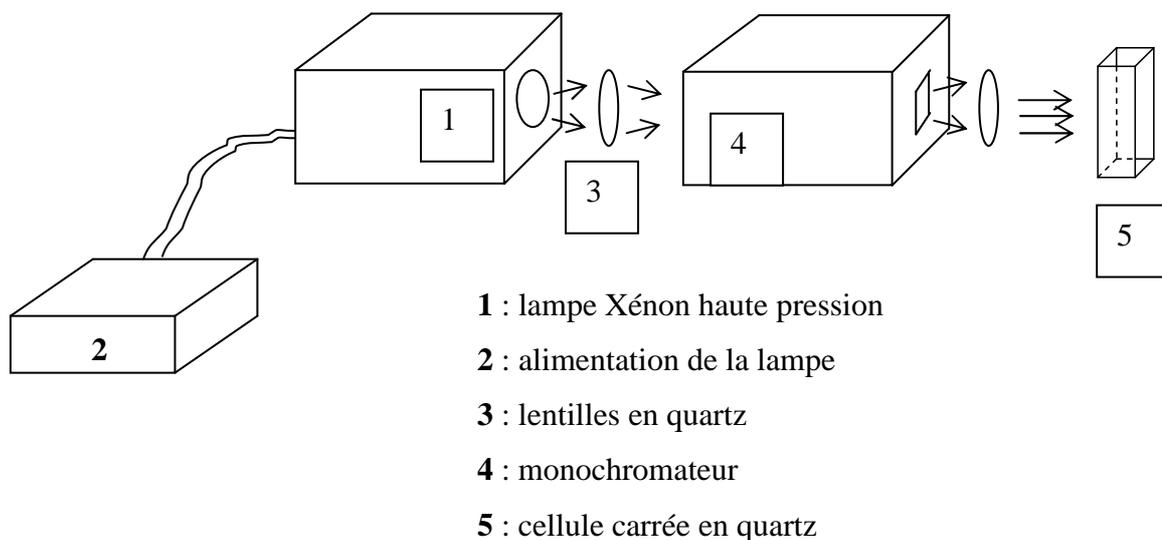


Figure I.1 : Irradiation en lumière monochromatique

Un second dispositif a également été utilisé pour les irradiations en lumière monochromatique à 365 nm contenant une lampe à arc à vapeur de mercure haute pression 200 W équipée d'un monochromateur Jobin-Yvon.

III.2- Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450 nm)

Les irradiations polychromatiques ont été réalisées dans une enceinte équipée de six tubes fluorescents de type *Philips TLAD 15W/05* (Eindhoven, The Netherland), présentant une large bande d'émission lumineuse (300-450 nm) dont le maximum se situe à 365 nm avec une largeur de bande de 50 nm à mi-hauteur (voir Figure I.2).

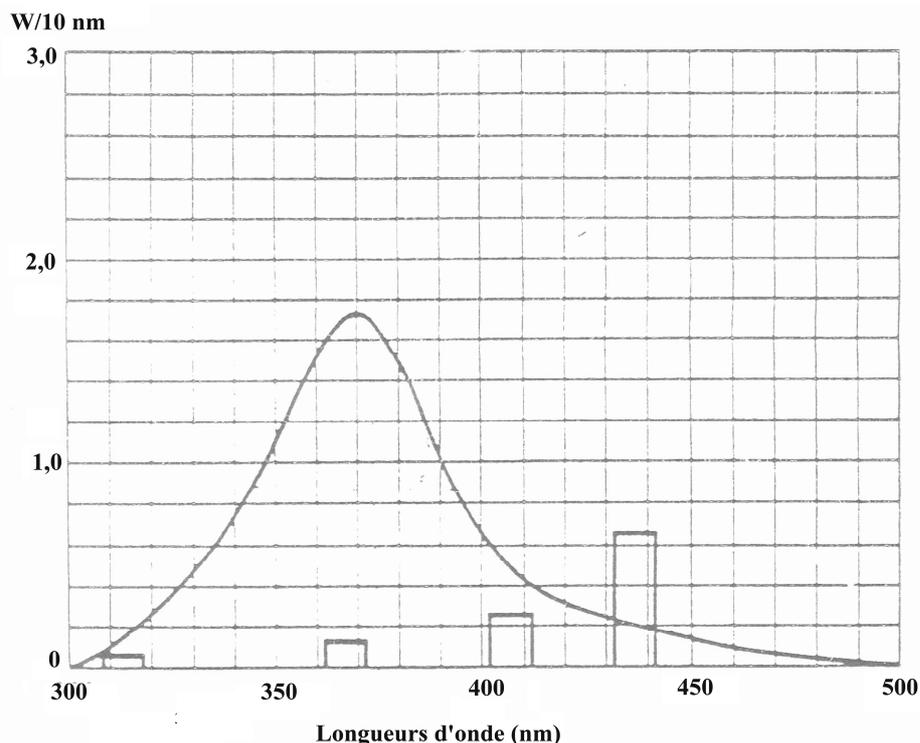


Figure I.2 : Spectre d'émission d'un tube fluorescent de type Philips TLAD 15W/05

Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueur d'onde (295 - 450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex dont le seuil de coupure est de 300 nm, de forme cylindrique ayant un diamètre interne de 14 mm et une hauteur égale à 15 cm. Le dispositif est équipé d'un ventilateur afin d'éviter l'échauffement des solutions pendant les irradiations. La figure I.3 représente une photo du dispositif d'irradiation polychromatique utilisé.



Figure I. 3 : Dispositif d'irradiation polychromatique (300 - 450 nm)

IV- Techniques d'oxygénation et de désoxygénation

D'après **Murov (1973)** la concentration d'oxygène en solution aqueuse est estimée à $2,6 \cdot 10^{-4}$ M. Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans les phototransformations des composés étudiés, les solutions ont été suroxygénées ou désoxygénées par barbotage d'oxygène ou d'azote et parfois d'argon respectivement, avant et pendant les irradiations. L'argon possède l'avantage par rapport à l'azote d'avoir une densité plus grande que celle de l'air et donc limiter la diffusion de l'oxygène. Un flux continu d'oxygène ou d'azote a également été utilisé pour oxygéner ou désoxygéner respectivement les solutions durant les expériences de spectroscopie résolue dans le temps.

V- Techniques d'analyse

V.1- Techniques chromatographiques

V.1.1- Chromatographie Liquide à Haute Performance

La disparition des substrats et la formation des photoproduits ont été suivies par chromatographie liquide haute performance sur chromatographe **WATERS**® équipé de :

- Deux pompes type 510,

- Deux détecteurs d'absorption UV-visible : le premier à barrette de diode WATERS ® 996 et le second monochromatique type WATERS ® 2487
- Un passeur d'échantillon type 717

L'ensemble était piloté par un ordinateur muni d'un logiciel *Empower*.

Deux colonnes étaient utilisées, la première était de type phase inverse, greffée C₁₈ (*Nucleodur® 100-5 EC*, granulométrie 5 µm) de 250 mm de longueur et 4 mm de diamètre intérieur, la deuxième était de type phase inverse, greffée C₈ (*Eclipse XDB*, granulométrie 5 µm) de 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur. Pour l'analyse des solutions contenant des substances humiques, une précolonne a été placée en tête de colonne afin de protéger cette dernière de l'encrassement.

L'éluant utilisé pour les analyses variait en fonction de la nature des produits à séparer. Nous avons utilisé des mélanges eau/méthanol ou eau/acétonitrile dont les pourcentages sont ajustés afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics (tableau I.2). Le débit était fixé à 1 mL.min⁻¹. Dans certains cas, de l'acide formique (3‰) a été ajouté à l'eau pour éviter l'ionisation des composés de faible pKa.

Tableau I.2 : Pourcentages des éluants utilisés en HPLC/UV

Substrat	Eluant	Pourcentages	UV λ _{détection} / nm
Alcool furfurylique	méthanol/eau	20/80	215
2,4,6 triméthylphénol	méthanol/eau	60/40	277
Métamitronne	acétonitrile/eau	20/80	306

V.1.2- Chromatographie ionique

L'analyse des ions nitrite et nitrate a été réalisée par chromatographie ionique avec l'aimable assistance du Laboratoire de Météorologie Physique de l'Université Blaise Pascal. Le chromatographe utilisé était un DIONEX 320 doté d'une colonne AS11 pour la détermination des anions. Il consistait en un module de commande DX320 IC25, un passeur d'échantillons As40, un détecteur de conductivité IC25A, un thermostat LC25 et un générateur d'éluant EG40. Le dispositif était dirigé par un ordinateur muni du logiciel "chroméléon". L'incertitude sur les valeurs était généralement inférieure à 5 %.

V.2 - Méthodes spectroscopiques

V.2.1 - Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Varian Cary 3*, informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures des absorbances ont été effectuées dans des cellules en quartz de trajet optique égal à 1 cm.

V.2.2 - Spectroscopie d'émission moléculaire

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Perkin Elmer LS-55 dont le schéma de principe est présenté sur la Figure I.4.

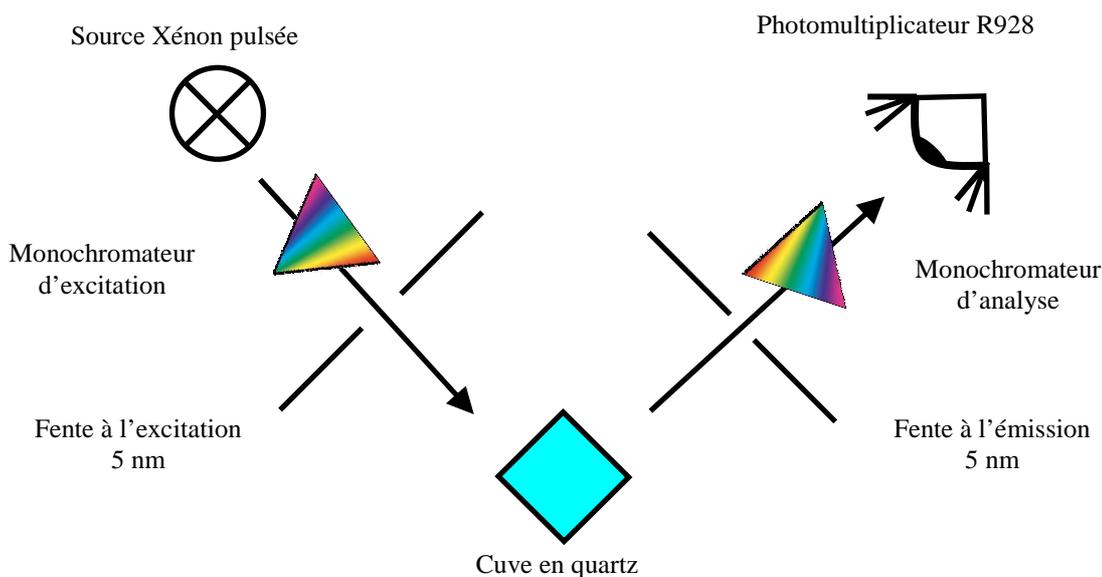


Figure I.4 : Principe de fonctionnement du spectrofluorimètre

Les différentes composantes optiques qui constituaient le spectrofluorimètre étaient :

- la source était une lampe à Xénon pulsée émettant un rayonnement dans l'UV et dans le visible, entre 200 et 800 nm ;
- le monochromateur à l'excitation était composé d'un jeu de miroirs, de fentes d'entrée et de sortie réglées à 5 nm de bande passante et d'un réseau. Il permettait d'obtenir une lumière excitatrice à la longueur d'onde voulue. Les longueurs d'onde d'excitation utilisées allaient de 300 nm à 550 nm;

- Les solutions ont été placées dans une cuve en quartz de 1cm de trajet optique. L'émission moléculaire était observée à 90° par rapport à la lumière incidente afin de minimiser la mesure de la lumière excitatrice incidente par rapport à celle émise par la solution étudiée ;

- Le monochromateur d'analyse était composé d'un jeu de miroirs, de fentes d'entrée et de sortie réglées à 5 nm de bande passante et d'un réseau. Il permettait l'étude de l'émission moléculaire des solutions étudiées. Un filtre passe-haut fourni avec le spectrofluorimètre coupant les longueurs d'onde inférieures à 290 nm devait être utilisé pour observer correctement l'émission sans être gêné par les premiers et seconds ordres des raies Rayleigh et Raman. Les émissions observées allaient de 300 à 700 nm avec une vitesse de balayage de $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$;

- Le photomultiplicateur R928 permettait de convertir l'énergie lumineuse captée en signal électrique amplifié pour une meilleure détection. Les signaux produits étaient enregistrés par ordinateur à l'aide du logiciel FL Winlab[®] fourni avec le spectrofluorimètre ;

Lorsque les solutions étudiées présentaient une émission moléculaire trop importante, l'utilisation d'un filtre neutre MTO 7080 à l'excitation était nécessaire. Comme indiqué sur la Figure I. 5, le filtre ne laissait passer que 46 % de la lumière incidente entre 250 nm et 600 nm soit une diminution de l'intensité incidente d'un facteur de 2,18.

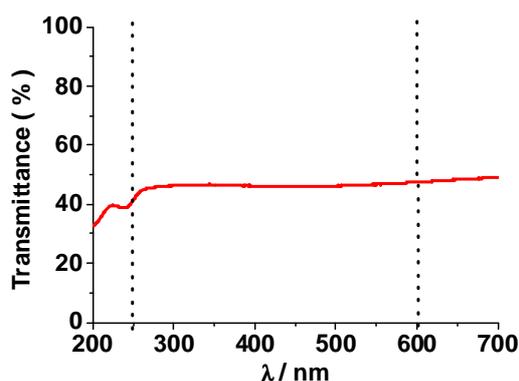


Figure I. 5 : Spectre de transmission du filtre MTO 7080

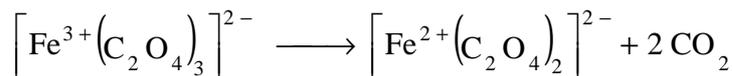
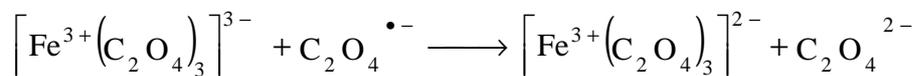
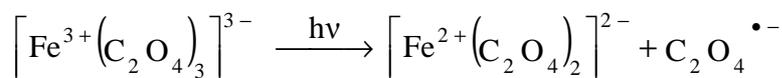
V.2.3 - Spectroscopie de masse (HPLC-masse)

Les analyses LC-ESI-MS ont été réalisées en utilisant un système Hewlett-Packard HP1100-MSD travaillant sous une pression d'ionisation atmosphérique positive et équipé d'une colonne Varian Omnispher C18 100 mm×3,5 mm (3 mm).

VI- Actinométrie

Pour mesurer les flux de la lumière reçus par les réacteurs photochimiques, nous avons utilisé un actinomètre chimique : le ferrioxalate de potassium.

Cette méthode est basée sur la phototransformation en milieu acide du ferrioxalate de potassium $K_3Fe(C_2O_4)_3$ (**Calvert et Pitts, 1996**). Quand des solutions de ferrioxalate de potassium dans l'acide sulfurique sont irradiées dans la région 250-577 nm, il y a simultanément réduction du fer ferrique en fer ferreux et oxydation de l'ion oxalate en CO_2 (**Rabeck, 1982**).



Les ions ferreux sont facilement dosables par formation d'un complexe rouge avec l'*ortho*-phénanthroline dont le coefficient d'absorption molaire est égal à $11180 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 510 nm (**Calvert et Pitts, 1996**).

Le ferrioxalate de potassium est un composé très sensible à la lumière. Il convient à la mesure de faibles nombres de photons absorbés : de 10^{14} à 10^{15} photons. cm^{-3} . Nous avons donc utilisé cet actinomètre pour la mesure des flux photoniques dans les expériences conduites en lumière monochromatique (**Tratnyek et Hoigné, 1994**). La concentration de ferrioxalate de potassium était de $6\cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour les irradiations entre 320 et 425 nm.

L'actinomètre a un rendement quantique apparent supérieur à 1 car il se produit une réaction thermique secondaire de transformation du ferrioxalate.

La procédure de dosage est la suivante : une cellule en quartz de 1 cm de trajet optique est remplie par une solution de ferrioxalate de potassium puis irradiée pendant un temps t . Un volume V_1 de 2 mL de la solution irradiée est transféré dans une fiole de 5 mL, suivi de 1 mL de tampon acétate et 0,5 mL de 1,1-phénanthroline à 0,1 %. Le volume est complété avec de l'eau à V_2 égal à 5 mL. Un blanc est préparé de la même manière mais en remplaçant la solution irradiée de ferrioxalate par 2 mL de solution non irradiée. Les solutions ainsi préparées sont bien agitées et laissées à l'obscurité pendant 1 heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm.

L'intensité de la lumière incidente I_0 est déterminée par la relation suivante :

$$I_0 = \frac{6,023 \times 10^{20} \times V_2 \times A_{510}}{V_1 \times \ell_{510} \times \epsilon_{510} \times t \times \Phi_{\text{Fe(II)}} \times (1 - 10^{-A})} \text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$$

avec : (ϵ_{510}) est le coefficient d'absorption molaire à 510 nm, égal à $11180 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$) est le rendement quantique de formation de Fe^{2+} connu avec précision entre 254 nm et 577 nm, (A) est la densité optique de la solution de ferrioxalate à la longueur d'irradiation (entre 254 et 400 nm, l'absorption est quasi-totale c'est-à-dire $(1 - 10^{-A}) \approx 1$) et (ℓ_{510}) est le trajet optique à 510 nm

Calcul du rendement quantique

Le rendement quantique de disparition Φ_{disp} d'un composé est défini par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{disp}} = \frac{\text{nombre de molécules transformées pendant un temps } t}{\text{nombre de photons absorbés dans le même temps } t}$$

Dans la mesure du possible, le calcul est effectué en lumière monochromatique et en faisceau parallèle. Le rendement quantique de disparition d'un composé est calculé à partir de la relation suivante :

$$\Phi_{\text{disp}} = \frac{\Delta C \times N \times 10^{-3} \times V}{\Delta t \times I_a}$$

Dans laquelle : (ΔC) est la variation de la concentration du substrat pour un temps d'irradiation Δt , exprimée en (mole.L^{-1}) et déterminée par HPLC, (N) est le nombre d'Avogadro, (Δt) est le temps d'irradiation en (secondes), (V) le volume de la solution irradiée en (mL) et (I_a) est le flux photonique absorbé par la solution exprimé en ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), il est donné par l'équation suivante :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-A})$$

avec : (I_0) est le flux de photons incidents en ($\text{photons.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), déterminé au préalable par actinométrie chimique, (A) est la densité optique de la solution à la longueur d'onde d'irradiation, pour un trajet optique de 1 cm.

VII - Spectroscopie laser nanoseconde

Cette technique permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie, de l'ordre de la nano à la microseconde, produites par irradiation du composé étudié. Ce transitoire peut être un radical, un ion radical, une molécule à l'état excité, un électron hydraté ou autre espèce.

Le principe de cette technique consiste à perturber le système étudié par excitation laser pulsée, qui doit être brève et intense. Brève, pour avoir accès à un domaine d'analyse court et intense pour atteindre une concentration suffisante d'espèces transitoires, puis on suit l'évolution du système vers un retour à l'état initial ou vers un nouvel état d'équilibre. Ceci nous permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques dans l'échelle de temps de la réaction élémentaire.

La solution contenant les réactifs est introduite dans une cellule (cuve en quartz, de section carrée, de 1 cm de côté) et irradiée par une excitation laser pulsée. L'énergie de l'impulsion est mesurée par un joulemètre. L'absorbance des transitions est mesurée par absorption UV-Visible. La lumière d'analyse traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation afin d'éviter toute perturbation par ce dernier. Le monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde d'analyse et le photomultiplicateur (type R958) permet de mesurer l'intensité lumineuse transmise par la solution avant et après le flash. Pour chaque longueur d'onde, les variations de l'absorbance au cours du temps sont enregistrées sur un oscilloscope. Le signal numérisé est transmis à un système informatique incorporé permettant ainsi de traiter les données.

Un module permet de gérer l'ouverture/fermeture des trappes permettant l'excitation par le laser et la lecture de l'absorption (voir Figure I.6).

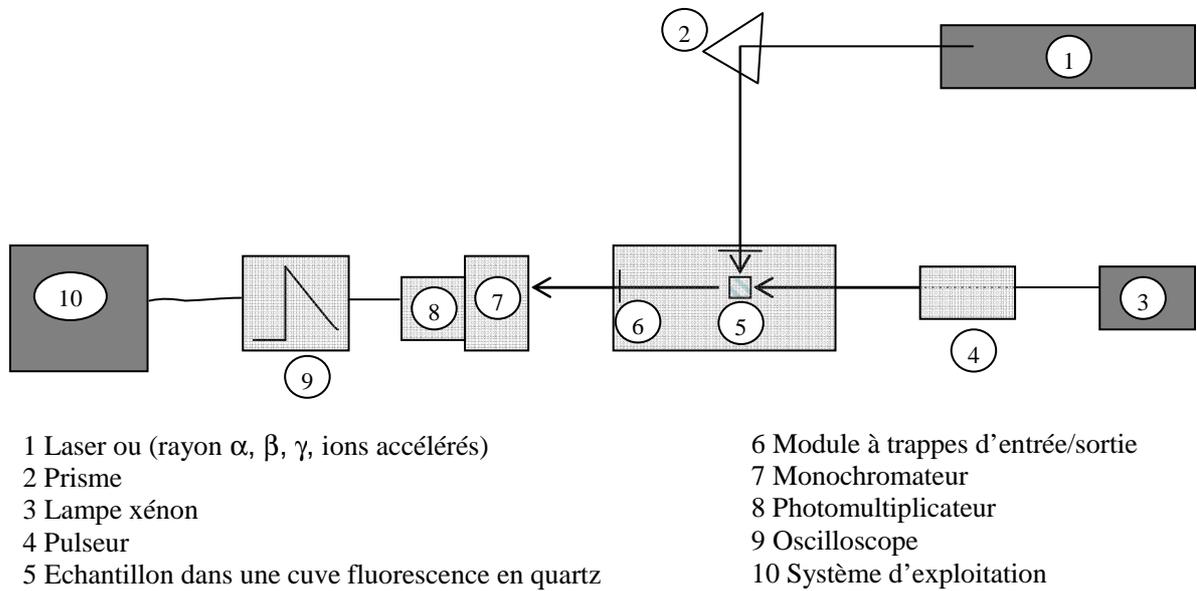


Figure I. 6 : Schéma de principe de l'appareillage de cinétique rapide

Préalablement à toute analyse, les valeurs S_0 correspondant à 0% transmission (absorbance toutes trappes fermées), et S_{100} correspondant à 100% transmission (absorbance de l'échantillon sans excitation laser) sont enregistrées. Les variations de la transmission optique peuvent être ainsi converties en variation de l'absorbance ΔA_t à un instant t donné par : $\Delta A_t = \log[(S_{100} - S_0)/(S_t - S_0)]$ où S_t représente la valeur du signal à un instant t après excitation.

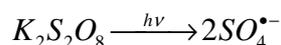
Si l'absorbance est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps nous renseignent sur les variations de la concentration de cette espèce. Elles permettent en effet d'en définir les propriétés cinétiques. En modifiant la longueur d'onde, et en répétant l'expérience, on peut déterminer, point par point, le spectre d'absorption de l'espèce transitoire considérée, ce qui permet d'en définir les propriétés spectroscopiques. Si l'absorption est due à plusieurs espèces, il faut rechercher sur l'ensemble du domaine spectral accessible des zones où l'absorption d'une espèce particulière est prépondérante. Ceci permet d'en déterminer les propriétés cinétiques comme la vitesse de formation ou de disparition.

Lorsque l'absorption est due à plusieurs espèces, il est nécessaire de rechercher une zone de longueur d'onde ou une période de temps dans laquelle une des espèces est

prépondérante. Cela peut permettre de déduire les autres par différence. Il est parfois possible de mettre en évidence des filiations entre les espèces. Ainsi lorsque l'on observe une formation, on peut à partir des cinétiques trouver le transitoire parent, la même constante de vitesse régissant la disparition de l'un et la formation de l'autre.

Des mesures quantitatives permettant de déterminer les produits $\varepsilon_{\lambda} \times \Phi$, où ε_{λ} est le coefficient d'absorption molaire du transitoire à la longueur d'onde λ , et Φ , son rendement quantique de formation. Nous avons procédé par actinométrie chimique en photolysant un actinomètre pour lequel on connaît $\varepsilon_{\lambda} \times \Phi$. La solution d'actinomètre doit présenter à la longueur d'onde d'irradiation la même absorbance que la solution du composé à étudier. On mesure l'absorbance du transitoire référence à différentes valeurs de P, énergie de l'impulsion laser. Celle-ci doit augmenter linéairement avec P et la pente est liée au produit $\varepsilon \times \Phi$ par une constante α : $\text{pente} = A/P = \alpha \varepsilon \times \Phi$. Le coefficient α ainsi déterminé va permettre de mesurer $\varepsilon \times \Phi$ pour le composé étudié à partir de la pente de la droite A/P.

Pour les irradiations à 266 nm, nous avons pris comme actinomètre le peroxydisulfate de potassium qui produit sous irradiation le radical $SO_4^{\bullet-}$:



Ce radical peut être suivi à 450 nm. Son produit $\varepsilon \times \Phi$ est égal à $1880 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Grabner, communication personnelle**).

VIII - Calculs *ab initio*

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la Densité (DFT) ont été effectués avec les séries de Gaussian 03 des programmes pour caractériser les structures des espèces T_1 et T'_1 (état excité triplet). La corrélation d'échange fonctionnel B3LYP et l'ensemble de base 6-31G (d) ont été utilisés pour les optimisations de la géométrie, alors que les énergies du point unique ont été obtenues au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Les hamiltoniens non polarisés ont été utilisés pour ouvrir les cycles des espèces. En outre, les énergies du point unique de l'état excité ont été calculées à partir des calculs DFT dépendants du temps (TD-DFT) et l'ensemble de base 6-311 ++ G (d, p) sur les structures optimisées de l'état fondamental.

CHAPITRE II

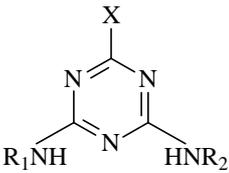
Devenir de quelques triazines dans l'environnement

Ce chapitre est consacré au devenir des triazines et plus particulièrement la métamitronne dans l'environnement. Il est essentiel de connaître le devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement car il arrive parfois que les produits de dégradation soient plus toxiques que le composé-parent et que leur présence dans l'environnement présente un risque important. Après leur pulvérisation sur les cultures, les pesticides peuvent subir des phénomènes de transfert et de transformation. A la surface des végétaux, ils sont susceptibles de se photolyser ou de s'hydrolyser ; dans le sol, ils seront soumis à la biodégradation ou à l'hydrolyse. Enfin dans les eaux de surface, la biodégradation, l'hydrolyse et la photolyse sont possibles. Nous résumons ci-après les données de la littérature sur les triazines.

I- Devenir des s-triazines dans l'environnement

Les triazines comptent parmi les herbicides les plus répandus (**Sanders, 1981 ; Berg, 1985**). Elles sont utilisées comme herbicides de pré-émergence sélective, généralement appliqués en solutions aqueuses directement sur le sol et dans de nombreux cas avec les engrais de printemps. Les triazines s'hydrolysent assez rapidement dans des conditions acides ou basiques, mais elles sont plus stables à pH neutre. Dans les sols, leur principale voie de dissipation est la dégradation microbienne. Cependant, le rôle de la photodégradation est toujours important. Le tableau II.1 présente la structure de l'atrazine et de quelques autres dérivés s-triaziniques.

Tableau II 1. Structure de l'atrazine et de quelques autres dérivés s-triaziniques

			
	X	R ₁	R ₂
Atrazine	Cl	-C ₂ H ₅	-iso-C ₃ H ₇
Cyanazine	Cl	-C ₂ H ₅	-iso-C ₃ H ₇ (CN)
Propazine	Cl	-iso-C ₃ H ₇	-iso-C ₃ H ₇
Simazine	Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
Terbuthylazine	Cl	-C ₂ H ₅	-t-C ₄ H ₉
Irgarol	SCH ₃	-ter-C ₄ H ₉	-cyclopropyl
Prometryne	SCH ₃	-iso-C ₃ H ₇	-iso-C ₃ H ₇

Peu de données ont été publiées sur l'impact environnemental des produits de dégradation des pesticides dans le sol et les eaux souterraines. Il est rapporté que certains produits de dégradation des triazines, en particulier les produits de N-déalkylation, peuvent être phytotoxiques et plus mobiles que leurs composés parents (**Donati et Funari ; 1993**). Dans certains cas, ils ont été retrouvés à des concentrations plus élevées que celles de leurs parents. Leur impact sur la qualité des eaux souterraines reste cependant inconnu car peu d'informations sur les niveaux de leurs concentrations dans l'environnement et sur les paramètres chimiodynamiques sont disponibles. La principale conclusion qui ressort de ces études est que de nombreux produits de dégradation des triazines peuvent détériorer de manière importante la qualité des eaux souterraines et qu'il est nécessaire de promouvoir et d'étendre davantage les études à ce sujet (**Donati et Funari ; 1993**).

I.1- Étude de la photolyse directe de certains herbicides s-triaziniques

(**Rosen et al., 1971**) ont rapporté que certains herbicides s-triaziniques se photodégradent en solution aqueuse en formant les composés déaminés respectifs comme principaux produits de dégradation. La photooxydation par les radicaux hydroxyle a été suggérée comme une voie de dégradation possible des herbicides s-triaziniques dans l'eau. (**Mansour, 1993 ; Sanlaville et al., 1994**) ont, pour leur part, indiqué la N-déalkylation

comme une voie importante de dégradation primaire. L'effet de certaines substances naturelles sur la photodégradation des s-triazines a été largement étudié (**Mansour et al. 1996 ; Scranio et al. 1994**).

Comme la présence d'un halogène dans la structure d'un composé peut avoir une influence significative sur la photoréactivité du composé en question, les processus de photodégradation des triazines halogénés ont été étudiés de manière intensive. Ainsi, la photolyse UV à 254 nm, en solution aqueuse, de l'atrazine et de trois autres herbicides de la famille des s-triazines chlorés, a été étudiée par **Nick et al. (1992)**. Les photoproduits majeurs, qui répondent à environ 90% des triazines chlorées dégradées, sont des composés hydroxylés produits par substitution de Cl⁻ par OH⁻. Les rendements quantiques de disparition de triazines chlorées et de photoproduction des hydroxytriazines correspondant sont donnés tableau II.2. Il a aussi été établi que moins de 5% des triazines sont transformées par des doses UV, considérées à présent comme suffisantes à la désinfection des eaux potables (flux de 250 J/m²).

Tableau II. 2 : Données spectrales et photochimiques des herbicides et des produits dérivés étudiés (Nick et al., 1992)

<i>Herbicide</i>	ϵ_{254} ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)	Fraction (%) décomposée à 250 J/m ²	$\Phi_{décomposition, 254 nm}$ ($mmol/einstein$)
Atrazine	3860	2,4	50
Propazine	3370	4,1	99
Simazine	3330	3,4	83
Terbuthylazine	3830	4,4	94

Le devenir dans l'environnement de l'atrazine, puisqu'elle est l'une des triazines les plus largement utilisées, a été étudié plus en détail. Selon ces études, la photolyse directe de l'atrazine est plutôt rapide, même si elle peut encore être accélérée par des photosensibilisateurs naturels tels que les acides humiques ou les ions inorganiques (**Beltran et al., 1993**). Le schéma II.1 résume les principales voies de dégradation de l'atrazine, selon (**Lányi et Dinya, 2003**)

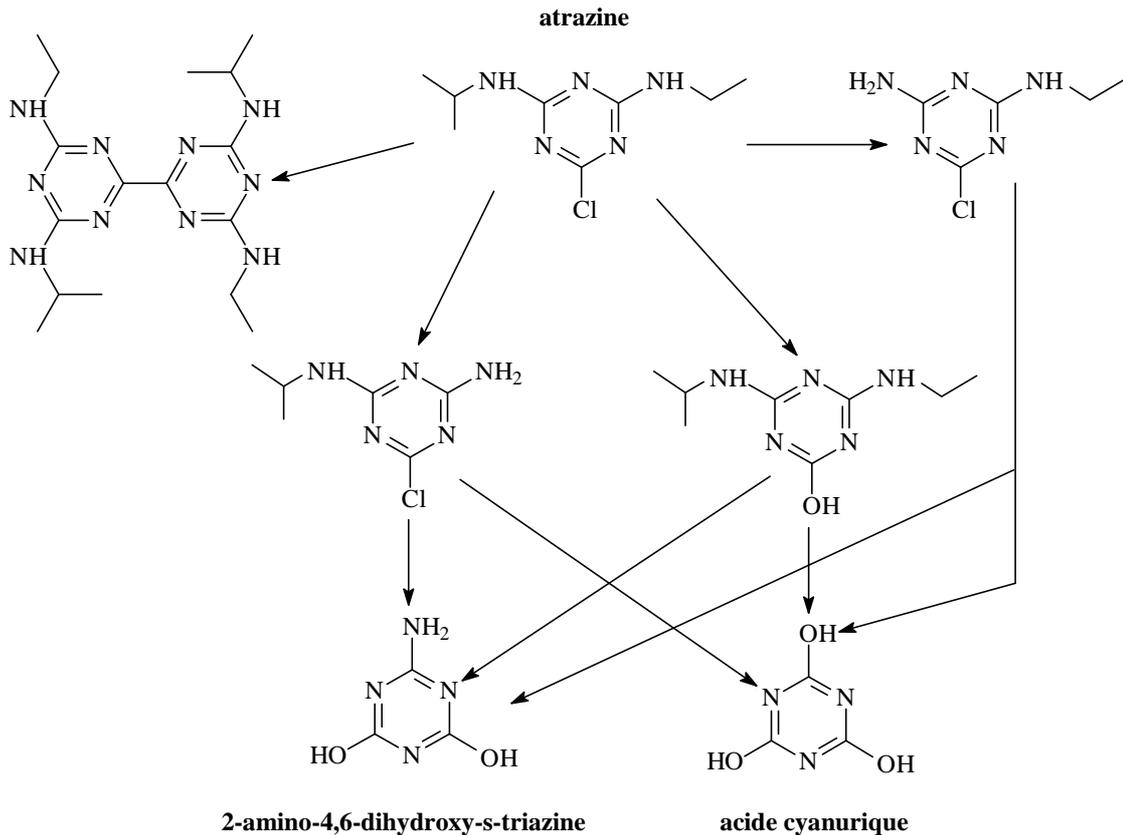


Schéma II.1 : Schéma réactionnel proposé pour la photodégradation de l'atrazine à 254 nm selon Lányi et Dinya (2003)

En contradiction avec les résultats de Nick et al., (1992), (Pellizetti et al., 1992) ont constaté que la déhalogénéation ne joue qu'un rôle mineur dans la photodégradation des herbicides étudiés. Selon ces auteurs, l'oxydation de la chaîne alkyle, suivie de la déalkylation puis de la formation de dérivés-hydroxy respectifs est la principale voie de dégradation. La divergence des résultats pourraient être due à un effet de longueur d'onde ou à des réactions photosensibilisées.

I.2- Facteurs affectant les processus de dégradation des triazines dans le sol

La dégradation des herbicides est généralement un processus complexe qui implique des réactions abiotiques et/ou biotiques. Ces dernières, peuvent se produire dans des conditions aérobiques ou anaérobiques. Par conséquent, de nombreux facteurs peuvent influencer ce processus. Les réactions abiotiques incluent essentiellement l'hydrolyse, l'oxydation et la photodégradation. Les principaux facteurs environnementaux qui peuvent influencer la vitesse de l'hydrolyse abiotique des herbicides sont la température, le pH, la

nature et l'humidité des sols. L'hydrolyse abiotique des triazines est renforcée par l'augmentation de la température (**Harris, 1967**). Le pH des sols peut influencer les réactions d'hydrolyse des triazines indirectement, en modifiant le processus d'adsorption et ainsi la disponibilité des molécules, et directement par le biais de deux mécanismes de réaction différents. Dans des conditions basiques ou neutres, l'hydrolyse de quelques s-triazines semble être due à une substitution nucléophile du chlore par le groupement hydroxyle. Dans des conditions acides, l'hydrolyse semble être une conséquence de la protonation de l'azote de la triazine (**Horrobin, 1963**).

I.3- Étude de la dégradation photocatalytique de certains herbicides s-triaziniques en présence de TiO₂

La dégradation photocatalytique des herbicides s-triaziniques a été effectuée dans des suspensions aqueuses de TiO₂ sous lumière solaire simulée. Les herbicides s-triaziniques testés sont : l'atrazine, la propazine, la cyanazine, la prométryne et l'irgarol (tableau II.1). Les cinétiques de dégradation, suivies par chromatographie en phase gazeuse, sont d'ordre un. La dégradation est rapide avec un temps de demi-vie variant, en fonction de la structure des composés, de 10,2 à 38,3 minutes. Les produits de transformation sont formés *via* oxydation, déalkylation et déchloration des s-triazines chlorées. (**Konstantinou et al., 2001**).

II- Devenir de quelques triazin-5(4H)-ones asymétriques autres que la métamitrone dans l'environnement

II.1- Photolyse de la métribuzine

La métribuzine (C₈H₁₄N₄OS) est le nom commun donné au 4-amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one. C'est un herbicide de la famille des triazines. De structure asymétrique, elle comporte des groupements carbonyle et thiométhyle. Elle est commercialisée mondialement et est utilisée pour contrôler les mauvaises herbes dans les cultures d'asperges, de canne à sucre, de pomme de terre, du soja, de luzerne, des céréales, des betteraves et d'autres cultures (**The Pesticide Manual, 1991 ; Eue et Sencor, 1972**). Son action herbicide sur les mauvaises herbes est basée sur l'inhibition du transfert d'électrons dans le photosystème II. L'intensité de l'action herbicide de cette classe d'ingrédients actifs

dépend de la structure des substituants en positions 3 et 6 (**Draber et al. 1968 ; Oettmeier et al., 1982 ; Draber, 1987**).

La décomposition de la métribuzine dans l'environnement est due à divers processus microbiologiques et chimiques. La métribuzine est considérée comme moyennement stable dans le sol et l'eau. Les demi-vies mesurées varient, selon les conditions prévalant dans le compartiment étudié, de 5 à 50 jours (**Walker, 1978 ; Hance et Haynes, 1981 ; Banks et Robinson, 1982 ; Nicholls et al., 1982 ; Ivany et al., 1983 ; Pettygrove et Naylor, 1985 ; Corm et Cameron, 1988 ; Smith et Walker, 1989**).

La photolyse de la métribuzine a été étudiée dans l'eau, sur le sol et sur les plantes depuis quelques années. Ainsi, la métribuzine a été irradiée en solution aqueuse à pH 2,0, pH 5,9 et pH 11,0 (**Raschke et al., 1998 (a)**). La formation de la déaminométribuzine (**DA**) est caractéristique de la dégradation de la métribuzine en début de photolyse à tout pH. La vitesse de la réaction de déamination est plus élevée en milieu acide ou neutre qu'en milieu alcalin. Ces résultats confirment les études antérieures selon lesquelles les solvants donneurs de protons sont nécessaires à la photodéamination (**Herrmann et al, 1982 (a); Herrmann et al., 1982 (b)**).

Bien que **DA** soit le principal photoproduit de dégradation, sa formation n'est pas quantitative car la dicétométribuzine (**DC**), qui résulte de l'oxydation du carbone lié au groupement $-SCH_3$, a aussi été observée durant la photolyse directe de la métribuzine. Dans des transformations subséquentes, l'oxydation du groupement $-SCH_3$ de **DA** et la déamination de **DC** convergent vers la formation du même composé, la déaminodicétométribuzine (**DADC**). Les trois photoproduits **DA**, **DC** et **DADC** se décomposent pour former d'autres composés actifs en UV dans les solutions acides et neutres, alors qu'aucune photodégradation n'a eu lieu en solution alcaline. Le mécanisme simplifié est présenté **schéma II.2**.

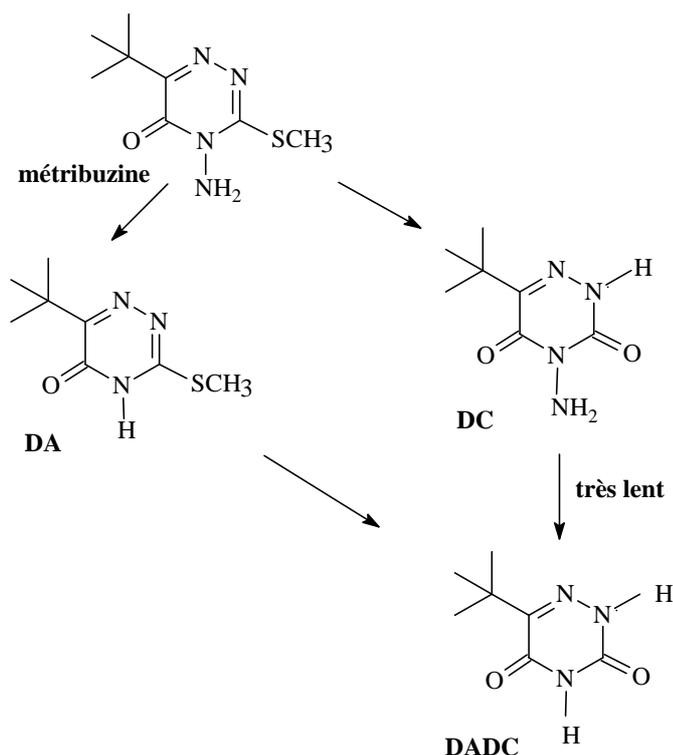


Schéma II.2 : Voies de dégradation de la métribuzine selon Raschke et al., (1998 (b))

Les calculs et les expériences ont conduit à la conclusion que la présence du soufre lié par simple ou double liaison à un système cyclique presque plat est essentielle à la déamination rapide (**Raschke et al., 1998 (a)**).

La chaîne latérale t-butyl peut également être transformée photochimiquement. En principe, il existe deux possibilités de dégradation radicalaire de la chaîne latérale. La première consiste en la scission homolytique de la liaison C-C, suite à la photoexcitation de la molécule. La seconde se résume en une réaction de la chaîne latérale avec des espèces réactives telles que l'oxygène singulet, les radicaux peroxy ou hydroperoxy, pour former une cétone. La scission α du groupement carbonyle permet ensuite l'élimination totale de la chaîne latérale de la métribuzine. Ces mécanismes de perte du t-butyl ont été décrits par **Durand et al. (1992)** et **Sanlaville et al. (1996)** (schéma II.3).

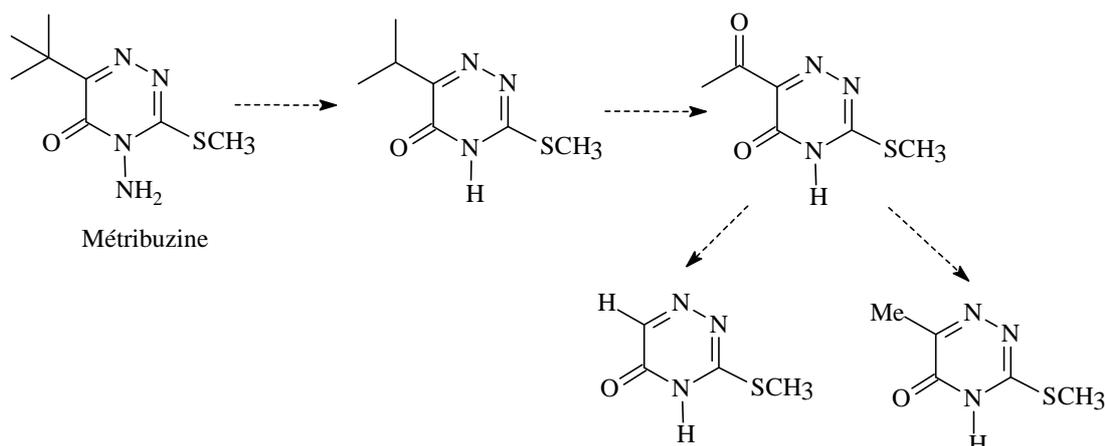


Schéma II.3 : Mécanisme de dégradation de la métribuzine, selon Raschke et al., (1998 (a))

Afin d'estimer le taux d'ouverture du cycle par photolyse de la métribuzine, **Raschke et al. (1998 (a))** ont considéré que la différence entre "la concentration initiale de la métribuzine" et "la somme des concentrations de la métribuzine et de ses photoproduits détectables à 254 nm " représente une mesure de l'ouverture du cycle. Ils ont constaté qu'après 150 minutes, 85% de la métribuzine et de ses photoproduits ont été décomposés par ouverture du cycle en milieux acide ou neutre contre seulement 21% en milieu alcalin. Par ailleurs, la vitesse d'ouverture du cycle est sensiblement plus faible que la vitesse de dégradation de la chaîne latérale par déamination ou désulfuration.

L'ouverture du cycle et la dégradation de la chaîne latérale conduisent à la formation d'acides formique, acétique, lactique et oxalique, l'acide formique étant le produit principal. La formation d'acides carboxyliques a déjà été décrite pour d'autres composés (**Gonzalez et al., 1995 ; Corin et al., 1996**). De faibles quantités de cyanures ont été détectées comme autres produits inorganiques d'ouverture du cycle.

II.2 - Cas de quelques triazin-5(4H)-ones asymétriques

Diverses études ont montré que la dégradation de la chaîne latérale n'est pas caractéristique de la photolyse de la métribuzine uniquement. De manière générale, la déamination, la décarboxylation et la déalkylation sont des réactions photochimiques importantes des triazinones et-thiones. Cependant, de petites différences dans les substituants de l'hétérocycle peuvent conduire à des différences considérables dans la dégradation photolytique, Ainsi, en fonction de la structure, la déamination ou la décarboxylation se

produisent très rapidement et sélectivement ou très lentement et de façon non sélective (**Raschke et al., 1998 (b)**).

Bien que la déamination ait été décrite pour de nombreux composés, son mécanisme réactionnel n'a pas été détaillé. Dans le cas des 4-amino-1,2,4-triazinones, **Raschke et al. (1998 (b))** ont constaté que le groupement amino est oxydé en nitrate, avec les nitrites comme produits intermédiaires. La concentration en nitrites diminue pendant la photolyse, tandis que celle en nitrates augmente. Différents mécanismes ont été proposés dans les deux cas.

Dans un travail antérieur, **Pape et Zabik (1972)** ont examiné la photolyse, à $\lambda > 290$ nm, de la métribuzine et de deux autres 4-amino-6-R-3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-ones, dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le méthanol, l'eau ou à l'état cristallin. Les trois composés se différencient uniquement par le groupement R [R = cyclohexyl (**I**), tert-butyl (**II**), isopropyl (**III**)]. Ils rapportent la 5-hydroxy-6-R-3-(méthylthio)-1,2,4-triazine comme produit majoritaire dans tous les cas. Ce photoproduit correspond à une déamination avec hydrogénation simultanée de la fonction cétone qui se transforme alors en fonction alcool. Le mécanisme réactionnel proposé implique un transfert intramoléculaire de l'hydrogène, analogue du point de vue mécanistique à l'abstraction de l'hydrogène- γ des cétones aliphatiques (**Calvert et Pitts, 1966**). Ce transfert découlerait de la photo-excitation du carbonyle qui génère un "biradical" *via* quelques états excités non élucidés. Ce dernier arrache l'hydrogène de l'amine *via* un état de transition cyclique (cycle à cinq éléments). Il s'ensuivrait un déplacement d'électrons pour donner la 1,2,4-triazine substituée comme produit final (Schéma II.4). Ce mécanisme, très instructif, n'explique pas, sous quelle forme NH est éliminé.

Notons que des réactions mineures de désulfuration et d'oxydation ont également été constatées dans cette étude.

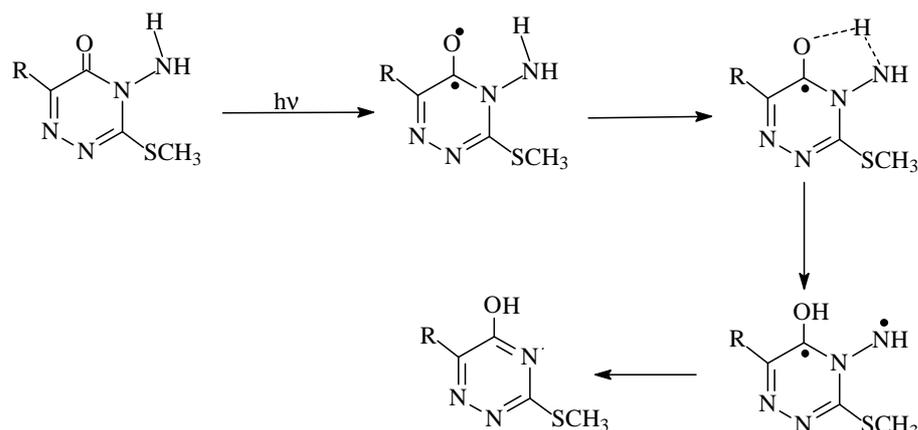


Schéma II. 4 : Mécanisme de déamination des triazin-5(4H)-ones asymétriques dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le méthanol, l'eau et à l'état cristallin, selon Pape et Zabik (1972)

Notons finalement que les photoproduits déaminés issus de la phototransformation des triazinones sont considérés moins efficaces biologiquement que leur composés parents correspondants (Waggoner, 1971).

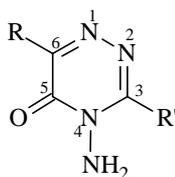
III - La métamitronne (MT)

III.1- Propriétés physico-chimiques et herbicides

Les substances dérivées de la 4-amino-1,2,4-triazine-5(4H)-one présentent une activité herbicide. Ces composés, chimiquement stables, peuvent pénétrer lentement dans le sol et causer une contamination à long terme des ressources souterraines d'eau potable. La métamitronne (4-amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazine-5(4H)-one), un herbicide de la famille des triazinones, a une action aussi bien racinaire que foliaire et agit par inhibition de la photosynthèse, au niveau du photosystème II. Elle peut être utilisée seule ou en mélange avec d'autres herbicides, dans le cadre d'un programme de traitement destiné au contrôle d'un grand nombre de mauvaises herbes dicotylédones dans les cultures de betterave sucrière et fourragère, en particulier le mouron des oiseaux, le chénopode et la matricaire. Elle est utilisée entre avril et début juin à la dose de 2,8 kg/ha de produit formulé et est quantifiée au mois de mai. Dans 10% des cas, la quantité maximale mesurée est de 1,4 µg/l.

Mentor[®] Star est un mélange d'herbicides, supposé, selon le fabricant, satisfaire toutes les exigences des herbicides pour betteraves de dernière génération. Il comporte trois matières actives (Phenmédiphame, Ethofumésate et Métamitrone) aux modes d'action foliaire et racinaire.

La métamitrone est un solide cristallin de point de fusion 166,9 °C, de pression de vapeur $8,6 \times 10^{-4}$ mPa à 70 °C et de solubilité 1,7 g/L à 20 °C dans l'eau (**Worthing et Hance, 1991**). Son maximum d'absorption UV (306 nm) se situe dans la plage du spectre solaire atteignant le sol, ce qui indique que sa photolyse directe peut avoir lieu.



Métribuzine : R=C(CH₃)₃, R'=SCH₃
Métamitrone : R=C₆H₅, R'=CH₃

Des études électrochimiques récentes (**Riedl et al. 1996 ; Ludvík et al., 1998 ; Ludvík, 1999**) ont montré que la réduction des dérivés de la 4-amino-1,2,4-triazin-5(4H)-one conduit aux dérivés dihydro qui subissent par la suite une hydrolyse catalysée par un acide, accompagnée de l'ouverture du cycle triazinique (**Ludvík et al., 1999**). Les auteurs n'écartent pas la possibilité que ces réactions puissent avoir lieu dans le sol comme l'une des voies possibles de destruction du cycle triazinique.

III.2- Photolyse dans l'eau et sur le sol

Il a été établi assez tôt que des dérivés de la 4-amino-1,2,4-triazin-5-one se photodégradent en solution aqueuse en conduisant à la formation des composés déaminés respectifs comme principaux produits primaires de dégradation (**Rosen et Siewerski, 1971 ; Pape et Zabik, 1972**). La déamination de la métamitrone a été observée plus tard par **Cox et al. (1996)** et **Palm et al. (1997)**. La pertinence du processus de photodégradation dans le devenir de la métamitrone appliquée au sol a été attribuée à sa solubilité élevée dans l'eau et à sa persistance modérée (**Worthing et Hance, 1991**).

L'évolution de solutions aqueuses renfermant 50 ppm de métamitrone, irradiées par la lumière solaire simulée ($\lambda > 290$ nm), en l'absence et en présence de trois sols différents, a été examinée par **Cox et al. (1996)**. L'irradiation a été réalisée dans les mêmes conditions pour toutes les solutions. La diminution de la concentration de la métamitrone a, dans tous les cas,

donné lieu à une augmentation de la déaminométamitronne (**DAM**, schéma II. 5). La présence de sols ralentit la photodégradation de la métamitronne, un phénomène observé précédemment par **Miller et Zepp (1979)** et attribué à un effet écran des particules du sol. Les différences dans les vitesses de photolyse de la métamitronne observées entre les différents types de sol ont été attribuées à une possible transformation indirecte, photoinduite par des composantes colloïdales du sol, en l'occurrence les matières organiques du sol (MOS) et les oxydes de fer. En support à cette interprétation Cox et al. évoquent plusieurs raisons : (i) les deux sols les plus riches en MOS induisent la dégradation la plus rapide (ii) Le traitement de la fraction argileuse d'un sol par H_2O_2 , une opération destinée à réduire la teneur en MOS, a pour conséquence de réduire légèrement la vitesse de photodégradation de la métamitronne (iii) La disparition de la métamitronne par irradiation en solution aqueuse pure est accélérée par la présence d'acides humiques extraits de deux des trois sols étudiés, ou en présence de deux oxydes de fer synthétiques, la ferrihydrite et la goethite. Les auteurs de cette étude signalent que l'effet sensibilisateur de Fe_2O_3 est moins important que celui des MOS.

Selon **Palm et al. (1997)**, la photolyse de la métamitronne est fortement dépendante du solvant et de l'oxygène, comme pour d'autres 4-amino-triazine-5 (4H)-ones. Aucune photoréaction n'a été observée dans le méthanol, l'acétonitrile ou l'hexane. Dans l'intervalle 302-328 nm, les rendements quantiques dans l'eau à pH = 4 et 9 sont proches ($\phi = 0,014$ et $0,018$ respectivement). Par contre à pH = 7, ϕ est plus important d'environ un facteur 2, probablement influencé par le tampon phosphate utilisé. L'effet de pH observé a conduit les auteurs à proposer une implication des radicaux hydroperoxyde.

Deux produits ont été détectés lors de la photolyse directe de la métamitronne (**MT**) dans l'eau (**Palm et al. 1997**). Cette étude confirme, par des analyses en spectroscopie UV et en HPLC, que le dérivé déaminé (**DAM**, schéma II. 5) est le principal photoproduit, avec un rendement chimique de formation $80 \pm 5\%$ à tout pH. Le chromophore triazinone disparaît dans le spectre UV du second photoproduit (**X**) et un spectre UV typique de dérivés du benzène est observé. Les auteurs en ont déduit que **X** est vraisemblablement un produit d'ouverture du cycle hétéroatomique et proposent la structure présentée schéma II.5. Comme ces auteurs n'ont détecté aucun autre photoproduit, ils présument un rendement chimique de formation de **X** de $20 \pm 5\%$. Dans leur raisonnement, les auteurs supposent que **X** est un produit primaire. Pourtant, les nombreuses modifications subies par MT pour parvenir à **X** donne plutôt à penser que **X** est un produit secondaire.

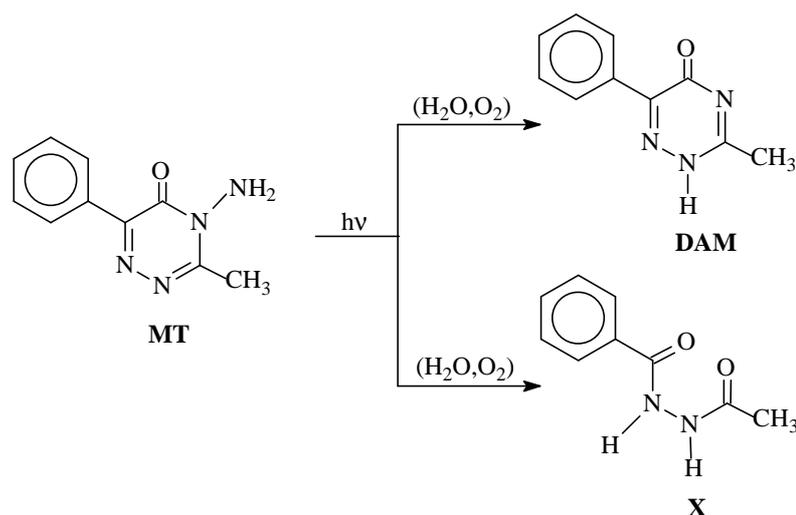
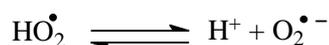


Schéma II. 5 : Structures de la déaminométamitronne (DAM) et du produit d'ouverture du cycle (X) de la photolyse directe de la métamitronne (MT) dans l'eau (Palm et al., 1997)

La fluorescence et la phosphorescence n'ont pas été observées pour les deux composés DAM et X à la température ambiante. Cependant, une faible phosphorescence a été observée à 77 K, dans un mélange méthanol : éthanol = 1 : 4 glacé.

Considérations mécanistiques

Comme pour d'autres triazinones (Bartel et al., 1976), l'eau et l'oxygène sont nécessaires dans la photoréaction de la métamitronne. Dans une expérience spécifique, Palm et al. (1997) ont observé que la photoréaction s'arrête après une conversion d'environ 10%. Ainsi, l'oxygène agit non pas comme catalyseur, mais comme un co-réactif qui se consomme. L'énergie de scission de la liaison N-NH₂ est connue pour être relativement faible (Lide, 1993). Pour la métamitronne, une énergie de scission de l'ordre de 200 kJ / mol a été calculée (Stewart, 1985). Ainsi, avec l'énergie du triplet mesuré par spectroscopie de phosphorescence, Palm et al. (1997) n'ont pas pu exclure une réaction de l'état triplet. Le radical hydroperoxyde a aussi été proposé comme intermédiaire dans l'étape primaire de la photoréaction des 3-méthylthio-triazinones, (métribuzine, par exemple) (Parlar et Pletsch, 1988 ; Bartl et Korte, 1975 ; Herrmann et al., 1982 (b)). La métamitronne photoréagit d'une manière similaire à celle trouvée pour d'autres triazinones et un mécanisme comparable pourrait intervenir. Toutefois, le radical hydroperoxyde est un acide faible (pK_a = 4,7 (Bielski, 1978)), en équilibre avec l'anion superoxyde :



Or, le rendement quantique de photolyse de la métamitronne est indépendant du pH (pour $4 \leq pH \leq 9$). Par conséquent, la seule réaction des radicaux hydroperoxyde ne peut expliquer la photodégradation de la métamitronne. La dépendance de la réaction photochimique des triazinones à l'oxygène et à l'eau est un argument contre le mécanisme intramoléculaire. D'autre part, la déamination des triazinones est une réaction de β -scission d'une cétone avec départ du groupement NH_2 (Palm et al. 1997). Le mécanisme reste donc à élucider.

III.3- Dégradation photocatalytique dans les suspensions aqueuses de TiO_2 ou sur TiO_2 immobilisé

Les processus photocatalytiques de dégradation des pesticides, utilisés pour l'assainissement des sols et des eaux, ont été résumés par Muszkat (1998). TiO_2 en suspension ou immobilisé a été largement utilisé comme photocatalyseur. Il a été constaté que les pesticides de diverses classes tels que les triazines, les phénylurées et les phosphororganiques peuvent être effectivement détruits en utilisant la photocatalyse sur TiO_2 .

La dégradation photocatalytique sur TiO_2 à 365 nm de la métamitronne a été étudiée par Macounová et al. (2001) dans deux photoréacteurs différents : (i) un photoréacteur plat, avec une couche de TiO_2 Degussa P25 immobilisée sur une plaque de verre et (ii) un photoréacteur tube contenant une solution colloïdale de taille quantique des particules de TiO_2 (Q- TiO_2). Il a été constaté que la photolyse directe participe au processus de photodégradation globale. Les principaux produits de dégradation photocatalytique et de photolyse directe ont été identifiés et l'efficacité des deux processus a été comparée.

Dans le photoréacteur plat, pour des concentrations initiales de 10^{-5} , 5×10^{-5} et 10^{-4} mol.l⁻¹, la métamitronne est totalement dégradée après 240, 360 et 600 min d'irradiation respectivement. Les principaux intermédiaires de réaction ont été identifiés comme étant la déaminométamitronne (2), la déaminohydroxymétamitronne (3) et l'hydroxymétamitronne (4). Les produits 2 et 4 ont montré des profils de formation au cours du temps typiques de produits primaires. En revanche, 3 apparaît comme un produit secondaire.

La phototransformation de la métamitronne dans le photoréacteur tube a donné naissance aux mêmes photoproduits que dans le cas du photoréacteur plat. Toutes les expériences ont été réalisées dans une gamme étroite de pH, allant de 1,9 à 2,7 pour éviter la coagulation des particules Q- TiO_2 aux valeurs de pH plus élevées. Contrairement aux attentes, une augmentation de la concentration de particules de TiO_2 a conduit à une vitesse de disparition de métamitronne plus lente. Ce résultat a été attribué à une absorption

concurrentielle de la lumière UV entre les particules de Q-TiO₂ et les molécules de métamitron.

Un schéma réactionnel des processus de photodégradation qui se déroulent dans les deux photoréacteurs a été proposé (schéma II. 6). **2** devrait être le produit primaire principal de la photolyse directe de la métamitron (**Palm et al., 1997 ; Cox et al., 1996 ; Sancho et al., 1997 ; Sancho et al., 1999**). Le produit secondaire **3** se forme par photocatalyse de **2**. Les produits **3** et **4** ne s'accumulent pas, mais disparaissent par photocatalyse.

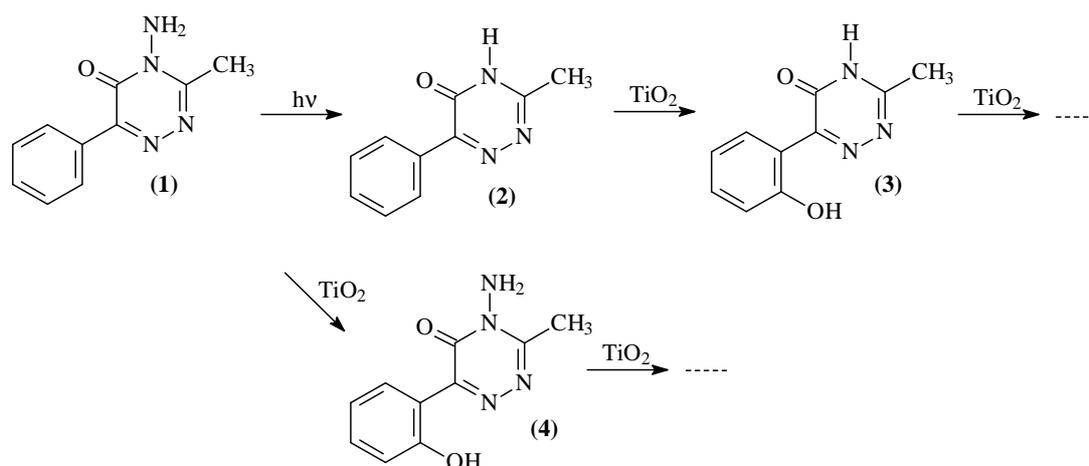


Schéma II.6 : Schéma réactionnel proposé pour les phototransformations de la métamitron (1) en déaminométamitron (2), déaminohydroxymétamitron (3) et hydroxymétamitron (4)

III.4- Dégradation photocatalytique dans les suspensions aqueuses de ZnO

Les cinétiques de dégradation et de minéralisation photocatalytique de la métamitron dans l'eau en présence de ZnO sous illumination UV est plus rapide en milieu acide qu'en milieu basique (**Mijin D. et al. 2009**). Dans les conditions utilisées, la disparition quasi-complète de 9 mg/l d'herbicide, l'élimination de 56% du carbone organique total et de 34% de l'azote total se produit en 4 h. Les résultats de la chromatographie ionique ont montré que la minéralisation conduit aux ions ammonium, nitrite et nitrate. Le Na₂CO₃ inhibe la réaction plus que le NaCl ou le Na₂SO₄. Une inhibition négligeable a été observée pour une concentration de 20 mM en chlorure de sodium.

IV- Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre que la phototransformation des triazines dépend très largement de la structure du composé - notamment de la nature des substituants du cycle - et des conditions opératoires, en particulier la nature du solvant, la longueur d'onde d'irradiation, le pH et la présence de composés chromophores (photosensibilisateurs, photocatalyseurs) ou de sels dans le milieu réactionnel. Ainsi :

- La photolyse, en solution aqueuse, à 254 nm, des s-triazines chlorées conduit à des photoproduits hydroxylés, formés par substitution de Cl⁻ par OH⁻. L'oxydation de la chaîne alkyle, suivie de la déalkylation, a aussi été rapportée comme une autre voie de dégradation. Les composés non-halogénés se distinguent par une déamination comme voie primaire majoritaire de transformation, en photolyse directe comme dans les transformations photosensibilisées. Une autre voie primaire importante est la N-déalkylation.
- Le comportement photochimique des triazines asymétriques non-halogénés présente quelques similitudes avec leurs homologues symétriques, malgré d'importantes différences structurales. Ainsi, par irradiation UV d'une solution aqueuse, la métribuzine se déamine majoritairement en milieu acide, neutre ou basique. L'oxydation du carbone portant le groupement thiométhyl, formant un composé dicétonique, n'est cependant pas négligeable, de même que l'oxydation suivie de la perte de la chaîne t-butyle. De manière générale, la déamination, la décarboxylation et la déalkylation sont des réactions photochimiques importantes de triazinones et -thiones, avec cependant des différences importantes de sélectivité selon la nature des substituants du cycle hétérogène.
- Le dérivé déaminé (la déaminométamitronne) est le principal photoproduit de la photolyse directe de la métamitronne dans l'eau, en lumière naturelle simulée, avec un rendement chimique de formation de 80 %, à pH compris entre 4 et 9. La présence d'oxygène semble nécessaire à la réaction. Cette dernière est accélérée par les Matières Organiques du Sol. Aucune photoréaction n'a été observée dans de nombreux solvants organiques.
- Bien que la déamination ait été décrite pour de nombreux composés, les mécanismes réactionnels proposés sont assez peu convaincants. Le mécanisme intramoléculaire, aussi attrayant qu'il soit, ne peut rendre compte de la dépendance de la réaction sur l'eau et l'oxygène (O₂). Le radical hydroperoxyde ne peut être évoqué comme unique intermédiaire de la photodéamination de la métamitronne car on ne pourrait expliquer alors que le rendement quantique soit indépendant du pH dans l'intervalle [4-9]. Des calculs énergétiques n'excluent pas une déamination de la métamitronne à partir de l'état triplet.

Cette question du mécanisme réactionnel, qui est restée ouverte jusqu'au temps présent, a motivé le présent travail. Nous présentons dans le chapitre qui suit les travaux qui nous ont permis d'élucider le mécanisme.

CHAPITRE III

Transformation photochimique de la Métamitronne

I- Introduction

Comme rapporté dans le chapitre précédent, sous excitation lumineuse, la métamitronne (MT) subit, de manière prédominante, une photodéamination par rupture de la liaison N-NH₂ (schéma III.1) (Bartl et Korte, 1975 ; Parlar et Pletsch, 1988 ; Cox et al., 1996 ; Palm et al., 1997 ; Pape et Zabik, 1972 ; Raschke et al., 1998). Cette transformation n'est observée que dans l'eau et en présence d'oxygène (Palm et al., 1997).

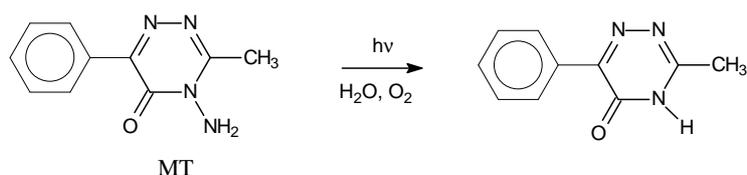


Schéma III.1 : Photodéamination de MT en milieu aqueux aéré

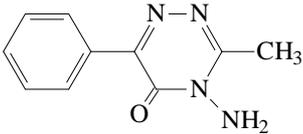
La photodéamination a également été rapportée dans le cas de la métribuzine (MB) mais, contrairement à MT, elle s'effectue dans une large gamme de solvants. Cette réaction suit ou non une désulfuration (Raschke et al., 1998).

La structure chimique de ces triazine-5(4H)-ones asymétriques suggère que la fonction carbonyle peut être activée sous l'action de la lumière et passer à l'état excité triplet. Ce dernier est susceptible de réagir par un processus intra- ou inter- moléculaire d'abstraction d'hydrogène (Turro et al., 1972 ; Scaiano, 1973). Cependant, le mécanisme détaillé de la réaction menant à la déamination n'a jamais été compris et les effets de solvant n'ont jamais été rationalisés. Pour documenter cette question, nous avons étudié la transformation photochimique de MT par irradiation en lumière continue et en lumière pulsée. Des calculs *ab initio* ont permis de comprendre le mécanisme.

II- Propriétés physico-chimiques et spectrales de la Métamitronne

La métamitronne [4-amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazine-5(4H)-one] est une molécule de la famille des triazines asymétriques. Ses caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau III.1. La métamitronne est une molécule non ionisable et très soluble dans l'eau (Tomlin, 1995 ; Robert, 1998).

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de la métamitronne (Mamy, 2004)

Nom usuel	Métamitronne
Nom IUPAC	4-Amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazine-5(4H)-one
Formule développée	
Formule brute	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	202,2
Solubilité eau (mg.L ⁻¹)	1700 (20°C)
Solubilité méthanol (mg.L ⁻¹)	23000
Solubilité hexane (mg.L ⁻¹)	<100
Coefficient de distribution octanol/eau Kow (log)	0,83
Pression de vapeur 25°C (mPa)	0,085
Coefficient de partage carbone/eau Koc (L.kg ⁻¹)	91-392

Généralement, les triazines présentent une absorption à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et leur photolyse dans les conditions naturelles est très lente (**Canle et al., 2004**). La métamitronne, quant à elle, renferme une fonction carbonyle qui lui confère la capacité d'absorber au-dessus de 300 nm, jusqu'à 350 nm. Ainsi, cette molécule est susceptible d'être photolysée à la lumière solaire. Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de MT présente un maximum d'absorption à 306 nm avec un coefficient d'absorption molaire égal à $11300 \pm 300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (figure III.1).

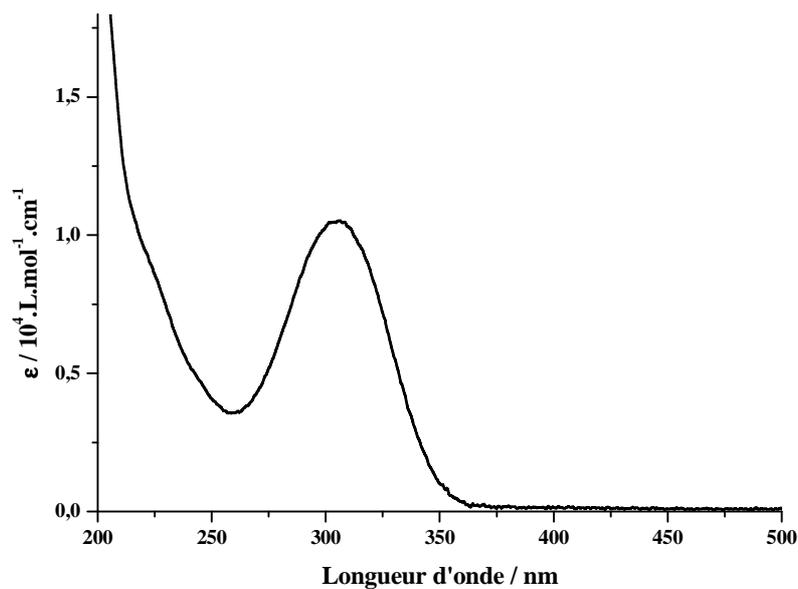


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible de MT ($1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans l'eau pure (pH 6,5)

Les spectres UV-vis de MT à différentes valeurs de pH, représentés sur la figure III.2, ne montrent pas de différences significatives.

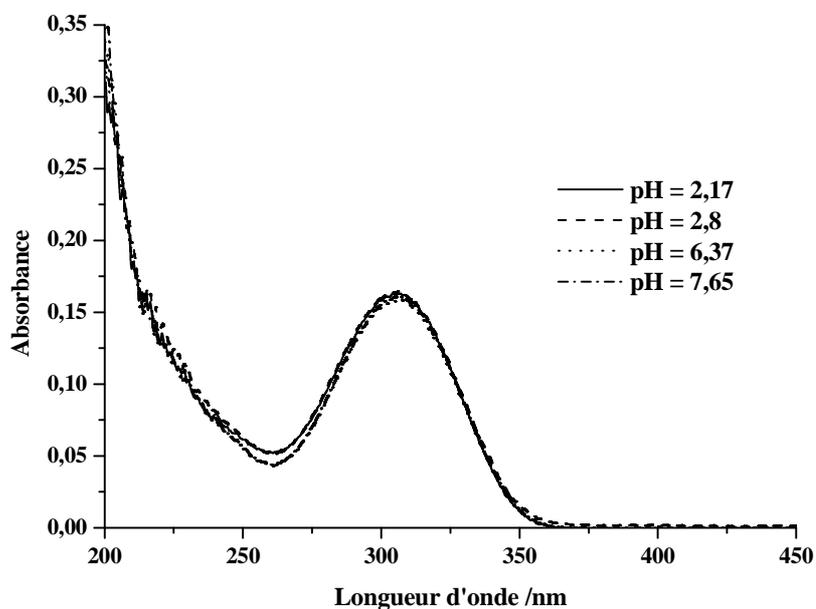


Figure III.2 : Spectres UV-vis d'une solution aqueuse de métamitronne ($1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$) à différentes valeurs de pH

III- Photolyse-éclair de la métamitronne

Pour comprendre le comportement photochimique de la métamitronne, nous avons utilisé la technique de photolyse-laser qui permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie dont la caractérisation est essentielle pour l'établissement du mécanisme réactionnel.

III.1- Espèces transitoires formées à la fin du pulse dans l'eau

Une solution aqueuse neutre désoxygénée de MT ($1,5 \times 10^{-5}$ M), tamponnée à pH = 6,5, a été irradiée à 266 nm par un éclair. Le spectre d'absorption transitoire, obtenu à la fin immédiate de l'impulsion, présente un maximum en dessous de 400 nm et un épaulement entre 500 et 600 nm (figure III.3). Le rapport des intensités d'absorbance à 375 et 560 nm est de dix. 8 μ s après la fin de l'impulsion, l'allure du spectre d'absorption transitoire change. Le maximum à 560 nm devient plus visible et le rapport des intensités d'absorbance à 375 et 560 nm n'est plus que de 3,5. Ces résultats indiquent clairement la présence de deux espèces différentes. Le transitoire observé à la fin de l'impulsion est nommé ci-après T₁, celui qui apparaît 8 μ s après la fin de l'impulsion est nommé T'₁.

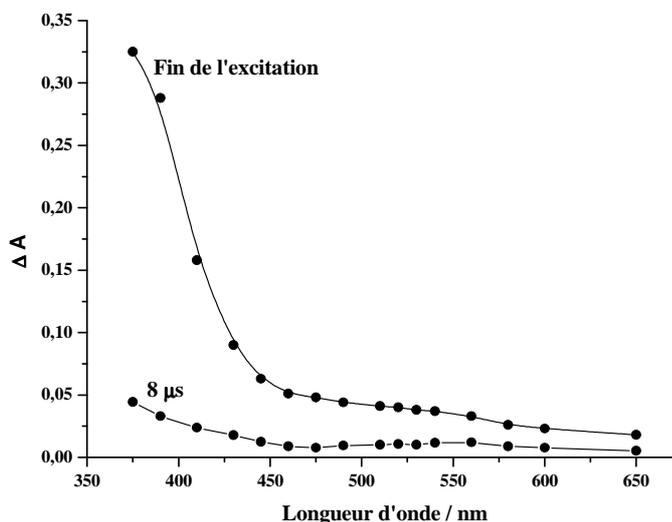


Figure III.3 : Spectres d'absorption transitoire de MT dans une solution aqueuse désoxygénée, tamponnée à pH 6,5 par des phosphates, à la fin de l'impulsion et 8 μ s après la fin de l'impulsion. $\lambda_{exc} = 266$ nm. $A_{266} = 0,30 \pm 0,01$.

Sur la figure III.4 sont représentées les cinétiques de décroissance de l'absorption à 375 nm et 560 nm, respectivement.

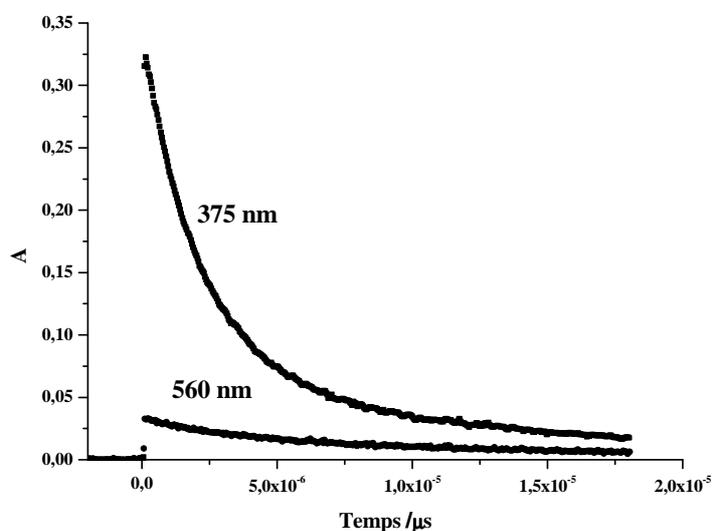


Figure III.4 : Cinétique de décroissance de l'absorption transitoire à 375 nm et 560 nm

Du fait que chaque trace soit due à 2 espèces transitoires, on ne peut pas en déduire de constante de vitesse de premier ordre. Le traitement de ces cinétiques nécessite la connaissance de la relation existant entre ces 2 espèces. Deux cas peuvent être envisagés :

Cas 1 : T_1 et T'_1 sont tous deux formés à la fin du pulse, soit donc indépendamment l'un de l'autre. Les cinétiques de décroissance peuvent alors s'exprimer par une loi biexponentielle :

$$A = A_0 \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp(-k_{d1} t) + \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-k_{d2} t) \right)$$

où k_{d1} et k_{d2} représentent les constantes de vitesse de disparition de premier ordre de T_1 et T'_1 , respectivement et α et β sont des constantes.

Cas 2 : T_1 et T'_1 sont en relation mère-fille, c'est à dire T_1 donne naissance à T'_1 . Dans ce cas, il faut appliquer un traitement numérique des cinétiques.

Les deux observations expérimentales suivantes supportent cette deuxième hypothèse.

III.2- Espèces transitoires formées à la fin du pulse dans l'acétonitrile

L'excitation de MT ($1,5 \times 10^{-5}$ M) dans l'acétonitrile désoxygéné donne, à la fin de l'impulsion, un spectre transitoire similaire à celui de T_1 , avec une constante de disparition d'ordre 1 égale à $3,5 \times 10^5$ s $^{-1}$. Dans ces conditions expérimentales, T'_1 n'est pas détecté. Cette observation donne à penser que T'_1 découle d'une transformation de T_1 , capable de se produire dans l'eau mais pas dans l'acétonitrile.

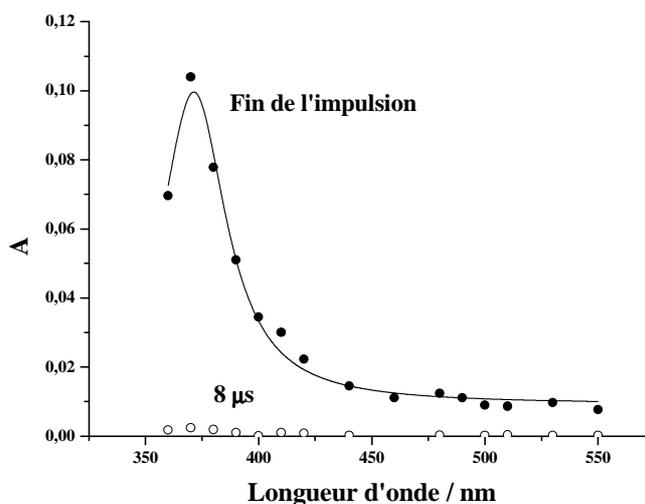


Figure III.5 : Spectres d'absorption transitoire de MT dans l'acétonitrile désoxygéné à la fin de l'impulsion et 8 µs après la fin de l'impulsion. $\lambda_{exc} = 266$ nm.

III.3- Effet de l'oxygène

T_1 est également observé en milieu aqueux suroxygéné, mais il disparaît plus rapidement qu'en milieu désoxygéné. O_2 accélère donc la disparition de T_1 . Contrairement au milieu désoxygéné, T'_1 n'est pas détecté. On en déduit qu'une réaction rapide de T_1 a lieu avec O_2 et qu'elle inhibe la formation de T'_1 . Ceci supporte l'hypothèse que T'_1 est un produit de T_1 . La constante de la vitesse de réaction de T_1 avec l'oxygène est évaluée à $(1,3 \pm 0,2) \times 10^9$ M $^{-1}$.s $^{-1}$.

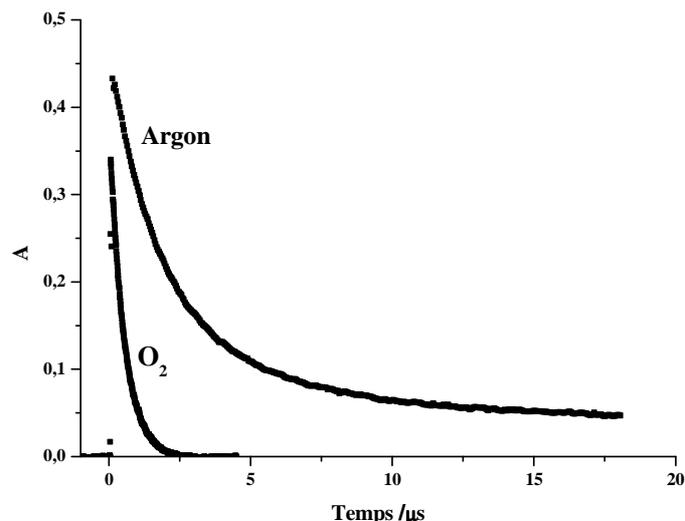


Figure III.6 : Effet de l'oxygène sur la décroissance de l'absorption transitoire à 375 nm en milieu aqueux

III.4- Mesure de $\epsilon \times \Phi$

Il est toujours intéressant d'acquérir des données quantitatives sur les transitoires observés. L'intensité du signal est directement liée à deux paramètres : le coefficient d'absorption molaire de l'espèce à la longueur d'onde de détection et le rendement quantique de formation de cette espèce. Dans les conditions de l'expérience, on ne peut pas accéder à ces deux paramètres individuellement car l'absorbance mesurée est proportionnelle à chacun d'eux. On ne peut donc avoir accès qu'à leur produit : $\epsilon_\lambda \times \Phi$. Ce produit est mesuré par actinométrie chimique, c'est-à-dire par comparaison à un transitaire dont les caractéristiques sont bien établies. Nous avons utilisé le peroxodisulfate de potassium comme actinomètre chimique. L'irradiation de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 266 nm donne naissance à deux radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ qui absorbent avec un maximum à 450 nm. Le produit $\epsilon_{450} \times \Phi$ de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est égal à $1880 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur sert de référence à la condition que les mesures soient réalisées à la même absorbance des solutions ($0,03 \pm 0,01$) à la longueur d'onde d'excitation (266 nm). Les pentes (S_1)₃₇₅, (S_1)₅₆₀ et S_2 de la dépendance linéaire de l'absorbance à la fin d'impulsion de l'énergie du laser ont été obtenues pour la solution de MT à 375 nm (à la fin de l'impulsion de l'énergie du laser) et 560 nm (8 μs après la fin de l'impulsion), et pour la solution de peroxodisulfate, à 450 nm, respectivement. Le produit $\epsilon \times \Phi$ à 375 nm est évalué en utilisant l'équation $\epsilon \times \Phi = 1880 \times (S_1)_{375} / S_2$ et le produit $\epsilon \times \Phi$ à 560 nm en utilisant $\epsilon \times \Phi = 1880 \times (S_1)_{560} / S_2$. Le

produit $\epsilon \times \Phi$ est de $33200 \pm 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 375 nm et à la fin de l'impulsion et de $1200 \pm 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 560 nm, 8 μs après la fin de l'impulsion.

IV- Irradiation continue

L'irradiation de MT ($1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) à 313 nm en solution aqueuse tamponnée à pH 6,5 et saturée d'air entraîne les changements d'absorbance montrés figure III.7. Un point isobestique est constaté sur le spectre à $\lambda_{\text{iso}}(\text{eau}) = 285 \text{ nm}$, ce qui indique que la réaction est propre.

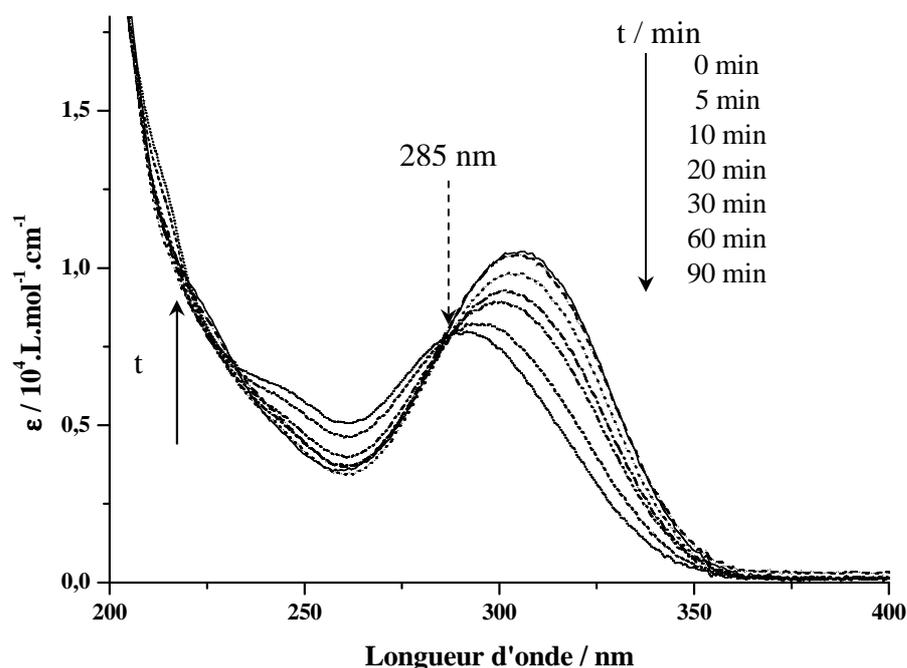


Figure III.7 : Evolution du spectre UV de MT ($1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) en solution neutre en cours d'irradiation à 313 nm.

IV.1- Etude analytique

Trois photoproduits issus de l'irradiation de MT, ainsi que l'acide nitreux, issu de la transformation du groupement amine de MT, ont été détectés par HPLC-UV et par chromatographie ionique (CI) respectivement dans une solution de MT ($1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$) irradiée en lumière polychromatique (300-450 nm). La figure III.8 montre le chromatogramme d'une solution obtenue après 60 minutes d'irradiation et dans laquelle MT a quasiment disparu.

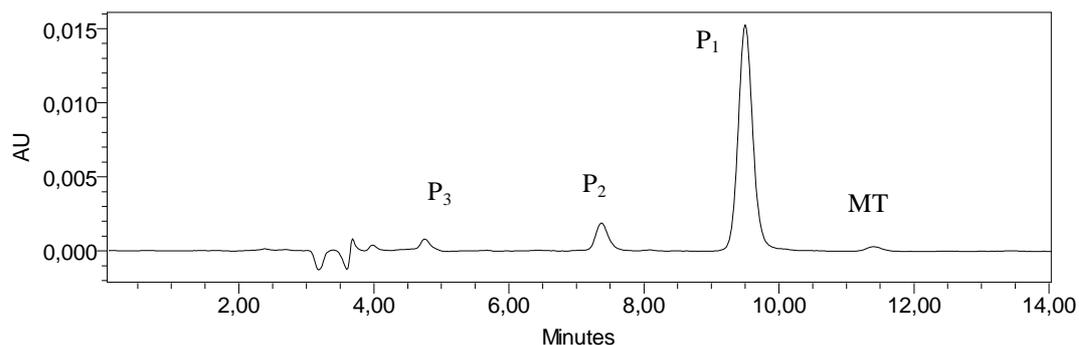
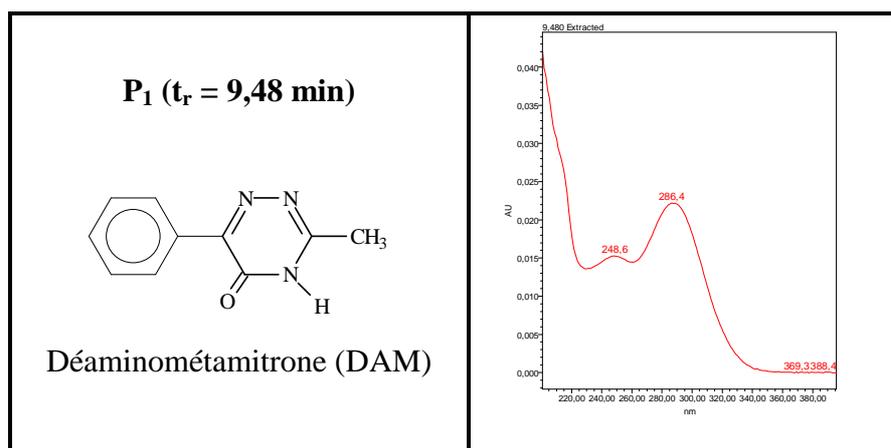


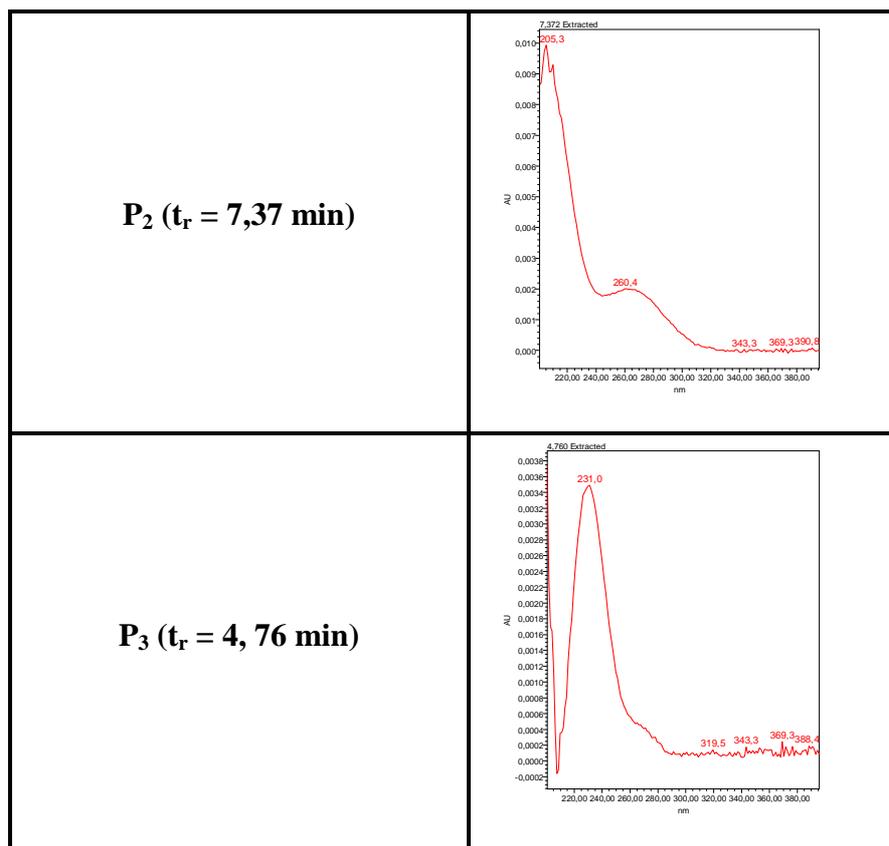
Figure III.8 : Chromatogramme HPLC d'une solution de MT ($1,6 \times 10^{-5} M$) irradiée pendant 60 minutes en lumière polychromatique (300-450 nm) ; pH = 6,5.

L'analyse HPLC a confirmé la formation de la déaminométamitron (DAM) comme principal photoproduit (Bartl et Korte, 1975 ; Parlar et Pletsch, 1988 ; Cox et al., 1996 ; Palm et al., 1997). Ce composé est matérialisé par le pic P₁ sur le chromatogramme.

Les photoproduits P₂ et P₃ n'ont pas été formellement identifiés. Il est cependant intéressant d'observer que leurs spectres d'absorption UV-Visible (tableau III.2) sont très différents de celui de MT et qu'ils sont donc de structure assez différente.

Tableau III.2 : Spectres d'absorption UV-Visible des trois photoproduits P₁, P₂ et P₃





IV.2- Formation des ions nitrite

Les ions nitrite sont aussi produits au cours de l'irradiation. Ils ont été mis en évidence et dosés par chromatographie ionique (CI). Des traces d'ions nitrate ont également été détectées.

IV.3- Rendement quantique de photolyse de MT

Le rendement quantique de disparition en solution aqueuse de MT dépend des conditions d'aération. Ainsi, à pH 6,5 et pour une concentration de MT de $1,6 \times 10^{-5}$ M, il est respectivement de $(0,020 \pm 0,002)$ en solution aérée, inférieure à 0,001 en solution saturée d'argon et de $(0,0061 \pm 0,0006)$ en milieu saturé d'oxygène, soit 3,5 fois moins qu'en solution aérée (tableau III.3). Le rendement quantique de formation des ions nitrite en milieu aéré est de $0,014 \pm 0,002$.

Tableau III.3 : Rendement quantique ϕ de disparition de MT ($1,6 \times 10^{-5}$ M) en solution aqueuse, à pH 6,5, dans différentes conditions d'aération

Milieu	Air	Argon	O ₂
($\Phi \pm \sigma$)	0,020 \pm 0,002	< 0,001	0,0061 \pm 0,0006

Le rendement quantique de disparition de MT dépend aussi du pH. Ses variations avec le pH en milieu aéré sont présentées tableau III.4. La réaction est nettement plus rapide en milieu acide qu'en milieu neutre.

Tableau III.4 : Variations du rendement quantique ϕ de disparition de MT ($1,6 \times 10^{-5}$ M) en solution aqueuse aérée avec le pH

pH	($\Phi \pm \sigma$)
1,96	(0,034 \pm 0,002)
2,11	(0,053 \pm 0,002)
2,37	(0,051 \pm 0,002)
5,36	(0,018 \pm 0,002)
6,50	(0,020 \pm 0,002)
7,50	(0,015 \pm 0,002)

Les variations du rendement quantique de photolyse de MT avec la concentration de MT à pH 6,5 ont également été étudiées. Les valeurs présentées tableau III.5 indiquent que le rendement quantique de disparition de MT est indépendant de sa concentration, aux erreurs expérimentales près : ($\Phi = 0,016 \pm 0,003$).

Tableau III.5 : Variation du rendement quantique ϕ de MT avec sa concentration en solution aqueuse aérée et à pH =6,5

[MT] /M	($\Phi \pm \sigma$)
$1,0 \times 10^{-5}$	(0,020 \pm 0,003)
$1,6 \times 10^{-5}$	(0,020 \pm 0,003)
$3,0 \times 10^{-5}$	(0,016 \pm 0,003)
$5,0 \times 10^{-5}$	(0,013 \pm 0,003)
$7,5 \times 10^{-5}$	(0,015 \pm 0,003)

IV.4- Rendement quantique de production de l'oxygène singulet

Compte tenu du fait que l'oxygène réagit avec le transitoire T_1 nous avons cherché à mettre en évidence et à quantifier l'éventuelle formation d'oxygène singulet.

Le rendement quantique de production d'oxygène singulet (Φ_{SO}) par transfert d'énergie entre T_1 et O_2 a été mesuré en utilisant l'alcool furfurylique (FFA) comme sonde capteur. La réaction de FFA avec l'oxygène singulet se caractérise par une constante de vitesse (k_{FFA}) égale $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nous avons au préalable vérifié que FFA ne réagit pas avec T_1 en comparant la décroissance de l'absorbance transitoire à 375 nm, en absence et en présence de FFA. Celle-ci reste constante dans la gamme des concentrations de FFA ($10^{-5} - 2 \times 10^{-4} \text{ M}$). Puis nous avons quantifié la réaction entre l'oxygène singulet et le FFA en contrôlant la formation de la 6-hydroxy-pyrane-3-one (P, photoproduit principal, rendement chimique de 85 %) (Haag et al., 1984). Le rendement quantique de formation de P (Φ_P) a été mesuré lors de l'irradiation de MT (10^{-5} M) en présence de FFA ($5 \times 10^{-5} - 10^{-4} \text{ M}$) en milieu aéré. Sous l'hypothèse que l'oxygène singulet, soit se désactive soit réagit avec l'alcool furfurylique, (Φ_P) peut être exprimé comme suit :

$$\Phi_P = 0,85 \times \Phi_{so} \times \frac{k_{FFA} [FFA]}{k_d + k_{FFA} [FFA]} \quad (1)$$

où k_d est la constante de vitesse de désactivation de l'oxygène singulet dans l'eau ($2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) (Rodgers et Snowden, 1982).

Dans le tableau III.6 ci-dessous est rapportée la variation de la vitesse de production de la 6-hydroxy-pyrane-3-one (P) en fonction de la concentration en FFA.

Tableau III.6 : Variation de la vitesse de production de P avec la concentration en FFA

[FFA] / M	$V_P / \text{M.s}^{-1}$	$(1 / [FFA]) / \text{M}^{-1}$	$(I_a^* / V_P) / \text{Einstein} / \text{M}$
5×10^{-5}	$1,7 \times 10^{-9}$	2×10^4	100 ± 10
1×10^{-4}	$3,15 \times 10^{-9}$	1×10^4	54 ± 5
2×10^{-4}	$6,29 \times 10^{-9}$	5×10^3	27 ± 2

* $I_a = 1,7 \times 10^{-7} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Le tracé de $(1 / \Phi_P = I_a / V_P)$ en fonction de $(1 / [FFA])$ est présenté figure III.9. Conformément aux prévisions de l'équation (1'), qui est la réciproque de l'équation (1), I_a / V_P augmente linéairement avec $1 / [FFA]$:

$$\frac{1}{\Phi_P} = \frac{I_a}{V_P} = \frac{I_a}{0,85V_{1O_2}} \times \frac{k_d}{k_{FFA}[FFA]} + \frac{I_a}{V_{1O_2} \times 0,85} \quad (1')$$

La pente est égale à $0,00483$ ($R^2 = 0,990$), elle correspond à $\frac{I_a}{0,85V_{1O_2}} \times \frac{k_d}{k_{FFA}}$. Connaissant I_a ,

k_d et k_{FFA} , on peut déterminer V_{1O_2} . L'extrapolation de la droite sur l'axe des ordonnées donne

$\frac{I_a}{0,85V_{1O_2}}$ et permet aussi d'accéder à la valeur de V_{1O_2} . Mais, cette valeur serait évaluée avec

une plus grande incertitude. Il est donc préférable d'utiliser la pente. En substituant les valeurs de I_a , k_d et k_{FFA} , on obtient : $V_{1O_2} = 8,33 \times 10^{-8} \text{ M.s}^{-1}$.

De la pente, on obtient aussi : $\Phi_{SO} = 0,50 \pm 0,05$.

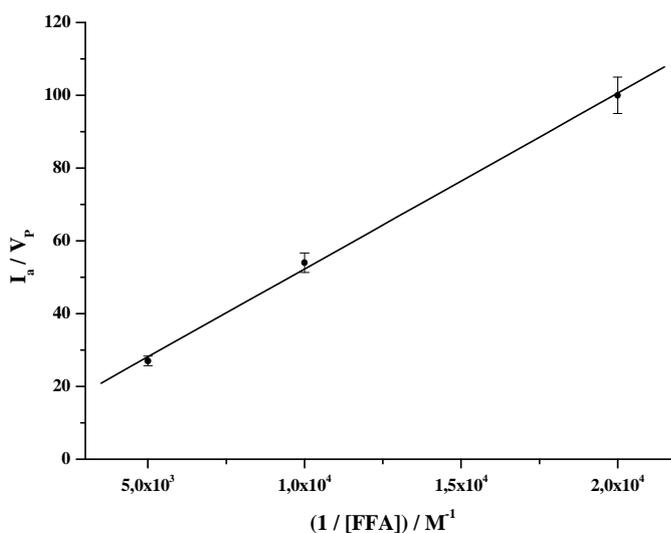


Figure III.9 : Variation de I_a / V_P en fonction de $1 / [FFA]$. Lumière monochromatique, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$; milieu aéré

Enfin, FFA a été ajouté à une concentration élevée (10^{-3} M) pour piéger une partie importante de l'oxygène singulet (32 %). Cet ajout n'a pas eu d'influence sur le rendement quantique de photolyse de MT, ce qui indique que l'oxygène singulet n'intervient pas dans les réactions conduisant à la déamination.

IV.5- Modélisation des profils cinétiques de T_1 et T'_1

Considérant qu'en milieu désoxygéné, la seule voie par laquelle T_1 disparaît est sa transformation en T'_1 , il en découle que les deux espèces coexistent dans le milieu depuis le début de la transformation de T_1 jusqu'à son extinction. On en déduit que l'absorbance mesurée à un instant donné et à une longueur d'onde donnée est égale à la somme des absorbances individuelles des deux transitoires. Par conséquent, le profil temporel de décroissance de l'absorption transitoire mesurée à 560 nm (courbe "a" de la figure III.10) résulte du chevauchement des profils de T_1 et T'_1 (disparition de T_1 et naissance/disparition de T'_1). Si l'on admet, suivant la même logique d'une relation mère-fille, que les vitesses de disparition de T_1 et de formation de T'_1 sont égales et que les deux espèces transitoires disparaissent selon une loi de décroissance exponentielle, on peut accéder, par modélisation cinétique, au profil temporel d'absorption des deux espèces séparément. Ainsi, le meilleur ajustement de la décroissance expérimentale de l'absorption est obtenu pour le couple de valeur : $k_d = 5,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k'_d = 1,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, où k_d est la constante de vitesse d'ordre apparent 1 de disparition de T_1 et de formation de T'_1 , et k'_d est la constante de vitesse de disparition d'ordre apparent 1 de T'_1 . Les résultats sont présentés figure III.10.

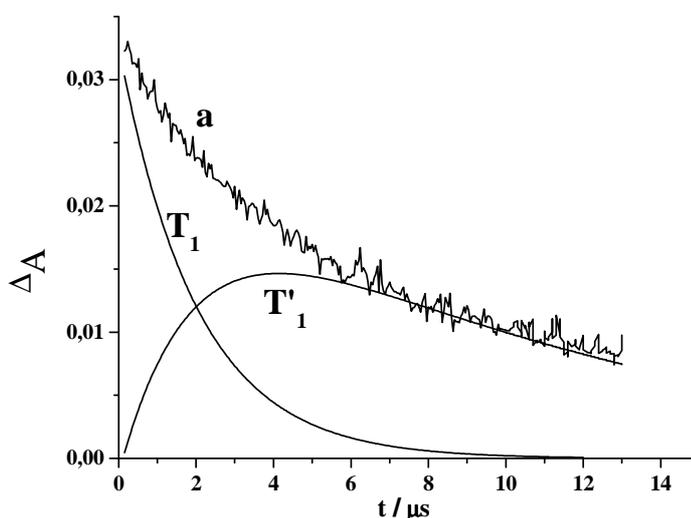


Figure III.10 : Profils de décroissance de T_1 et de naissance/disparition de T'_1 obtenus par modélisation cinétique

a : courbe expérimentale de l'absorbance à 560 nm ; $T_1 + T'_1 = a$

V- Calculs *ab initio*, Identification des transitoires et Mécanisme réactionnel

V.1- Calculs sur la structure à l'état fondamental

MT est stabilisé à l'état fondamental (S_0) par des interactions hydrogène intramoléculaires entre l'amine primaire et le groupement carbonyle. Dans la figure III.11, le noyau phényle, le cycle triazine et la structure N (5)-N (1)-C (2) = O -- H sont presque coplanaires (l'angle de twist ou de torsion δ entre les cycles est de 3 degrés). Dans cet état, on note une compétition entre l'interaction répulsive des doublets libres des atomes d'azote adjacents N(1) et N(5) et l'interaction attractive à longue portée de la liaison hydrogène O---H. En comparaison, dans la molécule d'hydrazine (NH_2-NH_2), l'angle entre les doublets libres des atomes N est d'exactement 90 degrés, en raison de la présence des interactions répulsives des doublets libres uniquement.

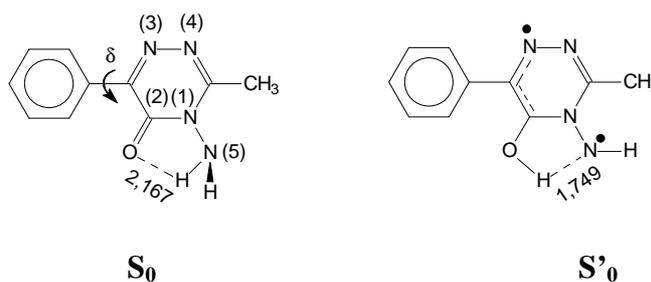


Figure III.11 : Structure de MT sous forme céto (S_0) et structure du diradical éno (S'_0) au niveau B3LYP/6-31G(d) dans l'état fondamental singulet. Longueur de liaisons en Å.

Dans ce travail, deux espèces transitoires T_1 et T'_1 ont été détectées au cours de la photolyse éclair de MT. Si T_1 est vraisemblablement l'état triplet le plus bas de MT dans la forme céto, la détermination de la nature de T'_1 exige une étude plus approfondie. L'examen de la structure de MT indique que la tautomérie céto-énolique (schéma III.2) pourrait jouer un rôle clé dans la formation de T'_1 . Les deux mécanismes les plus plausibles qui conduisent à l'espèce T'_1 ont été étudiés. Dans le premier mécanisme, on a considéré que T'_1 résulte de la photoexcitation de la métamitronne depuis sa forme énolique diradicalaire (S'_0), suivie de la conversion intersystème du singulet excité obtenu. Le second mécanisme suppose que T'_1 provient de l'énolisation de l'état triplet T_1 , ce dernier étant le produit de la photoexcitation de la forme cétonique (S_0) suivie, ici aussi, d'une conversion intersystème. Le diradical cétonique

(S''_0) n'a pas été pris en considération dans ce calcul, en raison d'une énergie largement supérieure à celle du diradical énolique (S'_0).

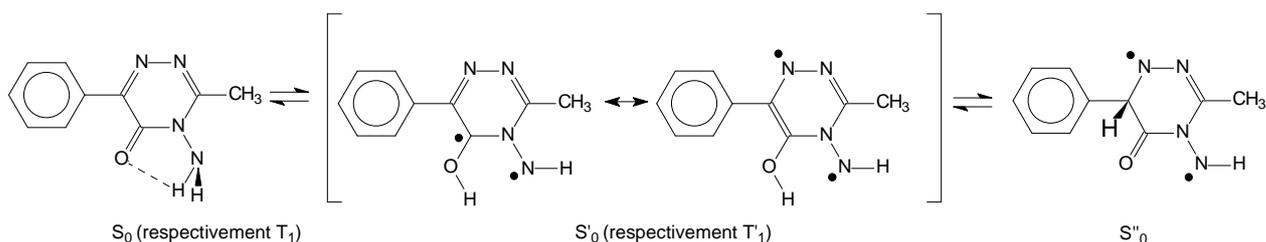


Schéma III.2 : L'équilibre céto-énol de la métamitronne à l'état fondamental

La tautométrie céto-énolique représentée schéma III.2 a donc été étudiée à la surface du singulet ($S_0 \rightleftharpoons S'_0$) au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) de la théorie. Il en résulte que l'énergie électronique de S'_0 est de 21,8 kcal/mol au-dessus de S_0 (Figure III.12), et la constante d'équilibre respective $\exp(-\Delta G_r^\circ/RT)$ est de 10^{-16} à température ambiante. Ce résultat indique que l'équilibre ($S_0 \rightleftharpoons S'_0$) est très nettement déplacé vers la forme céto S_0 . Il exclut la présence de S'_0 dans le milieu avant irradiation et écarte la possibilité d'une déamination par le mécanisme 1. Les calculs *ab initio* développés dans les paragraphes suivants sont donc axés sur la possibilité que la réaction emprunte le mécanisme 2 et les conditions, notamment de solvant, qui pourraient la favoriser.

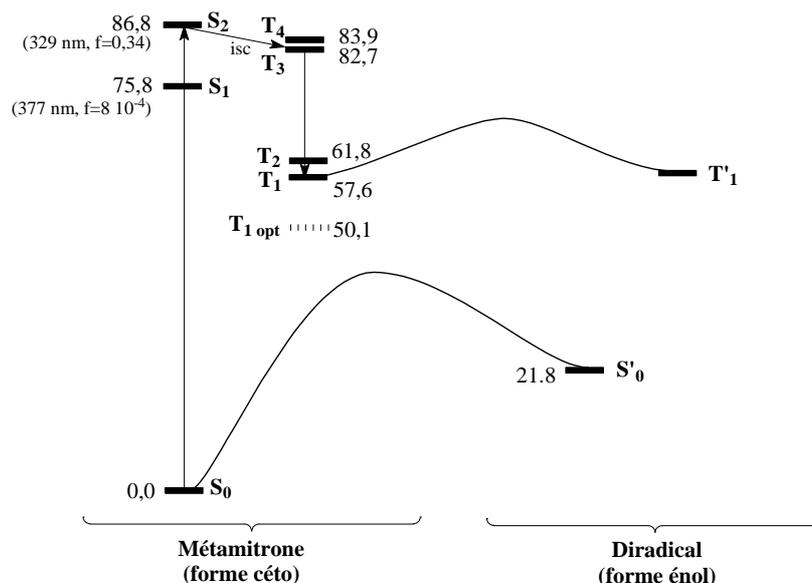


Figure III.12 : Energies de l'état excité de MT en utilisant B3LYP/6-311++G(d, p)//B3LYP/6-31G(d) (états singulet et triplet) de MT et les niveaux d'énergie de l'espèce diradical dans la figure III.11.

Les énergies (kcal / mol) sont données par rapport à S_0 . La force de l'oscillateur (f) est donnée pour les états singulets. Les calculs ont été effectués sur la géométrie optimisée de l'état S_0 . Le niveau d'énergie de la structure entièrement optimisée de T_1 (nommé ici T_1 opt) est également représenté sur cette figure.

V.2- Calculs sur la structure des états excités

V.2.1- Niveaux d'énergie et forces de l'oscillateur

Les états électroniques excités de MT ont été obtenus par la méthode TD-DFT (Time Dependent - Density Functional Theory) au niveau B3LYP/6-311++G (d,p)//B3LYP/6-31G(d) de la théorie. Les niveaux d'énergie respectifs sont renseignés figure III.12. Le premier état électronique S_1 , formé par absorption à $\lambda = 377$ nm, provient de la transition des électrons de valence σ du cycle triazine à la LUMO π^* de MT (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, ou Basse Vacante). Ainsi, la force de l'oscillateur y est faible. Cependant, la transition est légèrement permise parce que : (i) les cycles ne sont que légèrement tordus l'un par rapport à l'autre ($\delta = 3$ degrés) et (ii) la LUMO dans MT est délocalisée sur les deux cycles. Le second état excité singulet S_2 à $\lambda = 329$ nm résulte d'une transition π / π^* fortement permise. Enfin, parmi les quatre états triplets de MT montrés figure III.12, seul T_2 a un fort

caractère radicalaire non apparié σ . Ainsi, la conversion intersystème est très susceptible de se produire entre S_2 et T_3 ou T_4 , et la première espèce transitoire T_1 provient de la relaxation de ces états.

V.2.2- Etats excités et transfert de charge

Il a été démontré que les états singulet (S_1) et triplet (T_1) les plus bas dans l'aminofluorénone ($R = H$ dans le schéma III.3) sont des états de transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre les groupements carbonyle et amino (**Morimoto et al., 2002 ; Zhao et Han, 2009**). En conséquence, la désactivation de ces espèces dépend fortement de la polarité du solvant. En outre, il a été montré que la désactivation par conversion intersystème de ces TC a été renforcée par la forte liaison hydrogène intramoléculaire (**Zhao et Han, 2009**).

La désactivation par conversion intersystème des espèces pour lesquelles une liaison hydrogène intramoléculaire est faible est encore stabilisée grâce à la rotation d'une liaison spécifique (C-N dans la diméthylaminofluorénone; $R = CH_3$ dans le schéma III.3) qui donne lieu à un état de transfert de charge intramoléculaire tordu (TCIT).

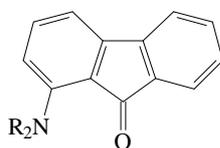


Schéma III.3: Structure des aminofluorénone

La possibilité d'un TC pour la métamitronne doit être considéré puisqu'elle présente des analogies structurales avec l'aminofluorénone, dans la mesure où les deux composés portent des groupements carbonyle et amine primaire voisins. Cette possibilité se justifie d'autant plus qu'il a également été montré que les TC des états triplets des espèces comme les naphthoquinones (représentées par Q dans le schéma III.4 ci-dessous) sont impliqués dans des réactions spécifiques d'abstraction intermoléculaire des atomes H (**Pan et al., 2006**):



Schéma III.4: Réduction du triplet de la naphthoquinone par les amines primaires

Toutefois, les observations suivantes indiquent que T_1 n'est pas un état de TC :

(i) l'examen de la densité électronique dans MT montre que le moment dipolaire dans les états S_0 et T_1 de MT sont, respectivement, 2,89 D et 1,40 D, et la longueur de la liaison intramoléculaire O··H augmente de 2,167 Å à 2,261 Å. Au contraire, dans l'aminofluorénone, le moment dipolaire augmente de manière significative de 2,35 D à 4,00 D, et la longueur de la liaison O··H est simultanément réduite. Ces différences entre MT et l'aminofluorénone sont principalement dues à la nature spécifique de la liaison N-N dans MT.

(ii) Comme mentionné plus haut, les interactions compétitives entre les doublets libres des atomes N et la liaison intramoléculaire O··H est à l'origine de 61 degrés de torsion de la liaison N-N dans MT. Ainsi, la participation du doublet libre de l'azote du groupement aminé dans MT a un net effet stabilisateur sur les états σ , et l'état singulet le plus bas dans MT est l'état σ . A l'inverse, le groupement NH_2 dans l'aminofluorénone se trouve dans le plan de la structure du noyau (pas de torsion) et en conséquence, les états excités avec un fort caractère π sont stabilisés. En outre, la présence d'une liaison tordue N-N dans l'état fondamental de MT empêche un transfert de charge significatif dans cette espèce.

En conclusion, on peut affirmer que la réaction intramoléculaire d'abstraction de H qui implique des états de transfert de charge dans MT, semblable à celle qui est présentée dans le schéma III.4, est très peu probable.

V.2.3- Transfert intramoléculaire de H à la surface du triplet

Il a été démontré plus haut (§ V.2.2) que le transfert d'hydrogène intramoléculaire entre l'amine primaire et le groupement carbonyle a été défavorisé sur la surface d'énergie potentielle adiabatique de l'état fondamental singulet. Cette réaction est maintenant étudiée à la surface de l'état triplet ($T_1 \leftrightarrow T'_1$, voir Figure III.12). Les géométries du réactif, les états de transition et les espèces produites ont été obtenus au niveau B3LYP/6-311++G(d, p)//B3LYP/6-31G(d) de la théorie. L'énergie libre thermique respective d'activation de cette réaction est de 23,1 kcal/mol à 298 K, et la constante de vitesse de la cinétique d'ordre 1 est de $7,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante. Cette valeur est beaucoup plus faible que la constante de vitesse expérimentale de disparition de T_1 ($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) et par conséquent, la réaction $T_1 \leftrightarrow T'_1$ ne peut pas rendre compte de la détection de la seconde espèce transitoire T'_1 , du moins dans ces conditions où l'influence du solvant n'est pas prise en considération.

Afin d'être compétitive avec la constante globale de la vitesse de disparition de la première espèce transitoire T_1 , la constante de vitesse de $T_1 \rightarrow T'_1$ ne doit pas être inférieure à 10^4 s^{-1} , c'est-à-dire que l'énergie d'activation respective ne doit pas dépasser environ 12 kcal/mol. Il est indiqué ci-dessous que T'_1 est rapidement piégé par l'oxygène triplet dans les réactions de recombinaison radical / radical, poussant ainsi l'équilibre céto-énol vers les espèces énol.

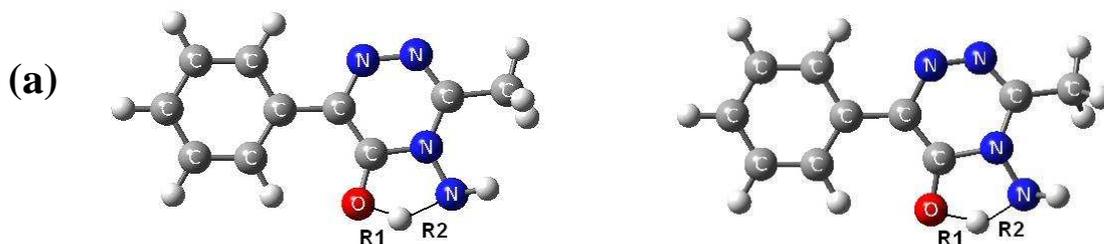
V.2.4- Influence de l'eau sur la formation de T'_1 par énolisation de T_1

Comme T_1 était détecté seulement dans les milieux aqueux, nous avons étudié l'influence de l'eau sur sa formation. Le solvant a été d'abord traité avec le Modèle Polarisable Continuum (PCM), où le soluté est placé dans des cavités sphériques dans le domaine réactionnel du solvant. Les rayons atomiques de Pauling ont été utilisés, et des atomes d'hydrogène ont été traités explicitement. Cependant, la barrière d'énergie d'activation pour le transfert d'hydrogène intramoléculaire n'a pas beaucoup changé et il a été décidé de poursuivre l'étude en traitant le solvant de façon explicite.

Dans la suite, l'étude porte sur l'équilibre céto-énol assisté d'une ou plusieurs molécules d'eau. Des modèles de différentes tailles ont été étudiés. Les géométries respectives et les barrières électroniques d'activation dans les états de transition sont présentées dans le tableau III.7 et la figure III.13, et le tableau III.8, respectivement. Dans le modèle le plus simple, le transfert d'hydrogène est assisté par une seule molécule d'eau (voir figure III.13b).

Tableau III.7 : Longueurs de liaisons O -- H et N -- H à longue portée(en Å) pour les états de transition singulet et triplet montrés sur les figures III.13a-III.13 e, et III.14.

$n(\text{H}_2\text{O})$	$S_0 \rightarrow S'_0$				$T_1 \rightarrow T'_1$				
	0	1	2	2 fil	0	1	2	2 fil	9
Métamitronne									
Figure	III.13a	III.13b	III.13c	III.13d	III.13a	III.13b	III.13c	III.13d	III.14
R1 (CO-H)	1,120	1,130	1,223	1,249	1,190	1,266	1,076	1,382	1,225
R2 (N-H)	1,441	1,466	1,657	1,457	1,342	1,335	1,281	1,434	1,882
R3 (H ₂ O-H)		1,330	1,221	1,179		1,155	1,423	1,095	1,195
R4 (H ₂ O-H)		1,114	1,052	1,103		1,159	1,224	1,111	0,991
R5 (H ₂ O-H)				1,105				1,180	
R6 (H ₂ O-H)				1,360				1,254	
R (H ₂ O-H)									1,027
R' (H ₂ O-H)									1,579
Dicétométribuzine									
Figure	III.13e	III.13e							
R1 (CO-H)	1,137	1,346							
R2 (N-H)	1,421	1,218							
R'1 (CO-H)	2,473	2,502							
R'2 (N-H)	1,016	1,018							



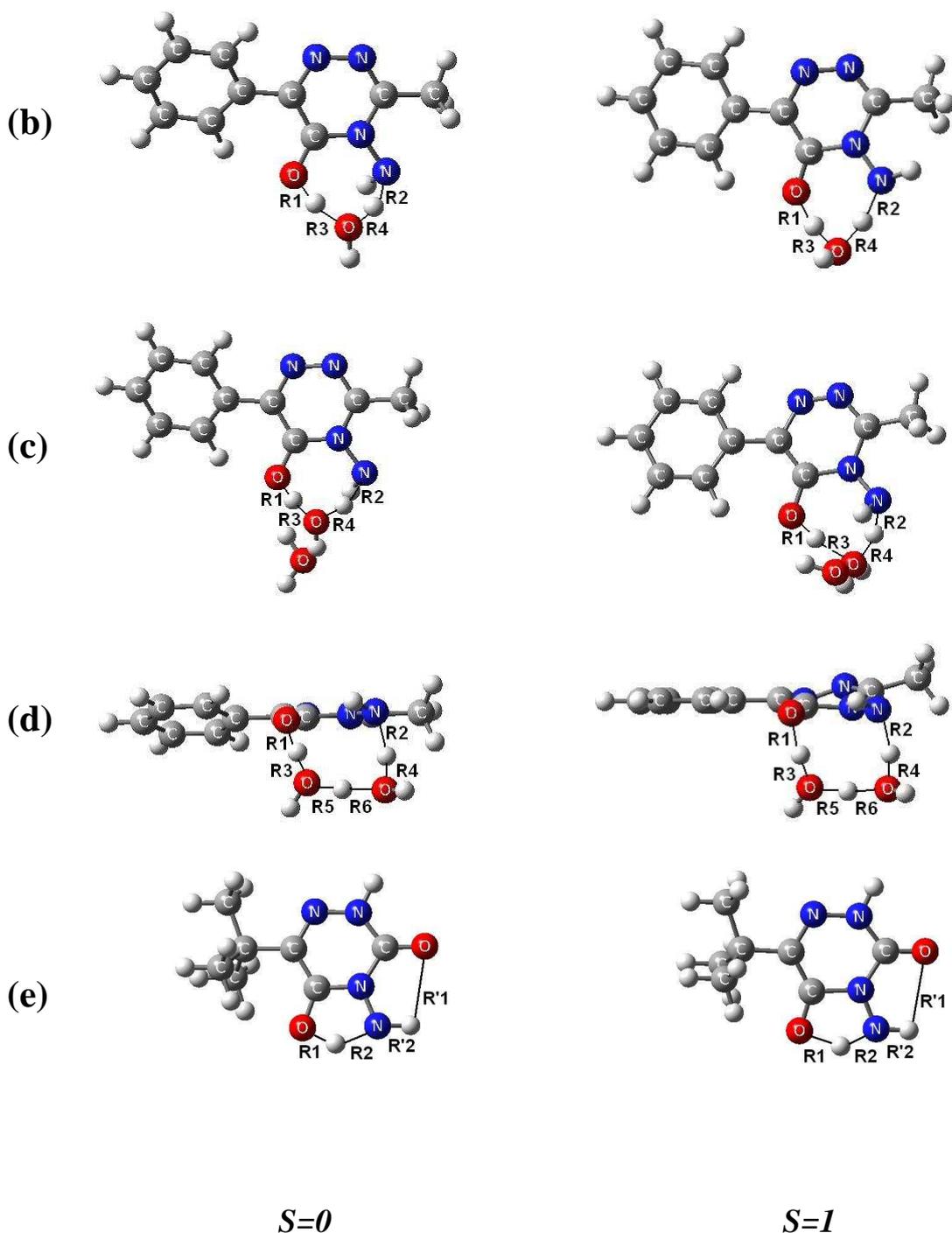


Figure III.13 : Géométries de l'état singulet et triplet de B3LYP/6-311++G (d, p//B3LYP/6-31G(d) des états de transition pour le transfert d'hydrogène intramoléculaire non assisté par l'eau (13a) et assisté par l'eau (13b-13d) dans MT. Les modèles comprennent une molécule H_2O , 2 molécules H_2O et 2 molécules H_2O filiformes dans les figures 13b, 13c et 13d, respectivement. Les états de transition pour la réaction non-assistée par l'eau de MB sont présentés figure 13e.

Tableau III.8 : Energie d'activation électronique de B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) sans assistance de l'eau ($n(H_2O) = 0$) et avec assistance de l'eau dans la tautomérie céto-énolique de la métamitronne et la dicétométribuzine dans les états singulet et triplet. Les géométries des états de transition respectifs sont présentées figures 13 et 14.

$n(H_2O)$	$S_0 \rightarrow S'_0$	$T_1 \rightarrow T'_1$	$S_0 \rightarrow S'_0$	$T_1 \rightarrow T'_1$
	Métamitronne		Dicétométribuzine	
0 (Figs III.13a, III.13e)	23,9	23,3	28,7	6,7
1 (Fig III.13b)	33,1	26,3		
2 (Fig III.13c)	39,6	35,2		
2, fil (Fig III.13d)	31,0	29,7		
9 (Fig III.14)	--	12,6		

Dans la figure III.13c, l'influence de l'interaction du solvant avec les deux atomes d'hydrogène du groupement amine primaire est étudiée. Dans la figure III.13d, le transfert d'hydrogène à travers un fil de deux molécules d'eau (mécanisme apparenté à celui de Grotthuss) (Cukiermen, 2006) est étudié.

Cependant, dans aucun de ces modèles la barrière d'activation ne chute significativement.

Dans le dernier modèle (Figure III.14 et tableaux III.7-III.8), les molécules du solvant eau couvrent toute la région au-dessus du cycle triazine, et dans l'état triplet, l'électron non apparié du radical sur l'azote central N(3) (voir figure III.11) est ainsi solvato. Si une telle approche n'avait aucun effet sur les espèces de l'état singulet, la stabilisation de l'espèce triplet de type énoil T'_1 est, en revanche, significative. Dans cet état, la densité de spin est de 0,86, 0,45, 0,39 et 0,22 sur N (5), N (3), C (2) et N (1), respectivement (voir les étiquettes sur la figure III.11). La géométrie de l'état de transition de la réaction de transfert-H $T_1 \rightarrow T'_1$ ressemble à celle de l'espèce produite (T'_1) et est ainsi fortement stabilisée par hydratation. Ainsi, en présence de molécules d'eau, la barrière d'énergie d'activation diminue considérablement. L'énergie libre d'activation à 298 K est de 11,5 kcal/mol pour cette réaction (l'énergie électronique respective est de 12,6 kcal/mol dans le tableau III.8) et la constante de vitesse est de $2,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Ainsi, le transfert intramoléculaire d'hydrogène dans l'état triplet peut être en compétition avec d'autres réactions d'inhibition impliquant l'espèce T_1 . En outre, nos résultats expliquent pourquoi l'eau joue un rôle clé en tant que solvant dans la formation de T'_1 . Ceci est en accord

avec les données expérimentales, car il a été démontré que la structure énol du triplet ne pouvait pas être détectée lorsque les réactions sont effectuées dans l'acétonitrile.

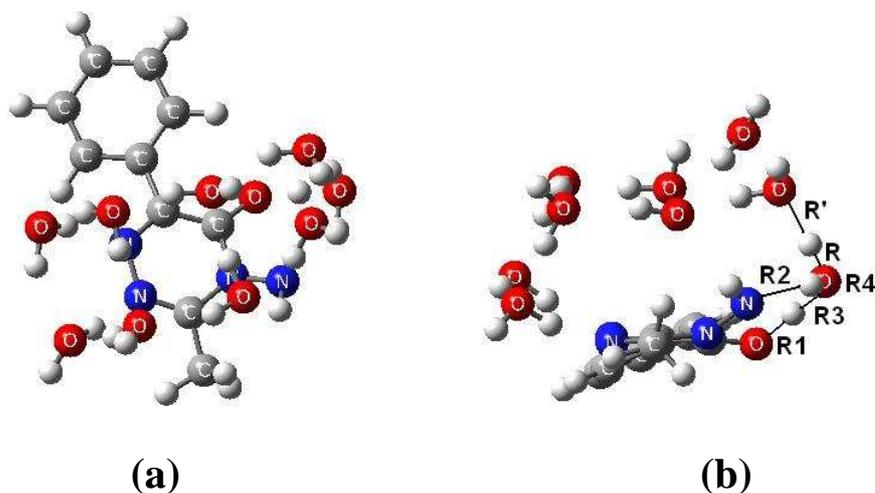
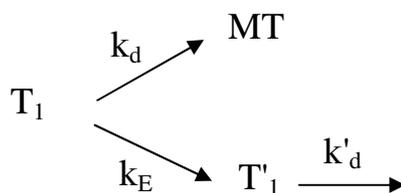


Figure III.14 : Grand modèle à clusters d'eau ($n = 9 H_2O$) - géométrie de l'état triplet $B3LYP/6-31++G(d,p // B3LYP/6-31G(d)$ de l'état de transition pour tautomérie céto-énolique assistée par l'eau dans MT (a: vue de dessus; b: vue de côté).

V.3- Attribution des transitoires observés T_1 et T'_1

Les calculs *ab initio* ont permis de mettre en évidence la formation de deux états excités triplets. Nous avons donc reconsidéré le calcul sur les absorptions transitoires mesurées à 375 et 560 nm afin de déterminer s'il était effectivement possible d'observer ces deux transitoires.

Les traces ont été traitées selon l'hypothèse 2 du § III.1 (page 37) à savoir $T_1 \rightarrow T'_1$. Le schéma réactionnel de disparition de T_1 est le suivant :



où k_d et k_E représentent, respectivement, les constantes de vitesse de désactivation et d'énolisation de T_1 et k'_d la constante de vitesse de disparition de T'_1 .

T_1 disparaît selon une loi du premier ordre avec une constante de vitesse apparente égale à $k_d + k_E$. T'_1 , quant à lui, apparaît avec une constante de vitesse égale à k_E et disparaît avec une constante de vitesse égale à k'_d .

La valeur de k'_d peut être obtenue expérimentalement à partir des données d'absorbance mesurées au-delà de 8 μs , c'est-à-dire quand T_1 a totalement disparu.

Par ailleurs, la valeur de $k_d + k_E$ peut être obtenue par intégration numérique en utilisant la cinétique de disparition de l'absorbance entre 0 et 8 μs . Nous avons optimisé la valeur de $k_d + k_E$ de façon à ce que la somme $A_{T_1}(t) + A_{T'_1}(t)$ soit le plus proche de la courbe expérimentale (a) de la figure III.10. Cette valeur est de $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

La constante de vitesse d'énolisation k_E a été évaluée par le calcul à $2,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Si on la compare à la valeur de $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, on en déduit que $k_d = 4,77 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et que 4,6 % de T_1 donne T'_1 .

V.4- Implication de T'_1 dans la déamination

La photodéamination n'est pas observée en l'absence d'oxygène, ce qui indique que l'étape clé implique la réaction de l'oxygène avec l'un des deux triplets. Plusieurs résultats prouvent que T'_1 , plutôt que T_1 , est l'espèce réactive. Tout d'abord, la photodéamination n'a pas eu lieu dans des solvants où la formation de T'_1 n'était pas observée. Le second argument est lié aux effets de l'oxygène. T_1 est piégé par l'oxygène avec une constante de vitesse bimoléculaire de $(1,3 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, 41% de T_1 est piégé par de l'oxygène en milieu aéré, alors qu'il est de 77% en solution saturée d'oxygène. Si T_1 était l'intermédiaire clé dans la voie de la déamination, on pourrait s'attendre à une déamination environ deux fois plus efficace en milieu saturé d'oxygène à ce qu'elle était dans les solutions aérées. Les mesures du rendement quantique invalident cette hypothèse. En revanche, la participation de T'_1 est compatible avec les données expérimentales, parce que sa formation est en compétition avec le piégeage de T_1 par l'oxygène. Considérant le rendement quantique de formation de l'oxygène singulet (0,50), la constante globale de vitesse de disparition de T_1 ($5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) et celle de la réaction de T_1 avec l'oxygène ($1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), le rendement quantique de la conversion intersystème est proche de l'unité. Compte tenu de ce résultat et la constante de vitesse de l'énolisation ($k_E = 2,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), un rendement quantique de 0,027 est obtenu pour la formation de T'_1 , en accord avec le rendement quantique de disparition de MT mesuré.

V.5- Origine de la différence de photoréactivité entre MT et MB

Il a été montré (**Pape et Zabik, 1972**) que MB subit la photodéamination dans des solvants non aqueux, contrairement à MT. Cependant, cette réaction était observée avec la formation simultanée de la dicétométribuzine (**Raschke et al., 1998**). Dans la référence (**Pape et Zabik, 1972**), il a aussi été montré que la photodégradation de MB se produit par deux voies compétitives, la sulfoxydation (qui donne la dicétométribuzine) et la déamination. Ainsi, la barrière d'activation $T_1 \rightarrow T'_1$ a été étudiée ici pour l'espèce dicétométribuzine, car il pourrait être le précurseur de la déamination. Dans la dicétométribuzine, l'état de transition est fortement stabilisé par les deux groupements carbonyle voisins (le groupement amino est plan dans cette espèce) et la barrière de l'énergie d'activation électronique est de 6,7 kcal / mol seulement (tableau III.8). Ainsi, dans MB, la sulfoxydation conduit à une espèce dicéto qui subit facilement une énolisation dans l'état triplet (voir schéma III.5).

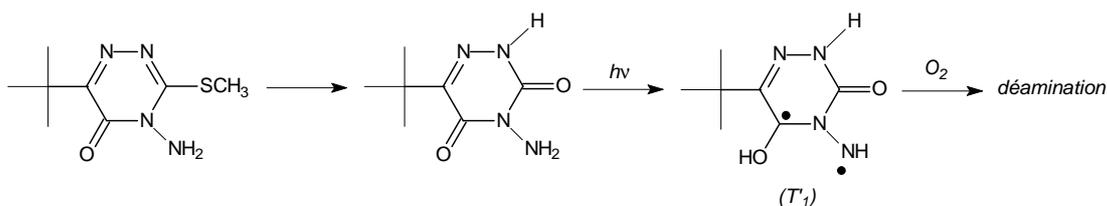


Schéma III.5 : Photodéamination de la métribuzine

Ce résultat explique clairement pourquoi la photodéamination de MB est observée dans des solvants non aqueux. Au contraire, dans MT, le groupement amino est stabilisé par un seul groupement carbonyle, et la barrière d'énergie d'activation $T_1 \rightarrow T'_1$ est très élevée dans des solvants non aqueux.

En outre, l'excitation de la structure dicéto dans le schéma III.5 donne lieu aux états excités singulet et triplet qui portent un certain caractère de transfert de charge parce que le doublet libre de l'azote du groupement aminé est conjugué avec le système π de la structure cyclique. L'examen des moments dipolaires et des distances de la liaison hydrogène O \cdots H confirme cette analyse, puisque le premier a augmenté de 2,16 D à 2,82 D, en passant de S₀ à T₁, tandis que les distances de la liaison hydrogène intramoléculaire ont été simultanément raccourcies. Cependant, cet effet est beaucoup plus faible que dans les aminofluorénones, et une étude plus approfondie de ces écarts serait d'un grand intérêt pour comprendre la trempe et la réactivité de ces espèces.

V.6- Mécanisme de déamination de T₁

Le mécanisme de photodéamination est maintenant étudié à partir de calculs théoriques. Lorsque MT est irradiée au dessus de 300 nm, les états T₁ et T'₁ peuvent se comporter comme des inhibiteurs d'oxygène ou réagir avec O₂ triplet. Alors que le quintette SEP est non réactif, la réaction sur les surfaces adiabatiques du triplet et du singulet nécessite une étude approfondie. Toutefois, comme indiqué sur la **figure III.15 a** T'₁ n'a pas réagi avec O₂ sur la SEP du triplet. Ainsi, la réaction de l'oxygène avec T'₁ a été étudiée sur la SEP adiabatique du singulet. Deux séries de réactions ont été caractérisées au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) de la théorie. Ces résultats sont présentés sur les **figures III.15 b** et **III.16**. A la surface du singulet, la structure réactive indiquée sur la **figure III.15 b** est réorganisée sans barrière en un hydroperoxyde. Cette espèce apparaît également comme structure I sur la **figure III.16**. Un réarrangement intramoléculaire a abouti à la structure déaminée II dans la **figure III.16**. La barrière d'activation dans cette étape est d'environ 15 kcal/mol en dessous de l'excès d'énergie des réactifs (T'₁ + O₂). L'étape suivante consiste en la libération d'une molécule d'eau (structure III). Dans cette réaction, la barrière d'activation est de 23,2 kcal / mol en dessous de l'énergie excédentaire. L'acide nitreux et MT déaminée ont été finalement obtenus (**indiqué comme structure IV**).

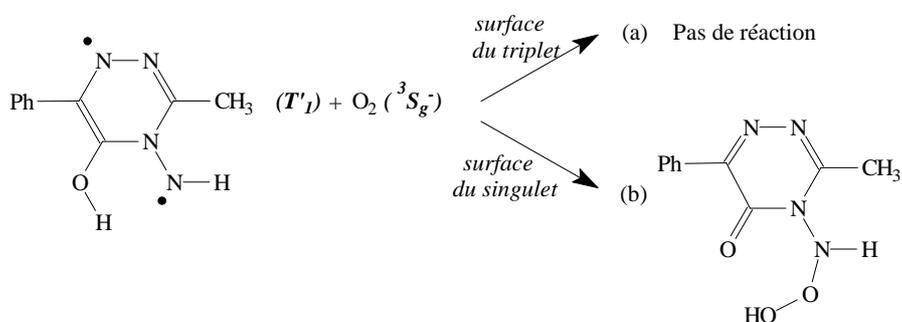


Figure III.15 : La réactivité de T'₁ avec l'oxygène triplet sur les surfaces d'énergie potentielle adiabatique du singulet et du triplet.

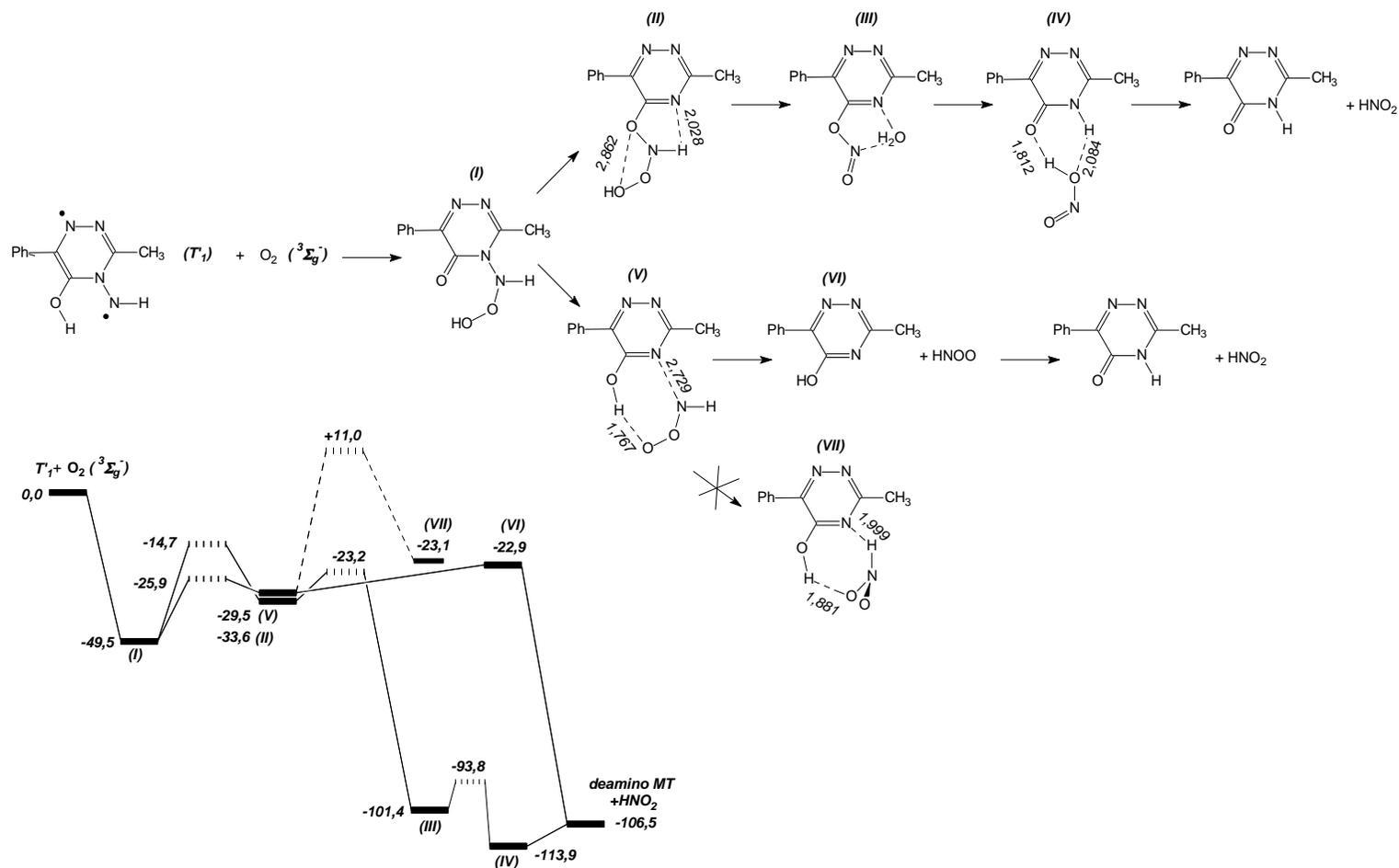


Figure III.16 : Mécanisme de la photodéamination de MT (longueurs de liaison en Å). Les niveaux d'énergie sont montrés en gros plan (énergies en kcal / mol). Le niveau d'énergie de référence est celui des réactifs. Les lignes en gras et en pointillés représentent des minima locaux et des états de transition, respectivement.

Il a été constaté qu'une autre voie réactive implique la dissociation thermique directe de la liaison N-N : dans la structure V, le fragment $\text{HN}^{\ominus}\text{O}^{\ominus}\text{O}$ est stabilisé par des interactions à longue portée (la distance de liaison N-N est 2,729 Å dans ce cas). Ainsi, la dissociation thermique et le réarrangement en plus de l'espèce HNOO sont susceptibles de produire l'espèce déaminée et l'acide nitreux. Les deux séries de réactions impliquent des barrières d'activation en dessous de l'excès d'énergie et procèdent compétitivement vers la déamination de MT.

Enfin, il a été constaté que le réarrangement intramoléculaire dans la structure V donnait la structure VII, c'est à dire un complexe longue portée qui comportait le fragment $\text{HN}(\text{O})\text{O}$. Cependant, l'énergie d'activation est très élevée (11 kcal/mol au-dessus du surplus d'énergie) et ce processus n'est pas compétitif avec les autres voies réactives précitées.

V.7 - Autres réactions

La réaction concertée de l'oxygène triplet avec T'_1 a également été étudiée. Dans T'_1 , la densité de spin est grande sur N (1), N (3) et C (2) (voir les étiquettes sur la figure III.11). La réaction qui implique une structure de dioxygène ponté tel que représenté dans le schéma III.6, spontanément donne lieu à l'ouverture du cycle triazinique. Cependant, cette espèce à cycle ouvert n'a pas été détectée dans notre laboratoire. Cela peut être dû aux contraintes de spin électronique, nécessaires dans les réactions concertées des deux espèces à cycle-ouvert, ou des contraintes stériques induites par de fortes interactions de solvant.

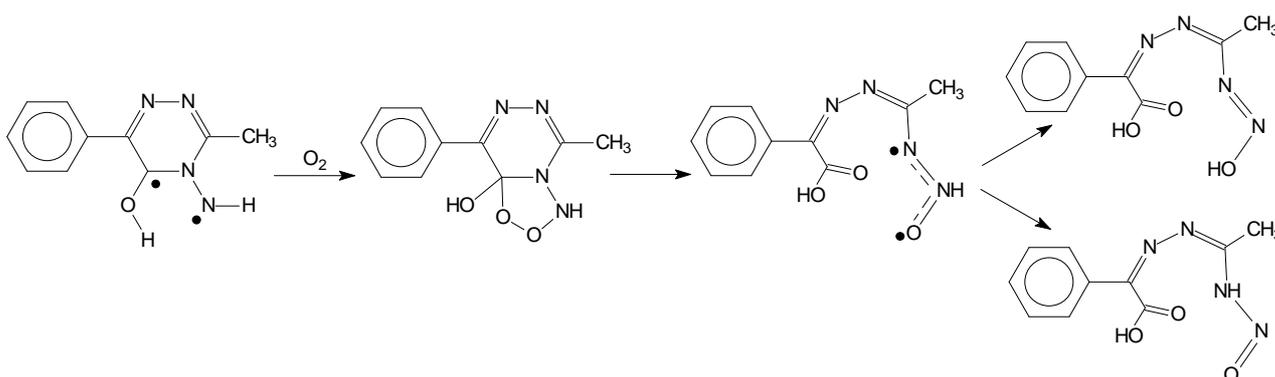


Schéma III.6 : Réaction d'ouverture du cycle concertée de l'oxygène triplet et du triplet de MT (structure énol) sur la plus basse SEP du singulet

Enfin, l'interaction d'une liaison sigma dans CH_3 et le système triazinique π , connu sous le nom de hyperconjugaison, peut conduire à une espèce avec des structures méthylène et énol.

Dans le schéma III.7, les structures A et B sont respectivement 38,5 et 27,7 kcal / mol au-dessus de MT, au niveau B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). Ainsi, cette réaction n'est pas prévue dans les conditions du dispositif expérimental décrit ici. B est en effet fortement déstabilisé par rapport à MT parce que les cycles phényle et triazine ne sont pas coplanaires dans cette structure.

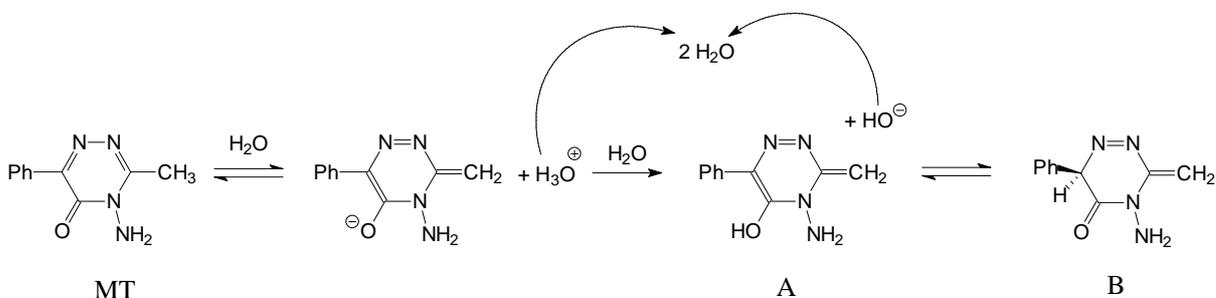


Schéma III.7: Formation d'une structure méthylidène par hyperconjugaison

VI- Conclusion

Il est démontré que la métamitronne subit une photodéamination à travers un mécanisme original. L'étape clé est l'énolisation de l'état excité triplet cétonique vers une structure excitée diradical avec une grande densité de spin sur le groupement amino pendent. Il est intéressant de noter que la barrière d'activation de cette tautomérie céto-énol est considérablement réduite par hydratation. Cela explique pourquoi la photodéamination n'est pas observée dans les solvants non aqueux. Au contraire, tandis que l'état excité triplet céto réagit avec l'oxygène par transfert d'énergie et formation de l'oxygène singulet, le diradical triplet réagit avec l'oxygène dans une réaction d'addition qui conduit à un hydroperoxyde. Le réarrangement intramoléculaire de cette dernière espèce conduit finalement à la déamination avec formation de l'anion nitrite.

CHAPITRE IV

Effet de la Matière Organique Dissoute et de la riboflavine sur la transformation photoinduite des contaminants organiques

I- Introduction

Ce chapitre est une synthèse bibliographique récapitulant les travaux réalisés sur les propriétés photosensibilisatrices ou photoinductrices de la riboflavine et de la Matière Organique Chromophorique Naturelle Dissoute dans le compartiment aquatique ainsi que de leur mélange, sur la phototransformation des contaminants dans l'environnement.

Ce chapitre décrit la nature des principales espèces réactives générées par irradiation de la riboflavine et de la Matière Organique Chromophorique, leurs techniques d'identification, leurs modes de formation et leurs capacités à induire la transformation des polluants organiques. L'action photosensibilisatrice sur les micropolluants organiques - traités individuellement ou rassemblés en groupes de composés présentant des analogies structurales déterminantes - est exposée dans sa dimension cinétique (accélération ou inhibition) ainsi que dans sa dimension orientation (principales voies de transformation).

II- Riboflavine (Ri)

La vitamine B₂ ou riboflavine a été découverte en 1932. Elle joue un rôle extrêmement important dans les transferts d'électrons après transformation en flavine mononucléotide, FMN, et flavine-adénine dinucléotide, FAD.

La riboflavine est un dérivé de l'isoalloxazine, substitué en C₅ par un sucre, le ribitol (ribose + flavine = riboflavine), qui est phosphorylé pour donner la flavine mononucléotide, ou FMN, et la flavine-adénine dinucléotide, ou FAD.

La riboflavine est sensible à la lumière qui la décompose. Elle forme des complexes avec les métaux comme l'argent, le cuivre et le mercure.

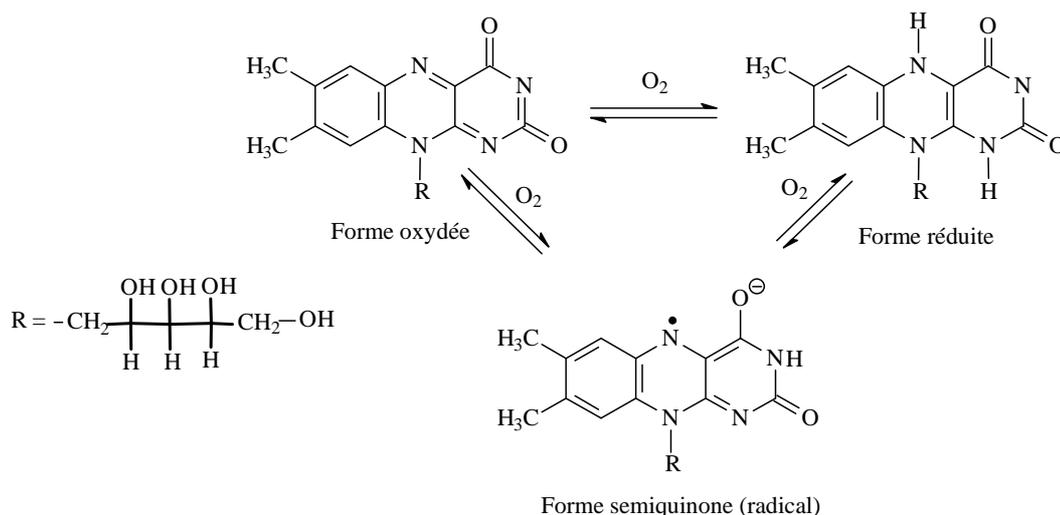


Figure IV.1 : Structure chimique de la riboflavine (Ri)

La propriété essentielle du noyau isoalloxazine est de participer à des transferts d'électrons, à un électron, ou à deux électrons à la fois. Elle participe à l'oxydoréduction de l'oxygène moléculaire en H₂O₂ et à son clivage.

Sous sa forme oxydée, le noyau de la riboflavine est plan et sous sa forme réduite, il se plie en forme de toit.

Les flavines réduites sont des donneurs d'électrons au fer des cytochromes, à l'oxygène moléculaire qui devient, par acceptation d'un électron, le radical superoxyde O₂^{•-} et de deux électrons, le peroxyde O₂²⁻ (H₂O₂).

III- Substances Humiques

De nombreux articles-revues et ouvrages pédagogiques (**Brezonik, 1994; Schwarzenbach et al., 2003**) ont été consacrés, en ce dernier quart de siècle, à la description et à la mesure de l'importance des phototransformations directes et indirectes de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques. Un aspect majeur de ces études porte sur l'identification des différentes espèces transitoires réactives, formées dans les eaux naturelles illuminées par le soleil, et sur l'évaluation de leurs concentrations et des constantes de vitesse de leur réaction avec les polluants. L'objectif final étant d'établir les vitesses des phototransformations indirectes dans les conditions environnementales.

III.1- Définition et Caractérisation de la Matière Organique Naturelle (MON)

La MON comprend toutes les substances organiques qui ne font pas partie des organismes vivants mais qui y en sont dérivées, en tant que produits de leur métabolisme ou de leur décomposition. La MON peut être subdivisée en Matière Organique Particulaire (MOP) et Matière Organique Dissoute (MOD). Cette dernière constitue la fraction la plus abondante.

En dépit de la complexité chimique qui caractérise la MOD, il a été possible d'identifier ses différents constituants selon leur taille et leur polarité, leurs propriétés acido-basiques et les familles auxquelles ils s'apparentent (**Leenheer et Croue, 2003**). La MOD renferme de la matière autochtone, qui trouve son origine dans les eaux naturelles, et de la matière allochtone, qui provient des sols (**Steelink, 2002**). Les Substances Humiques (SH) qui regroupent les Acides Humiques (AH) et les Acides Fulviques (AF) constituent une fraction significative de la MOD et l'essentiel de sa composante colorée (**Steelink, 2002**). Les unités structurales des SH peuvent être identifiées par différentes méthodes (**Averett et al., 1989; Gaffney et al., 1996**). Elles comprennent les groupements fonctionnels les plus courants : carboxylique, phénolique, cétone, éther et ester. La composante aromatique est analysée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du carbone-13. L'indice d'aromaticité ainsi obtenu présente une corrélation positive avec le coefficient d'absorption spécifique à 280 nm (**Chin et al., 1994**). Les groupements quinoniques, qui peuvent être détectés par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) (**Choudhry, 1981**), semblent jouer un rôle-clé comme intermédiaires du transfert d'électron conduisant à la réduction des polluants organiques dans des conditions anoxiques (**Dunnivant et al., 1992**). Selon sa concentration, la MOD va impartir une coloration jaunâtre à brunâtre aux eaux de surface.

III.2- Réactivité photochimiques des Matières Organiques Naturelles

III.2.1- Processus photochimiques majeurs de la MODC

Les principaux processus photochimiques qui suivent l'absorption de la lumière par la MODC et aboutissent à la photodégradation d'un polluant P sont résumés dans le schéma IV.1.

Par absorption d'un photon, un chromophore de la MOD est promu à l'un des nombreux états excités singulets. Il s'en suit, soit une séparation de charge avec formation d'un électron hydraté et du radical-cation $\text{MODC}^{\bullet+}$, soit une relaxation vibrationnelle à l'état excité singulet de plus basse énergie. L'oxygène moléculaire, qui est généralement présent à des concentrations importantes dans les zones photiques des eaux de surface, capte la majorité des électrons hydratés pour former le radical-anion superoxyde.

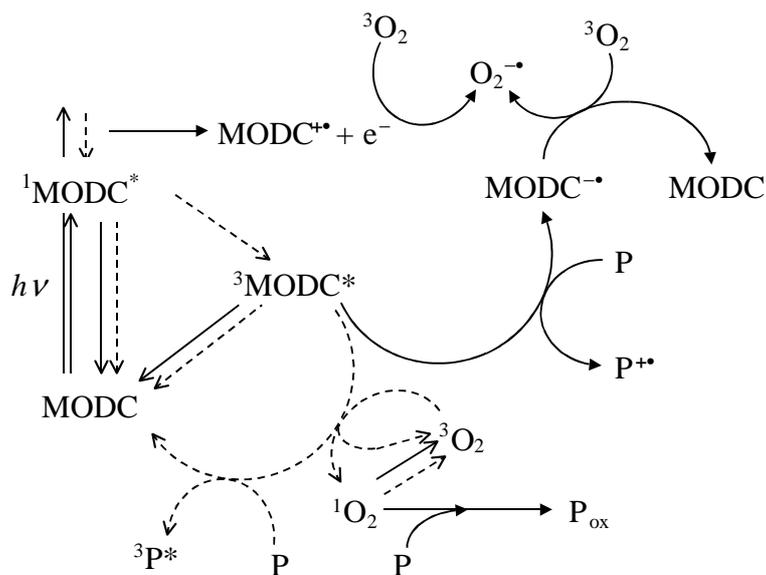


Schéma IV.1 : Processus photochimiques majeurs de la MODC

selon Richard et Canonica (2005)

Avec un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde, le premier état excité singulet ne dure généralement pas suffisamment longtemps pour enclencher une réaction photochimique avec les substances dissoutes. Deux processus de désactivation, la fluorescence et la conversion (ou transition) interne, ramène le chromophore de son état excité singulet à son état fondamental singulet, alors que la transition intersystème génère le premier état excité triplet du chromophore. Grâce à un temps de vie plus long (de l'ordre de la microseconde), ce dernier peut initier une réaction avec une espèce dissoute. Deux processus intramoléculaires, la phosphorescence et la transition intersystème (qui peuvent être renforcés par la présence de certains groupements fonctionnels présents dans la molécule) contribuent à la désactivation de l'état excité triplet à l'état fondamental singulet du chromophore.

Dans les conditions environnementales habituelles (eaux aérées), l'inhibition par l'oxygène moléculaire est un processus très efficace de désactivation de l'état excité triplet, limitant le temps de vie de ce dernier à environ 2 μ s. A l'issue de cette réaction, l'oxygène peut, soit se désactiver, soit se transformer en oxygène moléculaire singulet ($^1\text{O}_2$).

La MODC est régénérée par réaction de $\text{MODC}^{\bullet-}$ avec O_2 , avec formation de l'anion superoxyde. Le polluant oxydé ($\text{P}^{\bullet+}$) peut réagir de différentes manières qui devraient toutes aboutir à la formation de composés oxydés. Cependant, ces considérations ne sont que des principes car la réactivité « directe » de $^3\text{MODC}^*$ avec un substrat n'a jamais été formellement démontrée.

III.2.2 - Etats excités triplets de la MODC : $^3\text{MODC}^*$

Il existe deux modes d'interaction de l'état excité triplet de la MODC avec les polluants organiques : le premier est un transfert d'énergie triplet-triplet, un processus non-radiatif qui conduit à la désactivation du triplet de la MODC et à la formation simultanée de l'état excité triplet du polluant organique. Peu d'exemples de ce type de réaction sont rapportés dans la littérature, a priori, seule l'isomérisation cis-trans du 1,3-cyclopentadiène (Zepp et al., 2002). Le second est une réaction photorédox conduisant à la réduction de la MODC (gain d'un électron, $\text{MODC}^{\bullet-}$), et à l'oxydation du polluant organique (perte d'un électron, $\text{P}^{\bullet+}$). La représentation de la réaction rédox comme un transfert d'électron est de pure forme ; elle inclut aussi le transfert d'un atome d'hydrogène du polluant à la MODC. Les réactions photochimiques les plus rapides se font avec des composés riches en électrons comme les phénols et le 2,4,6-triméthylphénol (Canonica et al., 2002). D'autres composés peuvent sembler-t-il être oxydés par $^3\text{MODC}^*$ comme les herbicides de la famille des phénylurée, (Aguer and Richard, 1996; Gerecke et al., 2001) et l'herbicide mécoprop (Cavani et al., 2009).

Prouver la réaction directe d'un polluants avec $^3\text{MODC}^*$ n'est pas aisée. Généralement, le mécanisme réactionnel est établi en étudiant l'influence de l'oxygène sur la réaction (Halladja et al., 2007).

III.2.3 - Oxygène singulet : $^1\text{O}_2$

Dans les eaux de surface oxygénées, la présence de MODC induit la photoproduction d'oxygène singulet. La réaction de $^3\text{MODC}^*$ avec l'oxygène moléculaire permet la formation d'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Cette réaction entre en compétition avec la désactivation de $^3\text{MODC}^*$ et sa réaction avec les composés organiques présents en solution (MODC elle-même, substrats organiques) (Halladja et al., 2007).

L'oxygène singulet est alors temporellement capable d'oxyder toute une gamme de composés organiques. La concentration de $^1\text{O}_2$ dans les eaux photoirradiées peut être le plus facilement déterminée par le suivi de la cinétique de consommation de molécules-sondes sélectives : 2,5 diméthylfuranne, alcool furfurylique (FFA)... (Haag and Hoigne, 1986).

Haag et Hoigné (1986) ont montré qu'à la surface de différentes eaux naturelles, la concentration quasi stationnaire en oxygène singulet est d'autant plus grande que le compartiment aquatique est riche en carbone organique dissout. Ces concentrations diminuent quand la profondeur augmente du fait de l'atténuation du flux lumineux par les composés chromophores ou les espèces diffusantes. Le Tableau IV. donne des valeurs à la surface et à 1 m de profondeur.

Tableau IV. 1 : Demi-vies et concentrations quasi-stationnaires en oxygène singulet dans différents compartiments aquatiques, selon Haag et Hoigné (1986).

	DOC (mg.L^{-1})	$t_{1/2}$ FFA (h) à la surface	$[^1\text{O}_2]$ (10^{-14} mol.L $^{-1}$) à la surface	$[^1\text{O}_2]$ (10^{-14} mol.L $^{-1}$) à 1 m de profondeur
Lac Greifensee	3,5	20	8	4,6
Etang de la Gruyère	13	6	28	1,5
Fleuve Rhin	3,2	27	6	3,6
Eaux de rejet	15	14	11	2,2

Une étude récente (Latch and McNeill, 2006) a montré que les concentrations apparentes en oxygène singulet $[^1\text{O}_2]_{\text{app}}$, mesurées en utilisant des molécules-sondes hydrophobes chimiluminescences, augmentaient avec l'hydrophobicité de la sonde et atteignaient des valeurs jusqu'à 100 fois supérieures à celles qui étaient mesurées par une sonde hydrophile conventionnelle comme l'alcool furfurylique (FFA). Les auteurs concluent

que $^1\text{O}_2$ se forme principalement au centre de la microzone hydrophobe où il se retrouve alors en concentration plus élevée que dans la zone hydrophile.

III.2.4 - Autres espèces réactives

D'autres espèces réactives, telles que les électrons solvatés, les radicaux hydroxyle, les radicaux carbonate et tous les radicaux dérivés de la MOD (radicaux centrés sur le carbone, oxygène ou peroxygène), peuvent se former par irradiation de la MODC, mais leurs vitesses de production sont beaucoup plus faibles que celles des états triplets de MODC et de l'oxygène singulet.

Ces espèces réactives peuvent réagir sur certains substrats avec des constantes de vitesses très élevées et être les principales espèces responsables de la transformation de polluants organiques. Les concentrations quasi-stationnaires de ces espèces réactives sont mentionnées Tableau IV. 2. Les concentrations quasi-stationnaires des radicaux carbonate peuvent être jusqu'à 1000 fois plus grandes que celles des radicaux hydroxyle (**Sulzberger et al., 1997**).

Le peroxyde d'hydrogène, bien qu'il soit considéré comme une espèce réactive oxygénée et un acteur important en photochimie aquatique, est volontairement omis parce qu'aucune preuve de son action directe sur les polluants organiques en milieu aquatique n'existe.

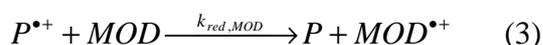
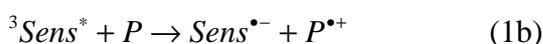
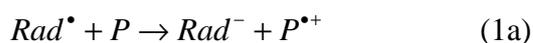
Tableau IV. 2 : Ordre de grandeur des concentrations quasi-stationnaires d'espèces réactives dans des compartiments aquatiques exposés à la lumière solaire, selon ⁽¹⁾(Frimmel, 1994) et ⁽²⁾(Lam et al., 2003)

Espèces réactives	Concentration quasi-stationnaire (mol.L ⁻¹)
e_{aq}^-	2×10^{-17} (1)
$\text{O}_2^{\bullet-}$	$(0,2-50) \times 10^{-17}$ (1)
H_2O_2	$10^{-5} - 10^{-7}$ (1)
$\text{CO}_3^{\bullet-}$	$10^{-13} - 10^{-15}$ (2)
OH^\bullet	10^{-8} (1)

IV- Effet inhibiteur de la matière organique dissoute (MOD) sur l'oxydation induite par le triplet des contaminants aquatiques

Il est bien établi que les états excités triplet des chromophores organiques, notamment dans les cétones, peuvent induire l'oxydation des substrats organiques par transfert d'électron ou d'atome d'hydrogène. Une telle oxydation a été montrée pour être pertinente, dans des conditions généralement satisfaisantes dans l'environnement aquatique, pour plusieurs phénols (**Canonica et al., 1995 ; Canonica et al., 2000**) et phénylurées (**Canonica et al., 2006**),

Malgré le fait que la MODC peut améliorer la transformation des contaminants aquatiques en agissant comme un photosensibilisateur (non seulement, comme mentionné précédemment, pour le cas des oxydations induites par le triplet, mais aussi par divers autres mécanismes) (**Richard et Canonica, 2005**) elle peut également empêcher la dégradation des micropolluants comme un absorbant de lumière, réduisant ainsi la vitesse des photons disponibles pour les photoréactions, ou en tant que capteur d'oxydants réactifs, tels que les radicaux hydroxyle (**Zepp et al., 1987 ; Brezonik et Fulkerson-Brekken, 1998**) et les radicaux carbonate (**Larson et Zepp, 1988 ; Canonica et al., 2005**). Lors d'une étude précédente (**Canonica et al., 2005**), il est devenu évident que la MOD pourrait inhiber l'oxydation des contaminants organiques par une troisième voie, en plus de l'effet écran de la lumière et mécanismes de capture des oxydants. Prenons l'étape primaire de l'oxydation d'un contaminant organique, noté P, réagissant avec un radical oxydant, Rad^\bullet , ou un état excité triplet, $^3Sens^*$. Le résultat d'une telle réaction est (dans le cas du transfert d'un électron) un radical cation, $P^{\bullet+}$ (l'équation (1a) et (1b)). **Canonica et Laubscher (2008)** considèrent, par souci d'illustrer le principe, un schéma réactionnel simple purement hypothétique, qui se compose de deux voies réactionnelles distinctes pour $P^{\bullet+}$, la première (l'équation (2)) conduisant à la formation irréversible d'un produit d'oxydation, P_{OX} , et la seconde (équation (3)) impliquant la réduction de $P^{\bullet+}$ par la MOD pour réformer le composé parent, tout en générant un radical oxydé de la MOD, $MOD^{\bullet+}$.



D'après **Canonica et Laubscher (2008)**, les études systématiques sur la capacité de la MOD à inhiber l'oxydation des contaminants organiques en réduisant leurs intermédiaires réactionnels n'ont jamais été effectuées. Le but de leur étude est d'explorer la survenance d'un tel effet à travers une large gamme de contaminants aquatiques réels ou potentiels et de quantifier la diminution des vitesses d'oxydation. L'état excité triplet de la benzophénone-4-carboxylate (CBBP) a été choisi comme oxydant, car, en raison de son grand potentiel standard de réduction à un électron de 1,83 V vs.NHE (**Loeff et al., 1993**), il est capable d'oxyder une grande variété de composés. En outre, à faibles concentrations de contaminants organiques et MOD utilisées dans cette étude, l'irradiation UV à l'état stable de CBBP garantit une concentration constante et stable de l'état triplet excité de l'oxydant, $^3\text{CBBP}^*$.

IV.1- Inhibition induite de l'oxydation par la MOD

La figure IV.2, donne le facteur d'inhibition (FI) qui est le rapport entre la constante de vitesse corrigée en présence de CBBP et d'acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA) et la constante de vitesse corrigée en présence de CBBP, déterminé pour l'oxydation de 22 contaminants organiques en présence de CBBP et SRFA à une concentration de 2,5 (mg de C).L⁻¹ (**Canonica et Laubscher, 2008**).

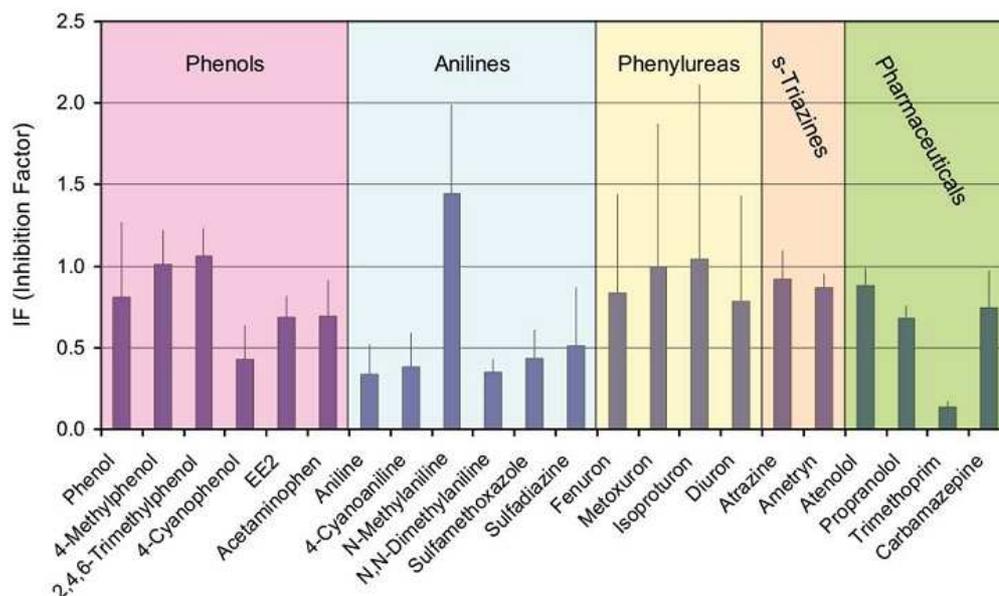


Figure IV.2 : Facteur d'Inhibition pour l'oxydation de composés cibles mesuré en utilisant 2,5 (mg de C) L⁻¹ d'acide fulvique de la rivière Suwannee. Les barres d'erreur représentent 95% des intervalles de confiance (Canonica et Laubscher, 2008).

Environ la moitié des composés montrent un facteur d'inhibition nettement inférieur à 1, indiquant que l'inhibition de l'oxydation est présente. La plupart des anilines (y compris les sulfamides) affichent une forte inhibition, avec $FI \leq 0,5$, excepté la N-méthylaniline, qui est le seul composé montrant une amélioration de la vitesse d'oxydation corrigée en présence de SRFA. L'inhibition la plus prononcée est observée avec le triméthoprim (FI = $0,13 \pm 0,04$), tandis que les phénols et les phénylurées riches en électrons sont pratiquement exempts d'effet inhibiteur de la MOD. Il est important de noter que l'effet écran des SRFA à la concentration utilisée peut être négligé. Selon le schéma hypothétique simple présenté ci-dessus, il serait raisonnable de relier l'ampleur de l'effet de l'inhibition à la capacité oxydante du radical cation P^{*+} , intermédiaire de l'oxydation. Cependant, ce principe est difficile à généraliser, parce que le radical peut subir différentes transformations rapides, qui affectent sa capacité oxydante, avant de réagir avec la MOD. Pour les phénols et les phénylurées, les cations radicaux sont connus d'être rapidement déprotonés en raison de leur pKa très faible, (**Canonica et al., 2000 ; Canonica et al., 2006**) donnant les radicaux phénoxye et phénylurée correspondants, qui ont des potentiels de réduction standard à un électron beaucoup plus faibles que les radicaux cations. Dans la série des phénols étudiés par **Canonica et Laubscher (2008)**, l'évolution observée de la décroissance de FI avec l'augmentation du potentiel de réduction des radicaux phénoxye semble confirmer l'hypothèse. Le comportement anormal de la N-méthylaniline ne peut pas être expliqué dans le cadre de cette étude. L'amélioration observée de l'oxydation de ce composé pourrait être due à une réaction directe de ses produits intermédiaires d'oxydation avec la MOD pour former des produits stables, ou à la formation de photo-oxydants supplémentaires, particulièrement efficaces pour oxyder la N-méthylaniline, à la suite de la réaction entre ${}^3\text{CBBP}^*$ et MOD.

Ces résultats sont confirmés par les travaux de **Wenk et al. (2011)** en choisissant plusieurs types de le MOD à des concentrations variées. En présence du 2-acétonaphtone (2-AN) comme photosensibilisateur, les résultats étaient presque similaires avec ceux en présence de CBBP excepté pour le triméthoprim (Tri) qui a montré une forte inhibition (80% d'inhibition avec 0,5 mg C.L-1 de SRFA) en présence de CBBP alors qu'en présence du 2-AN, le comportement est inversé avec une augmentation de la vitesse d'oxydation du substrat avec l'augmentation de la concentration de SRFA. Ceci explique la faible réactivité du ${}^3\text{2-AN}^*$ avec Tri. **Wenk et al. (2011)** ont interprété cette augmentation de vitesse d'oxydation du 4-MP et Tri comme étant due à la formation d'autres espèces oxydantes par l'interaction du ${}^3\text{2-AN}^*$ avec MOD, ce qui pourrait ajouter une voie de réaction supplémentaire pour l'oxydation du substrat.

Wenk et al. (2011) ont utilisés deux autres MOD (NAFA : nordic aquatic fulvic acid ; PLFA : pony lake fulvic acid). NAFA est similaire à SRFA avec une forte composante allochtone alors que le PLFA montre un comportement complexe. Les tendances observées dans le système avec CBBP et PLFA sont presque les mêmes que pour les deux MODs précédentes avec une légère déviation sur la vitesse d'oxydation du sulfaméthoxazole à faible [PLFA].

IV.2- Réduction des intermédiaires d'oxydation des contaminants par la matière organique dissoute (MOD)

Bien que l'effet écran de la MOD (**Leifer, 1988**) a été étudié, peu de données ont été publiées sur la réduction des intermédiaires d'oxydation par la MOD (**Canonica et Laubscher, 2008**). Cette réduction peut être considérée comme un cas alternatif de piégeage, où une transformation intermédiaire du contaminant P réagit avec la MOD plutôt que l'espèce réactive oxydative (voir équations 1-3).

La réduction des intermédiaires d'oxydation par la MOD est plausible (**Aeschbacher et al., 2010**) parce que la MOD contient diverses fractions organiques, en particulier les groupements fonctionnels phénoliques, qui peuvent agir comme antioxydants. Il convient de noter que dans le schéma réactionnel cité auparavant (équations 1-3), P^{*+} peut être réduit au produit parent P (régénération du produit parent).

Pour l'oxydation induite par le triplet, **Wenk et al. (2011)** ont sélectionné quatre composés cibles à oxyder : (i) le 4-méthylphénol (4MP) en tant que représentant des composés pour lesquels aucune inhibition par la MOD de l'oxydation induite par le triplet n'a été observée, (ii) la N, N-diméthylaniline (DMA), et les deux antibiotiques (iii) le sulfaméthoxazole (SMX) et (iv) le triméthoprime (TRI) comme composés montrant l'inhibition par la MOD. Les études ont été élargies pour examiner l'influence sur l'oxydation de plusieurs types de MOD et sur l'eau de lac avec l'utilisation de la 2-acétonaphtone (2AN) en tant que photosensibilisateur (et l'état excité triplet précurseur) en plus de la CBBP.

Donc l'inhibition de l'oxydation observée est due à la réduction des produits intermédiaires d'oxydation à leur produit parent avec une oxydation concomitante de la MOD. Un tel modèle est applicable à d'autres réactions d'oxydation à savoir, celles induites par les radicaux hydroxyle, carbonate ou sulfate.

IV.3- Intérêt pour la photochimie aquatique

Wenk et al. (2011) concluent que l'oxydation de certains contaminants aquatiques induite par le triplet peut être inhibée par la présence de la MOD. L'utilisation de 2AN comme photosensibilisateur modèle a permis de vérifier l'effet inhibiteur de la MOD dans le cas de l'oxydation par les états excités triplet possédant un pouvoir oxydant relativement faible, ce qui soutient l'hypothèse que les oxydations induites par $^3\text{MOD}^*$ devraient aussi être soumises à une telle inhibition par la MOD. Il a été également montré quelques limitations de ce résultat, qui se manifestent en particulier lorsque l'on considère l'oxydation renforcée du 4-MP lors de l'ajout de la MOD. Probablement, une réaction secondaire indésirable est introduite, qui pourrait résulter de la formation complexe entre l'état fondamental de 2AN et MOD conduisant à une production améliorée de photo-oxydants. L'emploi des photosensibilisateurs chargés négativement (comme CBBP), qui tendent à la formation faible d'un complexe avec MOD à pH neutre, pourrait en partie éviter de telles réactions, mais ne les élimine pas complètement. Malgré cette limitation, l'utilisation de photosensibilisateurs modèles donne accès à des données précieuses pour l'étude des phototransformations indirectes de contaminants aquatiques, pour lesquelles la MOD peut agir non seulement comme un photosensibilisateur mais aussi comme un inhibiteur de leur transformation. En ce qui concerne cette double fonction de la MOD, il est intéressant de noter que principalement les allochtones, la MOD très aromatique (comme SRFA) présentent généralement une plus forte inhibition de l'oxydation induite par le triplet ainsi qu'une faible réactivité photochimique. Des différences similaires dans la réactivité photochimique ont été récemment observées par **Guérard et al. ((2009 (a); 2009(b))** pour la transformation induite par $^3\text{MOD}^*$ de la sulfadiméthoxine et du triclocarban. Il peut être conclu que, particulièrement pour les contaminants affectés par l'inhibition de l'oxydation, leur phototransformation induite par $^3\text{MOD}^*$ varie considérablement selon le type de la MOD, et est tout à fait inefficace pour les MODs fortement aromatiques.

V- Mécanisme de l'action photosensibilisatrice d'un mélange acide humique-riboflavine sur la dégradation des contaminants dans l'eau

Comme pour les substances humiques, la riboflavine (Ri, Vitamine B2) est présente dans les eaux de rivière, de lac et de mer (**Momzokoff et al., 1983 ; Chacón et al., 1998**). Ces deux constituants de l'eau (riboflavine et substances humiques) jouent individuellement un

rôle important dans la dégradation photochimique des polluants organiques (**Paul et al., 2005 ; Neamtu et Frimmel, 2006 ; Barbieri et al., 2008**)

La plupart des contaminants de l'eau sont incolores et ne peuvent pas être dégradés par irradiation directe à la lumière du jour. Ce problème a déclenché l'étude de leur décomposition photosensibilisée (**Burrows et al., 2002 ; Amat-Guerri et García, 2005**). Dans ce contexte, la dégradation est réalisée par le biais d'espèces réactives oxygénées ou non oxygénées. En conséquence, l'étude de la capacité photosensibilisatrice des AH et Ri et du mécanisme photochimique de dégradation des contaminants, en solution aérée et sous irradiation lumineuse dans l'environnement, est un sujet d'intérêt croissant (**Parajes et al. 2011 ; Neamtu et Frimmel, 2006 ; García, 1994 ; Leech et al., 2009 ; Amat-Guerri et García, 2005 ; Aguer et Richard, 1991 ; Peng et al., 2006 ; Haggi et al., 2004 ; Kepczynski et al., 2007 ; Boreen et al., 2008 ; David Gara et al., 2009**).

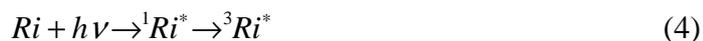
Néanmoins, la composition des eaux naturelles n'est pas simple, et la présence simultanée de plusieurs chromophores absorbants de lumière peut constituer une image complexe du point de vue de prédire l'efficacité de la dégradation photochimique basée sur le comportement individuel des sensibilisateurs isolés. Dans ce cas, les connaissances des étapes mécanistiques régissant les processus de photodégradation et le potentiel des effets synergique ou inhibiteur des photosensibilisateurs peuvent aider à modéliser et à prévoir le devenir des contaminants présents dans le milieu naturel.

En 2003, **Zeng et al.** ont étudié l'effet photosensibilisateur du système AH /Ri, sur un hydrocarbure polycyclique 6-aminochrysène (6-AC) comme contaminant aquatique. Ils ont étudié l'effet de concentrations de différents mélanges Ri (jusqu'à 0,1 mM) - acide humique de rivière (jusqu'à 80 µg/ml) sur la vitesse de photodégradation du 6-AC. La présence de AH à des concentrations > 20 µg/ml inhibe la phototransformation du 6-AC en raison de l'effet écran interne exercé par AH.

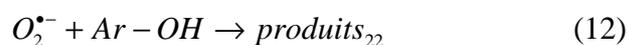
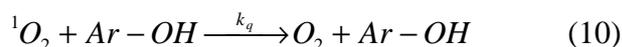
Récemment, **Pajares et al. (2011)** incluent une étude systématique cinétique et mécanistique sur les propriétés photosensibilisatrices du mélange AH/Ri, en présence du phénol (PhOH) et de la 3-hydroxypyridine (3-OHP).

Après absorption de la lumière, Ri génère les espèces réactives oxygénées : 1O_2 (réactions (4) et (5)) et $O_2^{\bullet-}$ (réactions (4) et (6)), avec des rendements quantiques de 0,49 et 0,009 respectivement (**Chacón et al., 1998 ; Krishna et al., 1991**). En présence d'un donneur d'électron, tels que Ar-OH, la production de $O_2^{\bullet-}$ peut être fortement améliorée par des

réactions de transfert d'électrons (réactions (7) et (8)) (Barbieri et al., 2008 ; Massad et al., 2004) .



L'oxygène singulet produit par excitation de AH et/ou Ri peut se désactiver (réaction 9) ou oxyder ArOH (réaction 10, 11). La riboflavine peut également s'auto-oxyder par 1O_2 avec une constante $k_r = 6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le processus (11) avec Ri au lieu de Ar-OH (Chacón et al., 1998).

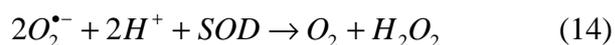
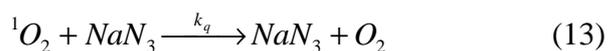


L'irradiation en lumière visible à pH = 7 d'une solution aqueuse à 0,2 mM de 3-OHP en présence de Ri/AH (0,04 mM/50 µg/ml) comme sensibilisateurs, conduit à la diminution de la bande d'absorption centrée à 315 nm correspondant à une photo-consommation de 3-OHP (Pajares et al., 2011). En absence de Ri et en présence de AH seulement, la réaction était nettement plus rapide à pH 7 et 11. En milieu désoxygéné, aucune photooxydation de 3-OHP n'a été observée ni en présence de Ri/AH ni en présence de AH seul.

La vitesse de consommation de l'oxygène par une solution composée de AH (50 µg/ml) plus 3-OHP (0,5 mM) a été nettement diminuée en présence de NaN_3 (0,5 mM) à pH 7 ce qui justifie l'intervention de l'oxygène singulet 1O_2 dans le processus d'oxydation (Pajares et al., 2011). En remplaçant NaN_3 par la superoxyde dismutase (SOD), la vitesse de la réaction n'a pas été affectée.

La vitesse de consommation de l'oxygène lors de l'irradiation du système 3-OHP (0,5 mM) avec le mélange Ri (0,04 mM)/AH (50 µg/ml) à pH 7, en tant que système de

photosensibilisation, a été déterminée. Elle diminue considérablement en présence de NaN_3 et SOD. Les données expérimentales soutiennent fortement la participation des espèces oxydantes $^1\text{O}_2$ et $\text{O}_2^{\bullet-}$ dans la photo-oxydation de 3-OHP en employant le mélange Ri + AH comme photosensibilisateur. Les deux espèces réactives oxygénées sont désactivées lors des réactions (13) et (14), respectivement.



Pajares et al. (2011) ont fait une expérience sur la consommation d'oxygène en remplaçant 0,5 mM de 3-OHP par 0,5 mM de l'alcool furfurylique (FFA) (FFA capte $^1\text{O}_2$ avec une valeur k_f indépendante du pH de $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Scully et Hoigné, 1987**) dans des conditions identiques. Il en ressort que la vitesse de réaction de FFA est pratiquement la même que celle correspondant à l'addition des vitesses lors de l'emploi individuel des sensibilisateurs Ri et AH. Une analyse similaire pour 3-OHP indique une diminution de la vitesse de consommation de l'oxygène lors de la sensibilisation par Ri + AH par rapport à la simple addition des vitesses lors de la sensibilisation individuelle par Ri et AH. L'explication pour rendre compte de ces différences est fondée sur des raisons mécanistiques, et deux possibilités peuvent être envisagées : **(i)** l'inhibition de Ri excitée par les substrats, FFA, 3-OHP ou même par AH, produisant différentes espèces réactives qui pourraient participer au circuit de consommation de l'oxygène **(ii)** la présence d'inhibiteurs /désactivants des espèces réactives oxygénées qui peuvent de façon sélective favoriser ou inhiber la voie de consommation de l'oxygène.

La production de $\text{O}_2^{\bullet-}$ par transfert direct d'électron à partir de $^3\text{Ri}^*$ à l'oxygène dissous (réaction (6)) est un processus de très faible rendement quantique. $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut également être produit à partir de $\text{Ri}^{\bullet-}$ (réactions (7) + (8)). Le processus de transfert d'énergie (5) se produit avec une constante de vitesse k_{TE} dans l'eau de $7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, équivalent à 1/9 de la valeur contrôlée par la diffusion (**Koizumi et al., 1978**). En prenant en compte les conditions utilisées dans les expériences avec irradiation continue ($[\text{FFA}] = [\text{3-OHP}] = 0,5 \text{ mM}$), concentration proche à celle de l'oxygène dissout en solution (**Murov et al., 1993**), et en utilisant les valeurs $k_q = 8,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (constante de quenching de $^3\text{Ri}^*$ par 3-OHP) (**Pajares**

et al., 1999) et $kq' = 4,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (constante de quenching de $^3\text{Ri}^*$ par FFA), Pajares et al. (2011) ont pu estimer que : (a) la vitesse du processus (8) est pratiquement la même que la vitesse de production de $\text{Ri}^{\bullet-}$ (processus (7)) et (b) la vitesse du processus (5) serait environ 16 fois plus rapide que celle correspondant pour le processus (7) dans le cas du FFA.

Donc, nous pouvons comprendre pourquoi la vitesse de consommation de l'oxygène dans le système FFA + Ri + AH est proche de la simple addition des vitesses respectives employant les sensibilisateurs individuels. D'autre part, le retard observé dans une comparaison similaire employant 3-OHP au lieu de FFA dans la sensibilisation Ri + AH pourrait être due à la décomposition catalytique de l'espèce $\text{O}_2^{\bullet-}$ par AH (Goldstone, 2000), produite seulement en présence de 3-OHP. Cette réaction est en compétition avec 3-OHP par l'espèce oxydante.

VII- Conclusion

- La présence de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux naturelles a une influence importante sur les voies de transformation induite par la lumière des contaminants organiques. Une accélération de la transformation est principalement initiée par l'absorption de la lumière par des composantes de l'eau telles que la MOD, conduisant à la formation de plusieurs espèces réactives ($^3\text{MOD}^*$) qui jouent un rôle important parce qu'ils ont une réactivité oxydative sur une large gamme de composés dans l'environnement.
- D'un autre côté, la MOD peut également contribuer à diminuer la vitesse de phototransformation des contaminants par trois effets distincts : piégeage des espèces réactives, effet écran de la lumière et la nette limitation de l'oxydation due à la réduction des intermédiaires.
- Le couplage du système AH/Ri a été étudié dans une gamme de concentration de Ri et AH variée allant jusqu'à 0,1 mM pour Ri et 80 $\mu\text{g/ml}$ pour AH, sur le 6-aminochrysène. La présence de AH à plus de 20 $\mu\text{g/ml}$ de AH inhibe la réaction de dégradation du polluant par effet écran. A une concentration d'acide humique plus faible, l'effet inhibiteur est inversé.
- L'étude de l'inhibition des réactions d'oxydation par la MOD a été réalisée à l'aide de l'état excité triplet de la benzophénone-4-carboxylate (CBBP) comme oxydant. La vitesse d'oxydation de près de la moitié de 22 contaminants aquatiques écologiquement pertinents, a diminué en présence des acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA), utilisés comme référence de la MOD. Notamment les composés ayant une fonctionnalité d'aniline, y compris

les antibiotiques tels que les sulfamides et le triméthoprim (TRI), mais aussi certains phénols ont été piégés par la MOD dans leur transformation. La capture du triplet par la MOD a été exclue comme mécanisme sous-jacent possible car un grand nombre de contaminants étudiés n'a pas été affecté par une réduction de la vitesse d'oxydation en présence de la MOD.

CHAPITRE V

**Mécanisme de phototransformation d'un dérivé
phénolique en présence de deux composés naturels :
la riboflavine et les substances humiques**

I - Introduction

L'objectif de ce travail a été de comprendre et d'évaluer l'effet antioxydant des substances humiques. Lorsqu'elles sont irradiées en présence d'un substrat, il est bien connu que les substances humiques produisent des radicaux ou des états excités qui sont capables de dégrader le substrat (effet pro-oxydant). Or, il est tout à fait vraisemblable du fait de la présence dans leur structure de fonctions phénoliques ou quinoniques qu'elles exercent également un certain effet antioxydant, c'est-à-dire qu'elles inhibent la dégradation du substrat. Les effets pro et anti oxydant se compensent en partie et il n'est pas possible de délimiter chacun d'entre eux, seul l'effet résultant est observé. Pour étudier l'effet antioxydant, il faut photoinduire la réaction de dégradation du substrat par un autre moyen. Nous avons choisi d'utiliser la riboflavine comme sensibilisateur et d'examiner alors l'effet que peuvent avoir sur la réaction les substances humiques lorsqu'elles sont ajoutées en quantité croissante. L'intérêt de la riboflavine est que cette molécule possède un pouvoir photosensibilisateur très important et que l'on a pu étudier l'effet antioxydant des substances humiques dans des conditions où l'effet pro oxydant est totalement négligeable.

Le 2,4,6-triméthylphénol (TMP) a été choisi comme molécule sonde car il est susceptible d'être oxydé par les états excités triplets de la riboflavine.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'étude de l'influence de la riboflavine sur la phototransformation de TMP. Nous avons entamé ce travail par la photolyse éclair d'une solution aqueuse de TMP + riboflavine (Ri), de pH proche de la neutralité. Nous avons ainsi caractérisé les principales espèces réactives intervenant dans la réaction, déterminé l'impact de l'oxygène sur la réaction et aussi calculé les différentes constantes de réaction des états excités de la riboflavine avec TMP et avec l'oxygène.

Nous avons ensuite examiné le comportement photochimique de TMP, dans des conditions proches des conditions naturelles par irradiation :

- en lumière artificielle monochromatique à 365 nm et
- polychromatique pour la confirmation de certains résultats, toujours en présence de la riboflavine.

Le rôle des états excités triplets de la riboflavine dans la photodégradation de TMP a été mis en évidence par la concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle cinétique établi ci-après dans ce chapitre.

L'étape suivante consiste à présenter l'étude de l'influence de quelques substances humiques sur la transformation de TMP en présence de riboflavine, toujours par irradiation en lumière

artificielle monochromatique à 365 nm. Un suivi cinétique a permis de constater que les acides humiques ont un double effet sur la transformation photosensibilisée de TMP par Ri :

- pro oxydant pour les concentrations $\leq 2 \text{ mg.L}^{-1}$ et
- inhibiteur pour les concentrations $\geq 5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Différents facteurs susceptibles d'influencer la réaction ont été examinés : la concentration d'oxygène, le pH de la solution, l'ajout de dérivés additifs.

Sur la base des données obtenues dans ce chapitre et de quelques données de la littérature, il a été possible de proposer un mécanisme réactionnel, rationalisant les résultats expérimentaux.

II - Propriétés physico-chimiques et spectrales de la riboflavine

La riboflavine (Ri) est une vitamine soluble dans l'eau (vitamine B₂), stable à la chaleur, à l'oxydation et à l'acidité, mais instable en présence de lumière.

La solubilité de la riboflavine dans l'eau pure est faible. A 20°C, elle est évaluée à 0,1 g.L⁻¹, soit $2,65 \times 10^{-4} \text{ M}$.

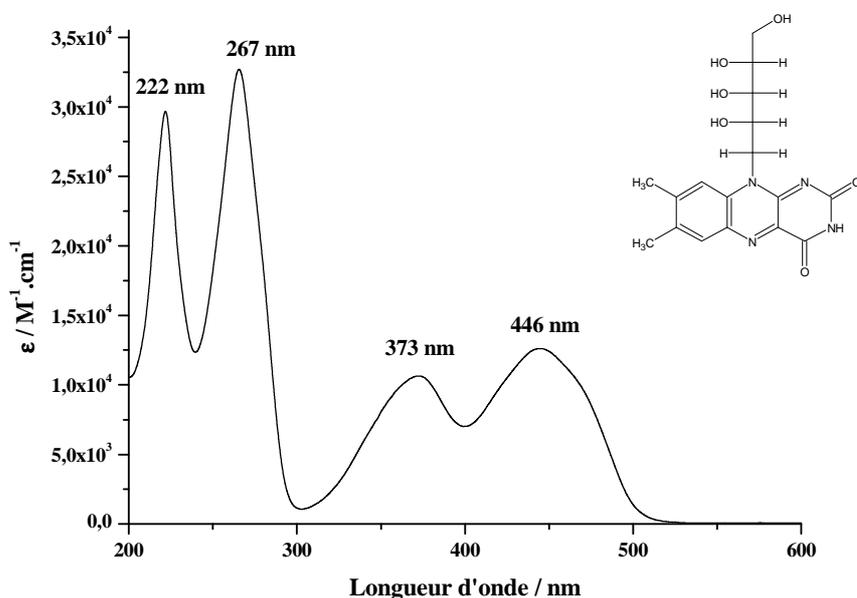


Figure V.1 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de la riboflavine à $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $\text{pH} = 6,5$ ($\text{pK}_a = 9,75$)

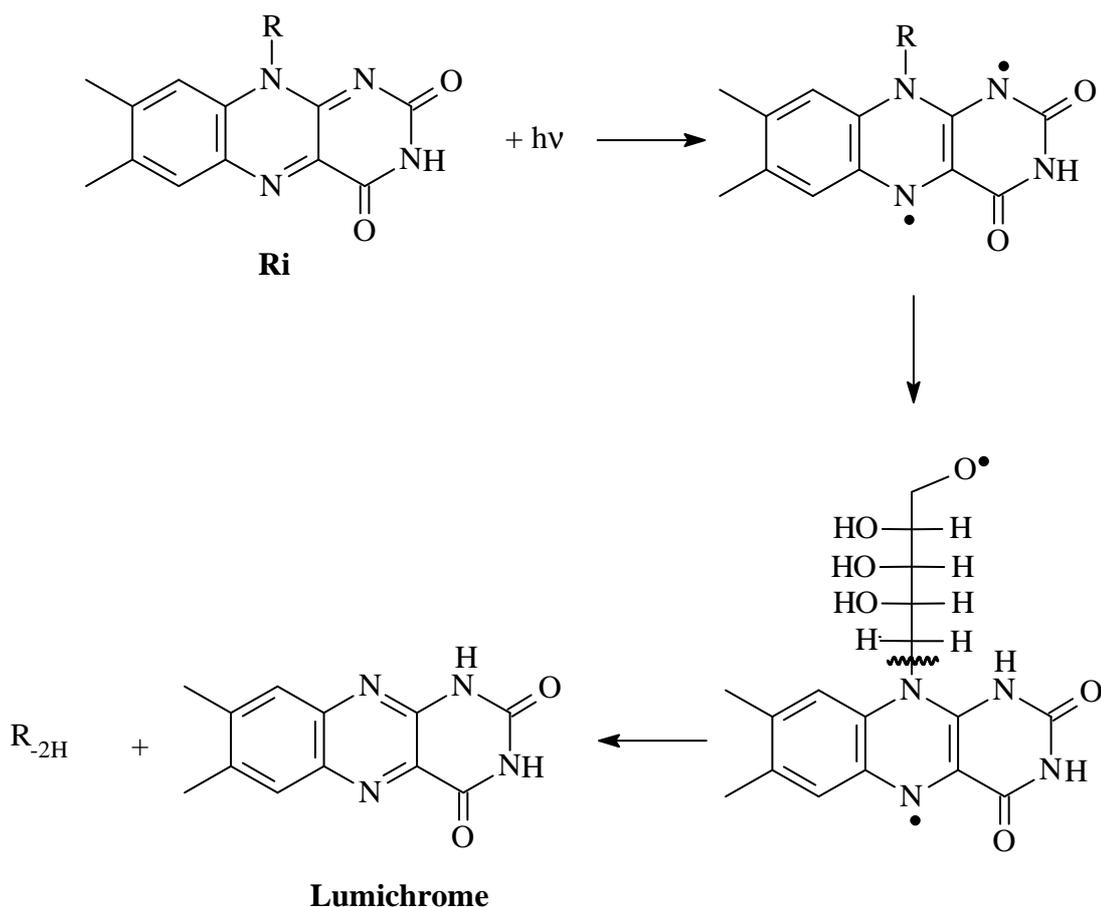
En insert : Structure chimique développée de la riboflavine

Le spectre d'absorption moléculaire UV-visible d'une solution aqueuse de Ri (5×10^{-5} M), pour un trajet optique de 1 cm, est donné figure V.1. Il présente plusieurs maxima d'absorption. Le coefficient d'extinction molaire à 447 nm est de $12500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Edwards et al., 1999**). Ri absorbe jusqu'à 520 nm, donc une bonne partie de la lumière solaire. Les caractéristiques photophysiques sont récapitulées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres de la Riboflavine dans H_2O , $\text{pH} = 7$ (Islam et al, 2003)

M (g mol^{-1})	376.37
ϕ_{F}	0.267 ± 0.01 [33]
T_0	0.741
C_0 (mol dm^{-3})	1.55×10^{-4}
τ_{F} (ns)	5.06 ± 0.1 [33]
τ_{rad} (ns)	19
τ_{or} (ns)	0.150^{a}
σ_{L} (cm^2)	3.2×10^{-17}
$\sigma_{\text{ex,L}}$ (cm^2)	$(1 \pm 0.3) \times 10^{-16}$
$\sigma_{\text{T,L}}$ (cm^2)	$\approx 1 \times 10^{-16}$
$\tau_{2/2}$ (fs)	100
$\tau_{\text{ex,S}}$ (fs)	60
τ_{T} (ps)	1
τ_{P} (μs)	27
ϕ_{T}	0.375 ± 0.05
ϕ_{IC}	0.36
k_{rad} (10^7 s^{-1})	5.28
k_{ISC} (10^7 s^{-1})	7.37
k_{IC} (10^7 s^{-1})	7.1
I_{sat} (W cm^{-2})	2.77×10^9
pKa	9,75

L'irradiation de Ri conduit à la formation de lumichrome. Cette formation est rapide et due à un processus de type I (**Huang et al., 2006**) :

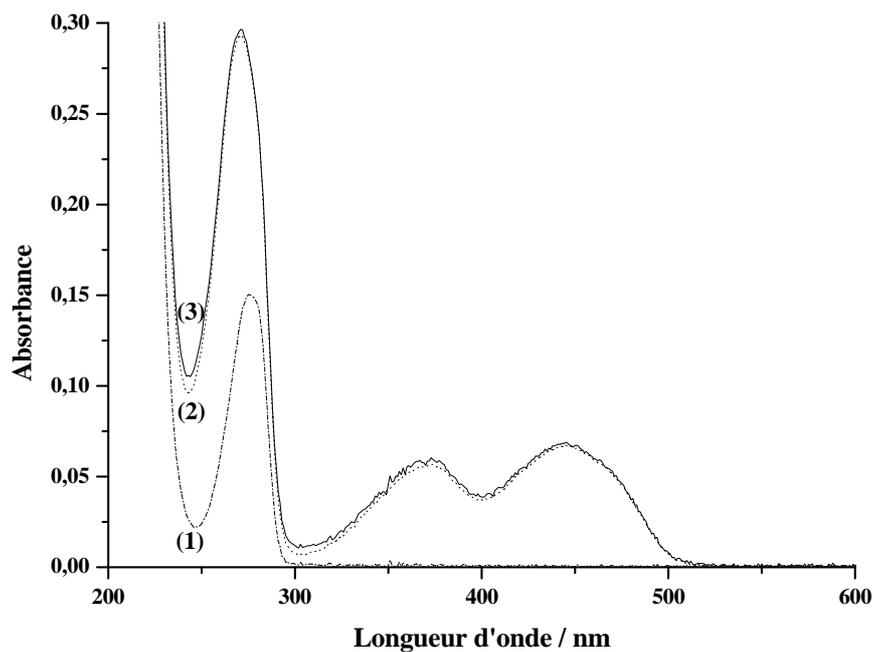


Dans cette réaction, le noyau alloxazine est réduit (gain de 2 électrons) et la chaîne latérale glucoxyle est oxydée et coupée. Cette photoréduction est rapide. Ri réagit également avec $^1\text{O}_2$ avec une constante de vitesse $k = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Huang et al., 2006). Cependant, comme elle est très absorbante, elle est généralement étudiée à des concentrations trop faibles pour que la désactivation de $^1\text{O}_2$ soit significative.

III- Phototransformation de TMP photosensibilisée par Ri

III.1- Interaction Ri – TMP

Avant d'entamer l'étude de la phototransformation de TMP photosensibilisée par Ri, nous avons procédé à une vérification par spectroscopie UV-visible de l'existence ou non d'une interaction entre Ri et TMP. Pour cela, nous avons comparé le spectre UV-visible du mélange TMP (10^{-4} M) + Ri ($5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$) à pH = 6,5 à celui de TMP (10^{-4} M) seul + Ri ($5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$) seule à pH = 6,5. Les spectres obtenus sont présentés figure V.2.



**Figure V.2 : Spectres UV-visible de : (1) TMP seul ;
(2) trait pointillé : mélange [Ri ($5,4 \times 10^{-6} M$) + TMP ($10^{-4} M$)] ;
(3) trait plein : Ri ($5,4 \times 10^{-6} M$) seule + TMP ($10^{-4} M$) seul**

En comparant les spectres (2) et (3), on constate qu'il y a additivité et donc absence d'interaction entre Ri et TMP.

La figure V.3 montre bien que le même résultat est obtenu lorsque les acides humiques Elliott ($AH_{Elliott}$) sont ajoutés au mélange (Ri + TMP) à une concentration de 2 mg/l et à pH = 6,5. Les spectres sont bien superposables.

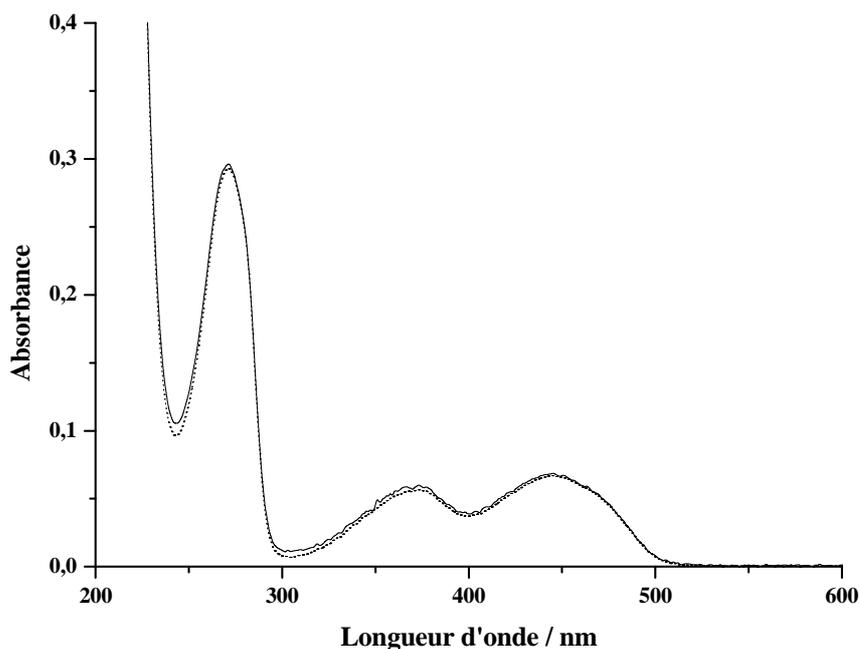
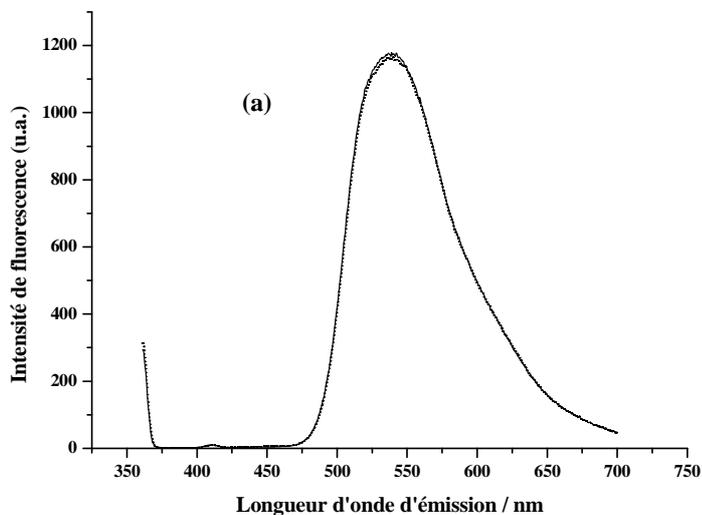


Figure V.3 : Spectres UV-visible du mélange [Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) + TMP (10^{-4} M) + $AH_{Elliott}$ (2 mg/l)] (trait pointillé) et de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) seule + TMP (10^{-4} M) seul + $AH_{Elliott}$ (2 mg/l) seuls (trait plein)

Nous avons également confirmé ce résultat en utilisant le même principe avec une autre technique d'analyse qui est la spectrofluorimétrie où on a observé aucune différence entre le spectre de fluorescence de Ri seule et celui du mélange (Ri + TMP) et que la fluorescence du mélange est celle de Ri. Les résultats sont présentés figure V.4.



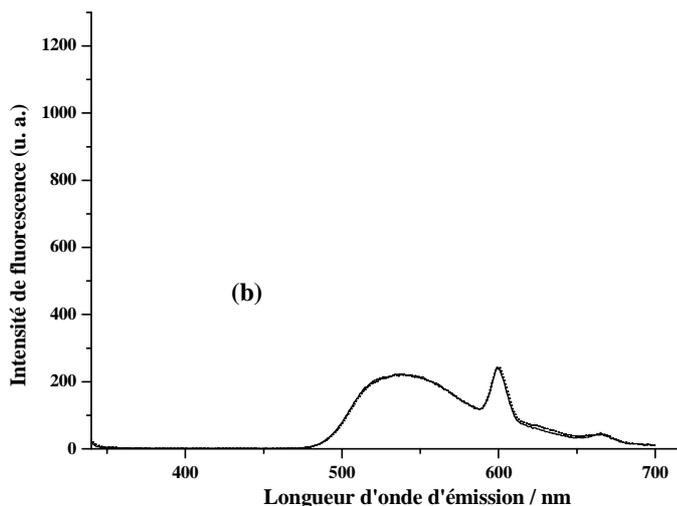


Figure V.4 : Spectres de fluorescence de Ri et du mélange Ri + TMP

(a) : excitation à 360 nm ;

(b) : excitation à 300 nm ;

traits pleins : Ri seule

traits pointillés : Ri + TMP

III.2- Photolyse éclair dans le domaine de la nanoseconde

Pour mieux comprendre le comportement photochimique du TMP en présence de Ri, nous avons utilisé la photolyse éclair qui permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie dont la caractérisation est essentielle pour avancer un mécanisme réactionnel permettant de rendre compte des différentes observations. Elle permet aussi de calculer les constantes de vitesse de réaction des espèces transitoires détectées avec le substrat dans différentes conditions d'irradiations.

III.2.1- Photolyse éclair de Ri : formation du triplet et effet de O₂

Afin de déterminer la constante de vitesse de réaction du triplet de Ri avec l'oxygène ($k_{Ri^*+O_2}$), nécessaire pour l'établissement du modèle cinétique, nous avons irradié Ri (5×10^{-5} M) dans des milieux différemment oxygénés : aéré, suroxygéné et désoxygéné.

Comme il apparaît sur le schéma V.1, l'excitation photochimique d'une molécule de Ri conduit à l'état excité singulet qui, par conversion intersystème, donne l'état excité triplet. Ce dernier, en milieu aéré, a la possibilité de réagir avec O₂, de subir une désactivation ou de

réagir de façon intramoléculaire. Les constantes de vitesse sont notées $k_{^3\text{Ri}^* + \text{O}_2}$, k_d et k_i respectivement.

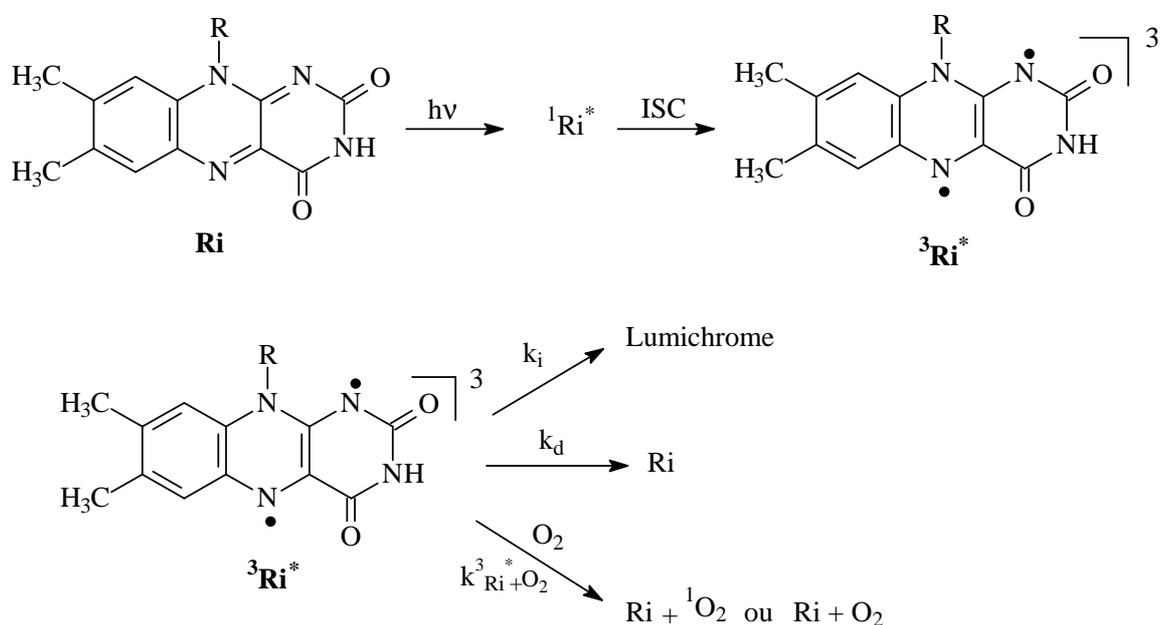


Schéma V.1 : Processus de formation et de disparition du triplet de la riboflavine

Ainsi la constante de premier ordre apparent de disparition de $^3\text{Ri}^*$, exprimée en s^{-1} et notée k_{app} s'écrit :

$$k_{\text{app}} = k_d + k_i + k_{^3\text{Ri}^* + \text{O}_2} [\text{O}_2] \quad (1)$$

La variation de k_{app} en fonction de la concentration de O_2 est représentée figure V.5.

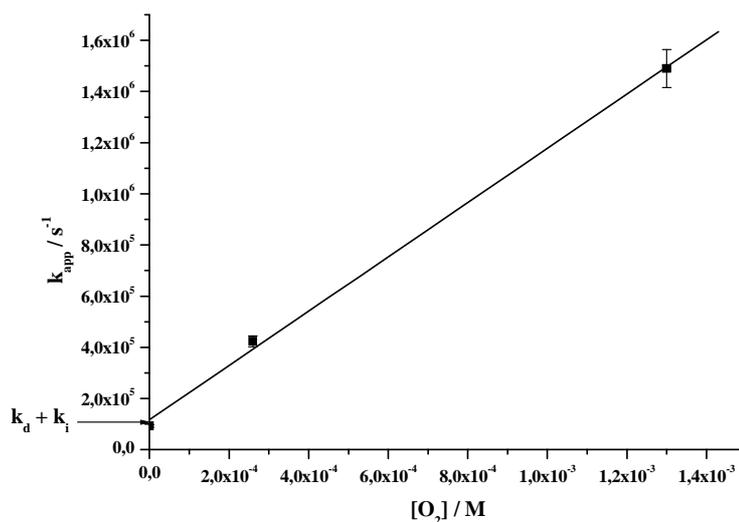


Figure V.5 : Variation de k_{app} en fonction de la concentration de O_2

De la pente, on déduit : $k_{3_{Ri^*+O_2}} = 1,06 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ ($R^2 = 0,997$). On obtient $k_d + k_i$ ($9,2 \times 10^4 s^{-1}$) en accord à la valeur donnée par **Sikorska et al. (2005)**. Il a été montré par **Holzer et al. (2005)** que le rendement quantique de photodégradation de Ri (Φ_D) est égal à $\sim 7,8 \times 10^{-3}$. On peut donc écrire :

$$\Phi_D = \Phi_T \times \frac{k_i}{k_i + k_d + k_{3_{Ri^*+O_2}} [O_2]}$$

Φ_T est le rendement quantique de production du triplet de la riboflavine. D'après **Islam et al. (2003)** il est égal à $0,375 \pm 0,05$ en solution aqueuse à pH neutre.

En utilisant les données connues, on obtient finalement :

$$k_i = 7675 s^{-1}$$

Cela signifie que k_i représente environ le dixième de la désactivation, la production en lumichrome est donc un phénomène minoritaire.

III.2.2- Photolyse éclair de TMP en milieu neutre aéré et en présence de Ri

Le schéma réactionnel présenté dans le schéma V.2 englobe les principaux processus élémentaires se produisant à la suite de la photoexcitation d'une molécule de riboflavine (Ri) dans un milieu aqueux aéré, renfermant la molécule sonde TMP.

Ainsi, après absorption d'un photon par Ri et conversion intersystème du singulet résultant, le triplet formé peut se désactiver et redonner la riboflavine à l'état fondamental (Ri), réagir avec l'oxygène et donner de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), oxyder TMP (par transfert d'électron, avec formation d'un complexe de transfert de charge) ou réagir de façon intramoléculaire pour donner le lumichrome, avec les constantes respectives de vitesse k_d , $k_{^3\text{Ri}^*+\text{O}_2}$, $k_{^3\text{Ri}^*+\text{TMP}}$ et k_i .

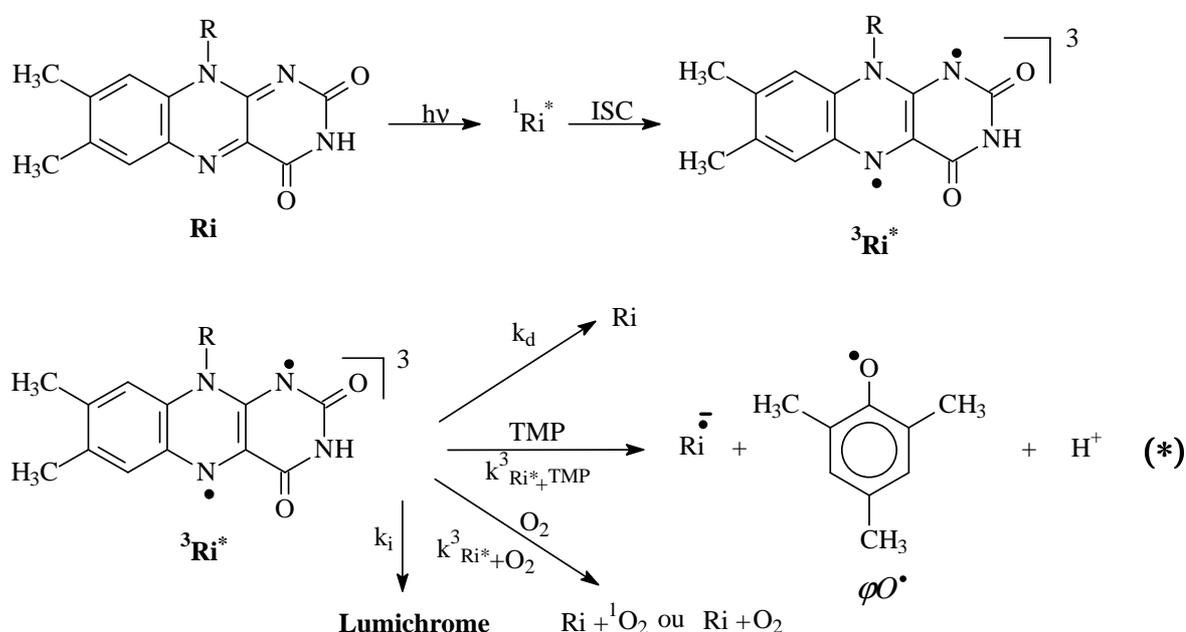


Schéma V.2 : Mécanisme envisagé dans la phototransformation de TMP en présence de la riboflavine en milieu aéré

L'irradiation à 355 nm d'une solution aqueuse aérée de Ri (10^{-5} M) à pH 6,5 et en présence de TMP à concentration variable, produit l'état excité triplet de la riboflavine ($^3\text{Ri}^*$) qui disparaît plus vite en présence du TMP qu'en son absence. La variation de la constante de vitesse apparente (k_{app}) avec la concentration de TMP est représentée figure V.6.

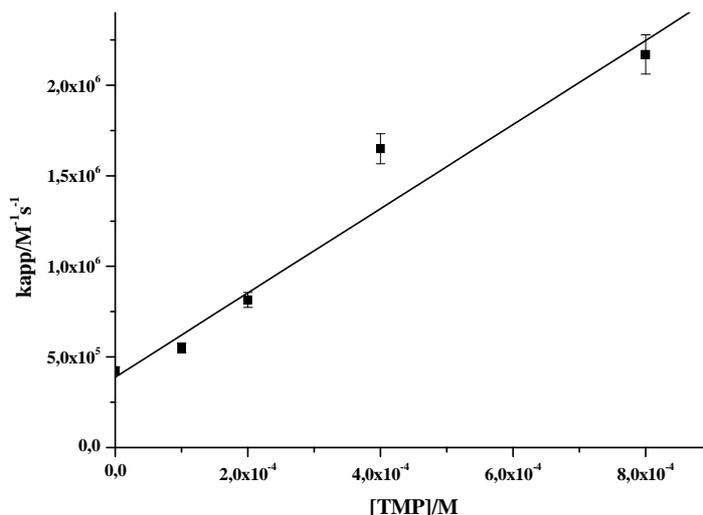


Figure V.6 : Variation de k_{app} en fonction de la concentration du TMP

La relation entre les deux variables est comme suit :

$$k_{app} = k_d + k_i + k_{3_{Ri^*+O_2}}[O_2] + k_{3_{Ri^*+TMP}}[TMP] \quad (2)$$

De l'ordonnée à l'origine on déduit que $k_d + k_i + k_{3_{Ri^*+O_2}}[O_2] = 4,24 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

La constante $k_d + k_i$, peut donc être calculée à partir de la relation précédente pour $[O_2] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ en milieu aéré. On obtient ainsi $k_d + k_i = 1,48 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, proche de la valeur expérimentale $9,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

De la pente, on détermine la constante de vitesse de réaction du TMP avec le triplet de Ri :

$$k_{3_{Ri^*+TMP}} = 2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (R^2 = 0,971).$$

Les différentes constantes de vitesse mesurées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des constantes de vitesse de réaction de $^3\text{Ri}^*$

Constante	Valeur
$k_d + k_i$	$9,26 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$k_{^3\text{Ri}^* + \text{TMP}}$	$2,30 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{^3\text{Ri}^* + \text{O}_2}$	$1,06 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Remarque

La réaction entre $^3\text{Ri}^*$ et TMP est décrite comme étant un transfert d'électron, mais elle pourrait aussi être un transfert d'hydrogène. Nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale nous permettant de privilégier l'une de ces deux voies. Cependant, la grande polarité du solvant eau incite à choisir plutôt le transfert d'électron. Dans ce cas, un complexe par transfert de charge est produit ; il peut donner lieu à une séparation des charges, suivie de la diffusion des ions radicaux ainsi formés dans le milieu ou simplement à une recombinaison des charges et reformation des produits de départ.

III.3 - Irradiation en lumière continue monochromatique**III.3-1- Etude cinétique de la réaction de phototransformation de TMP en présence de Ri, effet de l'oxygène et de la concentration de TMP**

Des solutions de TMP ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$ - 10^{-4} M) et de Ri ($5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$) à pH neutre ont été irradiées en lumière monochromatique à 365 nm, en milieu aéré ($[\text{O}_2] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$) et en milieu suroxygéné ($[\text{O}_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Notons par ailleurs que TMP n'absorbe pas à la longueur d'onde d'irradiation utilisée (figure V.7). Par conséquent, les absorbances des mélanges à irradier mesurées à 365 nm correspondent à celle de Ri. Elles sont égales à 0,055.

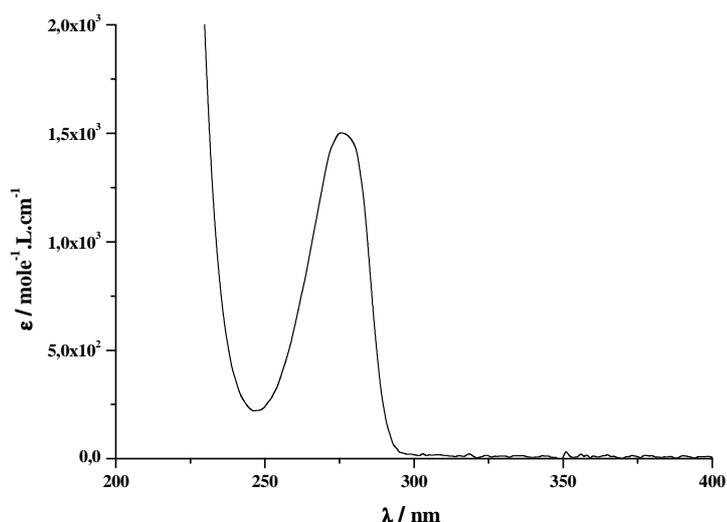


Figure V.7 : Spectre d'absorption d'une solution de TMP à 10^{-4} M

Nous avons mesuré les vitesses initiales de phototransformation du TMP, V_{TMP} , en fonction de la concentration initiale de TMP et de la concentration de O_2 . Les résultats sont présentés tableau V.3.

Tableau V.3 : Variations de V_{TMP} expérimentale en fonction de $[\text{TMP}]$ et de $[\text{O}_2]$ en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$), en lumière monochromatique à 365 nm. pH = 6,5.

$[\text{TMP}] / \text{M}$	Milieu	$V_{\text{expérimentale}} / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
5×10^{-5}	Air	$(1,10 \pm 0,1) \times 10^{-8}$
1×10^{-4}	Air	$(1,83 \pm 0,2) \times 10^{-8}$
5×10^{-5}	O_2	$(4,50 \pm 0,4) \times 10^{-9}$
1×10^{-4}	O_2	$(1,07 \pm 0,1) \times 10^{-8}$

Ces résultats montrent que :

- (i) La vitesse initiale de disparition de TMP augmente avec l'augmentation de sa concentration dans les deux milieux.
- (ii) Le barbotage d'oxygène diminue la vitesse de disparition de TMP d'un facteur compris entre 1,7 et 2,4.

Le ralentissement de la transformation de TMP par l'accroissement de la concentration de O_2 fournit une première indication d'une réaction directe de TMP avec les triplets : O_2 peut

inhiber la disparition de TMP en interceptant une fraction des triplets responsables de la disparition de TMP ou de leurs précurseurs (les états excités singulets).

Comme la durée de vie de $^1\text{Ri}^*$ est très courte (\sim ns), la réaction compétitive se situe au niveau des triplets qui sont captés soit par O_2 soit par TMP.

Ce résultat indique aussi que si TMP a bien la possibilité de réagir avec $^1\text{O}_2$ (**Tratnyek et Hoigné, 1994**), cette réaction est nécessairement moins efficace que la réaction de TMP avec les triplets, puisqu'elle ne compense pas la diminution du rendement de la réaction avec les triplets.

Ces observations sont exactement celles qui sont attendues du schéma V.2 : une élévation de la concentration de O_2 intensifie la réaction de ce dernier avec les triplets. Par conséquent, elle prive TMP de ces triplets et ralentit sa disparition.

Ce résultat apporte un élément important de la validité de notre hypothèse. Il démontre la cohérence du schéma V.2 avec les observations expérimentales et le consolide.

Nous avons limité les espèces réactives intervenant dans le mécanisme aux seuls états excités triplets de la riboflavine et à l'oxygène singulet. Des espèces oxydantes de longues durées de vie (les radicaux par exemple) contribuent également à l'oxydation de TMP (**Canonica et Hoigné, 1995**), mais nous considérerons que leur effet sur la réaction est limité.

- **Modélisation cinétique**

D'après l'étude réalisée pour des solutions saturées en oxygène, une élévation de la concentration de O_2 a donc ralenti la vitesse de disparition de TMP. En faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire sur les états excités triplets, V_{TMP} peut être exprimée par la relation suivante :

$$V_{\text{TMP}} = I_a \Phi_T \frac{k_{^3\text{Ri}^* + \text{TMP}} [\text{TMP}]}{k_d + k_i + k_{^3\text{Ri}^* + \text{O}_2} [\text{O}_2] + k_{^3\text{Ri}^* + \text{TMP}} [\text{TMP}]} \quad (3)$$

$$V_{\text{TMP}} = V_T \frac{k_{^3\text{Ri}^* + \text{TMP}} [\text{TMP}]}{k_d + k_i + k_{^3\text{Ri}^* + \text{O}_2} [\text{O}_2] + k_{^3\text{Ri}^* + \text{TMP}} [\text{TMP}]}$$

où V_T est la vitesse de formation du triplet de la riboflavine (${}^3\text{Ri}^*$). Ce paramètre est indépendant de la concentration de O_2 puisque la réaction de formation des triplets ne fait pas intervenir O_2 .

$I_0 = 1,13 \times 10^{-6} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ est l'intensité du flux photonique incident, déterminé par actinométrie et I_a est le flux photonique absorbé par Ri ($I_a = I_0(1 - 10^{-A_{\text{Ri}}})$).

Dans cette relation, toutes les constantes sont connues. On peut donc calculer la vitesse théorique de disparition de TMP pour une concentration de TMP donnée.

- **Comparaison des vitesses expérimentales et théoriques de disparition de TMP**

Le tableau V.4 montre que l'évolution des vitesses déterminées expérimentalement s'accorde bien avec l'évolution des vitesses obtenues par l'application du modèle cinétique établi et cité ci-dessus (équation (3)). Ceci montre que la vitesse de production de φo^* par le processus (*) (schéma V.2) est égale à la vitesse de disparition de TMP et donc chaque φo^* formé conduit à un photoproduit.

Tableau V.4 : Comparaison des vitesses V_{TMP} déterminées expérimentalement en milieu aéré et saturé d'oxygène avec les valeurs calculées par l'équation (3)

[TMP] / M	Milieu	[Ri] / M	$V_{\text{expérimentale}} / \text{M}.\text{s}^{-1}$	$V_{\text{calculée}} / \text{M}.\text{s}^{-1}$
5×10^{-5}	Air	$5,4 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-8}$
1×10^{-4}	Air	$5,4 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-8}$	$1,93 \times 10^{-8}$
5×10^{-5}	O_2	$5,4 \times 10^{-6}$	$4,50 \times 10^{-9}$	$3,64 \times 10^{-9}$
1×10^{-4}	O_2	$5,4 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-9}$
1×10^{-4}	N_2			$3,58 \times 10^{-8}$

La vitesse de disparition de TMP en milieu désoxygéné, calculée pour une concentration de TMP de 10^{-4} M , est plus importante que celle en milieu aéré. Le barbotage d'azote augmente la vitesse de disparition de TMP d'un facteur 1,85 et 5,26 par rapport au milieu aéré et saturé d'oxygène respectivement. Ce résultat est un élément supplémentaire à la confirmation de la réaction directe de TMP avec les triplets de Ri.

Nous avons vu précédemment que l'une des voies de réaction minoritaire de Ri est la photoréduction avec formation de lumichrome.

Les solutions Ri + TMP ont été irradiées au maximum 20 minutes. Pendant ce temps, la vitesse de disparition de Ri par formation de lumichrome est égale à :

$$V_{Ri} = V_{Lu} = I_a \times \Phi_T \times \frac{k_i}{k_d + k_i + k_{3Ri^*+O_2}[O_2] + k_{3Ri^*+TMP}[TMP]}$$

$$V_{Ri} = V_{Lu} = 1,3 \times 10^{-7} \times 0,375 \times \frac{7675}{3,7 \times 10^5 + 2,3 \times 10^5}$$

$$V_{Ri} = V_{Lu} = 6,3 \times 10^{-10} M.s^{-1}$$

soit une disparition de Ri de $7,5 \times 10^{-7} M$ égale à 14 % de Ri initiale.

III.3-2- Etude analytique

La phototransformation de TMP en présence de Ri conduit à un mélange de trois photoproduits visibles sur le chromatogramme HPLC (figure V.8).

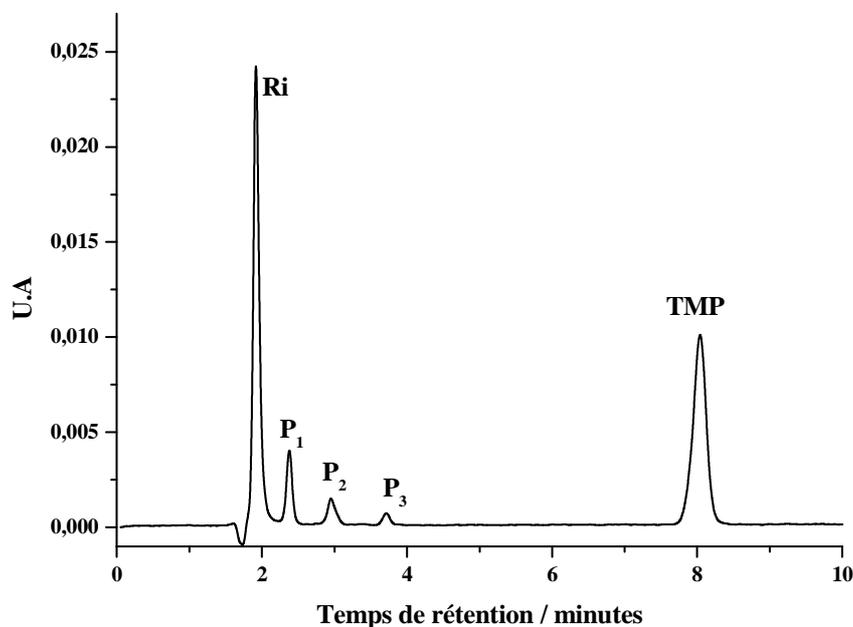
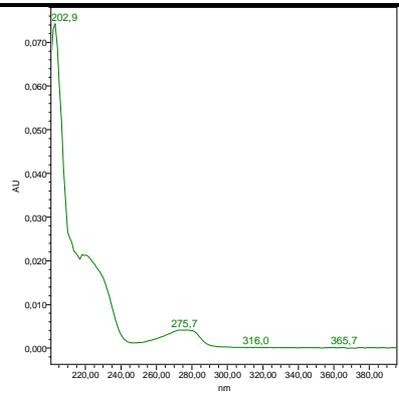
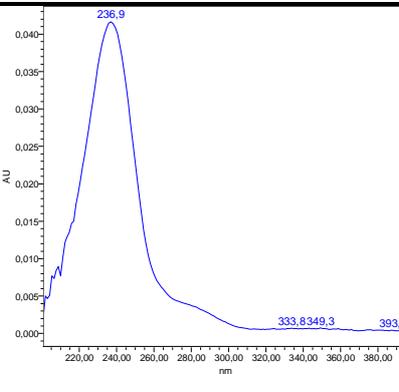
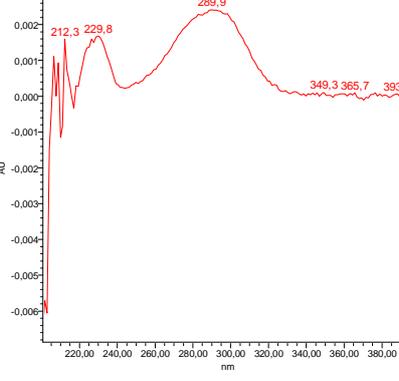


Figure V.8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange TMP ($10^{-4} M$)-Ri ($5,4 \times 10^{-6} M$), pH = 6,5, irradié pendant 30 minutes à 365 nm. Taux de conversion de TMP = 25 %

Tableau V.5 : Spectres d'absorption des photoproduits P₁, P₂ et P₃

Photoproduit	λ_{\max} / nm	Spectre d'absorption
P ₁ $t_r = 2,35$ min	275,7	
P ₂ $t_r = 2,92$ min	236,9	
P ₃ $t_r = 3,68$ min	289,9	

- **Photoproduit 1**

L'analyse par spectrophotométrie UV-visible oriente vers une structure alcool du photoproduit 1 qui est primaire, mais il n'a pas été identifié. En effet, son spectre présente une bande d'absorption semblable à celle du TMP ($\lambda_{\max} = 275,7$ nm).

- **Photoproduit 2**

Ce photoproduit a été identifié comme étant un des dérivés de l'acide muconique. Il présente un spectre d'absorption avec une bande intense dont le maximum est situé à 237 nm. Il se forme par réaction du radical ϕO^{\bullet} avec $O_2^{\bullet-}$. Cela était confirmé lors de l'ajout de la superoxide dismutase (SOD) qui est connue comme piège à radicaux $O_2^{\bullet-}$, où on observe plus la formation du photoproduit P₂ (voir mécanisme de formation schéma V.3).

- **Photoproduit 3**

Nous n'avons pas pu identifier le photoproduit 3 mais d'après son spectre UV-visible, ce produit pourrait correspondre à un aldéhyde par oxydation du groupement CH₃ en position 2 sur le cycle aromatique (Christian COELHO, unpublished results).

III.3-3- Influence de quelques paramètres sur la réaction photo-assistée par la riboflavine, Irradiation en lumière polychromatique

Afin de délimiter le rôle des différentes espèces réactives intervenant dans la transformation de TMP photosensibilisée par Ri, nous avons mené un certain nombre d'expériences complémentaires en lumière polychromatique (300-450 nm).

- **Effet de l'oxygène moléculaire**

Nous avons étudié l'influence de la concentration d'oxygène sur la phototransformation de TMP. Pour cela, nous avons comparé la cinétique de disparition du TMP (10^{-4} M) irradié en présence de Ri (2×10^{-7} M) entre 300 et 450 nm en milieu suroxygéné (solution saturée de O₂, [O₂] = $1,3 \times 10^{-3}$ M) à celle obtenue en milieu aéré ([O₂] = $2,6 \times 10^{-4}$ M) dans les mêmes conditions d'irradiation, de pH et de concentration.

Le pH de toutes les solutions a été maintenu constant à la valeur 6,5 à l'aide de tampons phosphatés (10^{-3} M).

Les résultats présentés figure V.9 et tableau V.6 montrent que la disparition de TMP est nettement plus rapide en milieu aéré qu'en milieu suroxygéné. Le rapport des vitesses de transformation dans les deux milieux étudiés est d'environ 4.

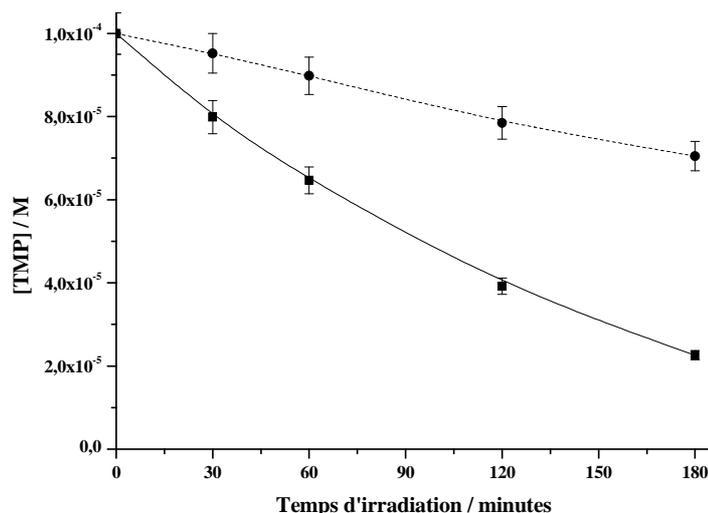


Figure V.9 : Effet de l'oxygène sur la phototransformation de TMP (10^{-4} M) en présence de Ri (2×10^{-7} M) entre 300 et 450 nm ; pH = 6,5
 trait plein : sous air ; trait pointillé : sous oxygène

L'effet inhibiteur de l'oxygène prouve la participation des états excités triplets de la riboflavine dans la dégradation de TMP et confirme la loi cinétique établie (équation (3)).

Tableau V.6 : Effet de l'oxygène sur la phototransformation de TMP (10^{-4} M) en présence de Ri (2×10^{-7} M) entre 300 et 450 nm ; pH = 6,5

Milieu	Vitesse initiale ($M \cdot s^{-1}$)	(V_{air}/V_{O_2}) mesuré	(V_{air}/V_{O_2}) calculé
Aéré	$1,10 \times 10^{-8}$	3,91	2,84
oxygéné	$2,81 \times 10^{-9}$		

La valeur de 2,84 du rapport des vitesses de disparition de TMP sous air et sous oxygène, est calculée en utilisant le modèle cinétique établi précédemment (équation (3)).

- **Effet de pH**

Nous avons aussi étudié l'influence du pH sur la réaction en lumière polychromatique entre 300 et 450 nm (voir figure V.10). On observe une légère accélération de la disparition

de TMP lorsque le pH du milieu passe de 6,5 à 8. Les vitesses initiales correspondantes sont rassemblées dans le tableau V.7.

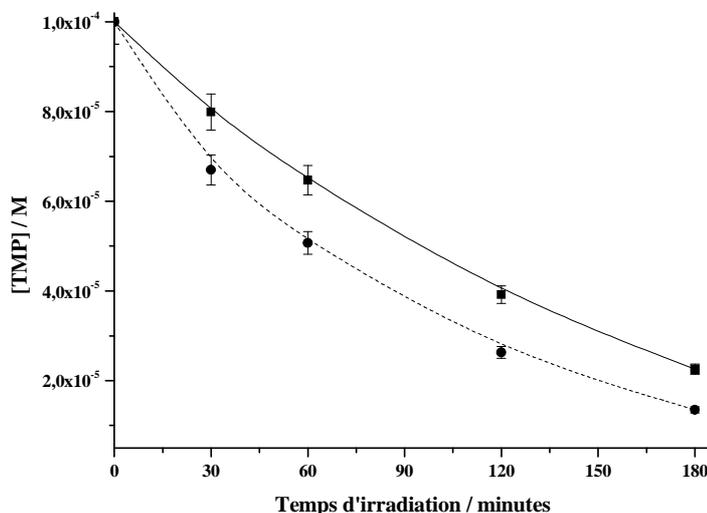


Figure V.10 : Effet de pH sur la phototransformation de TMP (10^{-4} M) en présence de Ri (2×10^{-7} M) entre 300 et 450 nm sous air
trait plein : pH = 6,5 ; trait pointillé : pH = 8

Tableau V.7 : Vitesses initiales de disparition de TMP (10^{-4} M) à pH 6,5 et 8 en présence de Ri (2×10^{-7} M) entre 300 et 450 nm sous air

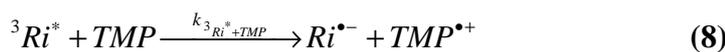
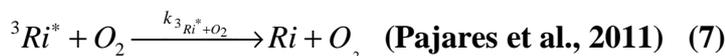
pH	Vitesse initiale (M.s ⁻¹)
6,5	$1,1 \times 10^{-8}$
8	$2,2 \times 10^{-8}$

Il y a un rapport de 2 entre les vitesses de phototransformation dans les deux milieux étudiés. Nous n'avons pas d'explications particulières pour ce résultat.

III.4- Schéma réactionnel

Les résultats obtenus ont permis d'identifier les principales espèces réactives intervenant dans les étapes primaires de la phototransformation du TMP.

La séquence réactionnelle suivante simplifiée décrit les propriétés photosensibilisatrices de Ri :



Après absorption de la lumière, Ri génère les espèces réactives oxygénées 1O_2 et $O_2^{\bullet-}$. En présence d'un donneur d'électron tel que TMP, la production de $O_2^{\bullet-}$ peut être fortement améliorée par réaction de transfert d'électron entre $Ri^{\bullet-}$ et O_2 .

La formation de P₂ pourrait être décrite par le schéma V.3.

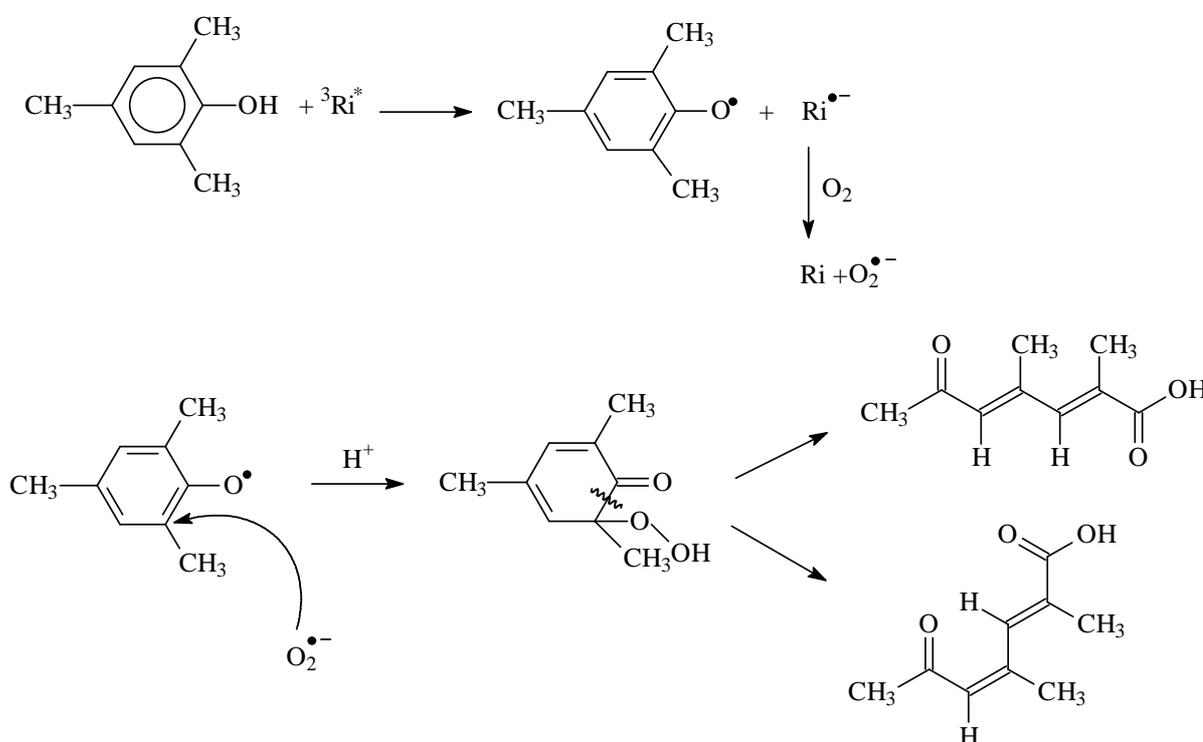


Schéma V.3 : Mécanisme réactionnel proposé pour expliquer la formation de l'acide muconique (P₂)

IV- Influence des substances humiques (SH) sur la phototransformation de TMP photosensibilisée ou non par Ri

Les substances humiques absorbent une forte proportion de la lumière solaire et sont donc des photosensibilisateurs du milieu aquatique (voir étude bibliographique, chapitre IV). Nous avons donc examiné dans une deuxième étape leur effet sur la phototransformation de TMP en absence et en présence de Ri en lumière monochromatique.

IV.1- Influence des acides humiques Elliott (AH)_{Elliott} sur la cinétique de photodégradation de TMP en absence de Ri

Nous avons en premier lieu étudié l'effet des acides humiques de l'IHSS, AH_{Elliott}, sur la phototransformation de TMP. Ce dernier à une concentration de 10^{-4} M et à pH neutre, a été irradié en présence de AH_{Elliott} à une absorbance de 0,07 à la longueur d'onde d'irradiation pendant 3 heures en lumière monochromatique à 365 nm en milieu aéré. L'analyse spectrophotométrique et chromatographique HPLC ont montré qu'il n'y a pas de consommation de TMP au cours de l'irradiation. Ce résultat montre l'absence d'effet des AH_{Elliott} sur la phototransformation de TMP dans les conditions opératoires choisies. Il serait nécessaire d'irradier beaucoup plus longtemps pour avoir une vitesse de disparition de TMP mesurable.

IV.2- Influence de quelques substances humiques (SH) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri

Nous avons jugé utile d'étudier la réaction ${}^3\text{Ri}^* + \text{AH}_{\text{Elliott}}$ en premier lieu. Grâce à des expériences de photolyse éclair au laser, nous avons pu conclure que ${}^3\text{Ri}^*$ ne réagit pas avec AH_{Elliott} (19 mg/l) et qu'aucune réaction n'est détectable en milieu aéré et en milieu désoxygéné.

D'autre part, nous avons vérifié par spectrophotométrie UV-visible qu'il n'y a pas d'interaction entre Ri et AH_{Leonardite} en superposant le spectre de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) seule + AH_{Leonardite} (2 mg/l) seuls et celui du mélange Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) + AH_{Leonardite} (2 mg/l) (voir figure V.11).

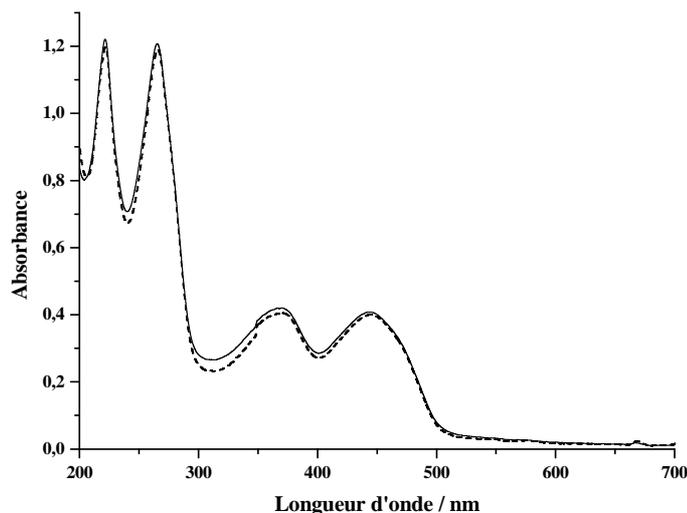


Figure V.11 : Spectres UV-visible du mélange [Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) + $AH_{Leonardite}$ (2 mg/l)] (trait plein) et de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) seule + $AH_{Leonardite}$ (2 mg/l) seuls (trait pointillé)

A la suite des résultats précédents et vu que $AH_{Elliott}$ ne réagissent pas avec TMP sous l'effet de la lumière, nous avons donc procédé à l'étude de l'influence de quelques substances humiques sur la phototransformation de TMP en mélange avec Ri.

IV.2.1- Influence des acides humiques Elliott ($AH_{Elliott}$) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri

Le 2,4,6-triméthylphénol (10^{-4} M) a été exposé à la lumière monochromatique à 365 nm en présence d'un mélange de riboflavine ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AH_{Elliott}$ à différentes concentrations (comprises entre 0 et 20 mg/l) en milieu aéré et à pH = 6,5. La disparition de TMP en fonction du temps pour les différentes concentrations de $AH_{Elliott}$ est donnée figure V.12.

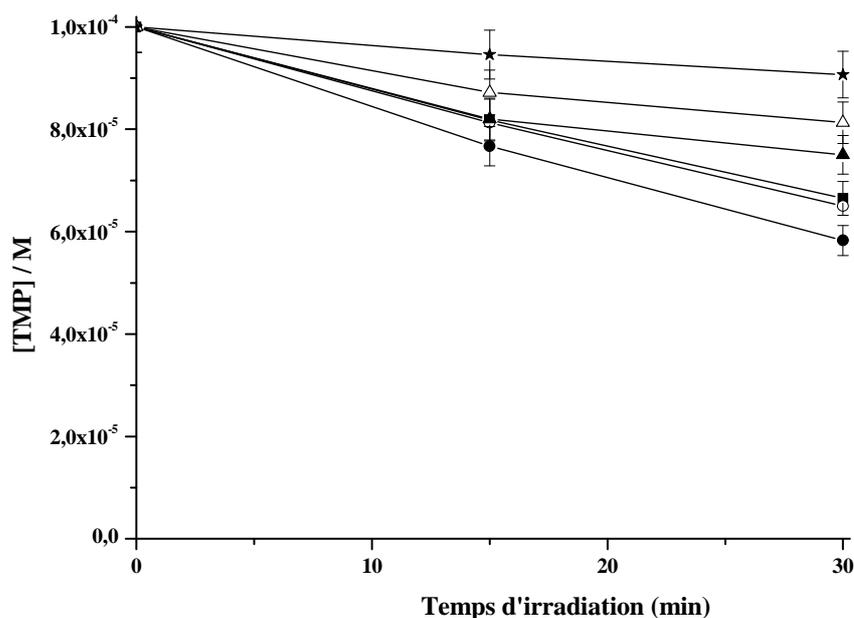


Figure V.12 : Influence des $AH_{Elliott}$ sur la phototransformation de TMP en milieu aéré lors de l'irradiation en lumière monochromatique en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M)

- : $[AH]_{Elliott} = 1$ mg/l ;
- : $[AH]_{Elliott} = 2$ mg/l ;
- : en l'absence de $AH_{Elliott}$;
- ▲ : $[AH]_{Elliott} = 5$ mg/l ;
- △ : $[AH]_{Elliott} = 10$ mg/l ;
- ★ : $[AH]_{Elliott} = 20$ mg/l.

Sur cette figure, on constate que les $AH_{Elliott}$ inhibent la disparition de TMP quand ils sont ajoutés à $[AH]_{Elliott} \geq 5$ mg/l. A très faible concentration ($[AH]_{Elliott} \leq 2$ mg/l), ils accélèrent légèrement la disparition du substrat. Cette expérience montre donc bien l'effet inhibiteur des acides humiques Elliott sur la phototransformation de TMP en présence de Ri.

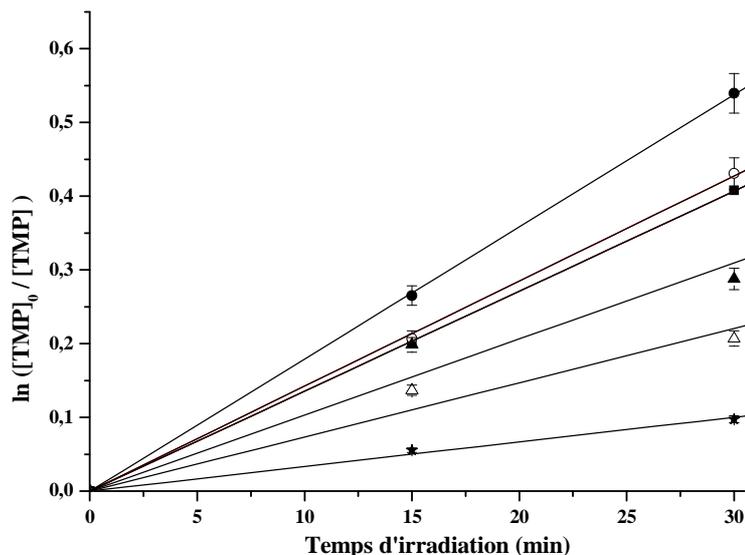


Figure V.13 : Linéarisation des cinétiques de phototransformation de TMP en présence des $AH_{Elliott}$ et de Ri ($5,4 \times 10^{-6} M$) en milieu aéré lors de l'irradiation en lumière monochromatique

Nous avons également tracé $\ln ([TMP]_0/[TMP])$ en fonction du temps d'irradiation, où $[TMP]_0$ et $[TMP]$ représentent les concentrations de TMP à $t = 0$ et à l'instant t respectivement. Ces tracés sont bien linéaires (figure V.13), avec des coefficients de corrélation compris entre 0,977 et 0,999, ce qui montre que les cinétiques sont de premier ordre apparent. Le rapport de la vitesse expérimentale mesurée $(V_{TMP})^{Ri}$ qui est égale à $1,83 \times 10^{-8} M.s^{-1}$, à celles corrigées de l'absorbance des $AH_{Elliott}$ de l'effet écran $(V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée}$ est récapitulé dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : Rapport de la vitesse expérimentale mesurée $(V_{TMP})^{Ri}$ à celles corrigées de l'absorbance des $AH_{Elliott}$ $(V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée}$ et coefficients de corrélation (R^2) de TMP (10^{-4} M) irradié en lumière monochromatique en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AH_{Elliott}$ à différentes concentrations à 365 nm ; pH = 6,5

$[AH_{Elliott}]$ (mg /l)	$(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée}$	I_a/I_0	R^2
0	1	0,119	0,999
1	0,99	0,116	0,999
2	0,81	0,114	0,999
5	0,90	0,107	0,977
10	1,15	0,097	0,983
20	2,33	0,081	0,996

I_0 étant le flux photonique incident et I_a l'intensité du flux photonique absorbé par Ri. A la longueur d'onde d'irradiation (365 nm), Ri et $AH_{Elliott}$ absorbent les photons. I_a/I_0 diminue quand la concentration de AH augmente car l'effet d'écran s'accroît. Pour calculer la quantité de photons absorbée par Ri, on a utilisé l'expression déduite de la loi de mélange suivante :

$$I_a = I_0(1 - 10^{-A_{365}^{Ri}}), \text{ lorsque Ri est seule ;}$$

$$I_a = I_0 \frac{A_{365}^{Ri}}{A_{365}^{Ri} + A_{365}^{SH}} (1 - 10^{-(A_{365}^{Ri} + A_{365}^{SH})}), \text{ lorsque Ri est en présence de substances humiques (SH).}$$

La vitesse de disparition de TMP mesurée expérimentalement $(V_{TMP})^{Ri+SH}_{mesurée}$ est reliée à la vitesse corrigée de l'absorbance des SH, $(V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée}$ ($AH_{Elliott}$ dans ce cas là), par la relation suivante :

$$(V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée} = (V_{TMP})^{Ri+SH}_{mesurée} \frac{0,119}{(I_a / I_0)} \quad (10)$$

La représentation graphique de la variation de $((V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée})$ en fonction de la concentration de $AH_{Elliott}$ est donnée figure V.14.

IV.2.2- Influence des acides humiques Waskish ($AH_{Waskish}$) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri

Nous avons par la suite étudié l'influence d'un autre type d'acides humiques ($AH_{Waskish}$) sur la dégradation de TMP photoassistée par Ri. Pour cela, TMP (10^{-4} M) a été irradié en lumière monochromatique à 365 nm en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AH_{Waskish}$ à différentes concentrations (comprises entre 0 et 20 mg/l) en milieu aéré et à pH = 6,5.

Nous avons procédé de la même façon que pour l'étude précédente pour le calcul des vitesses corrigées de l'absorbance des $AH_{Waskish}$ de l'effet écran ($(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$). Les calculs ont été faits à l'aide de la relation (10). Les résultats obtenus sont rassemblés tableau V.9.

Tableau V.9 : Rapport de la vitesse expérimentale mesurée $(V_{TMP})^{Ri}$ à celles corrigées de l'absorbance des $AH_{Waskish}$ $(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$ et coefficients de corrélation (R^2) de TMP (10^{-4} M) irradié en lumière monochromatique en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AH_{Waskish}$ à différentes concentrations à 365 nm ; pH = 6,5

$[AH_{Waskish}]$ (mg /l)	$(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$	I_a/I_0	R^2
0	1	0,119	0,999
1	0,74	0,118	0,999
2	0,60	0,117	0,976
5	0,71	0,113	0,999
10	0,63	0,108	0,987
20	1,50	0,099	0,996

A partir de ces résultats on remarque que $AH_{Waskish}$ présente un petit effet accélérateur pour toutes les concentrations de $AH_{Waskish}$ (rapport $(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH} < 1$) exceptée la concentration 20 mg/l où on constate un effet inhibiteur sur la phototransformation de TMP en présence de Ri (rapport $(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH} > 1$). La réaction est d'ordre apparent 1.

Le tracé de la variation de $((V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH})$ en fonction de la concentration de $AH_{Waskish}$ est donnée figure V.14.

IV.2.3- Influence des acides fulviques Elliott ($AF_{Elliott}$) sur la cinétique de photodégradation de TMP en présence de Ri

L'influence des acides fulviques Elliott ($AF_{Elliott}$) sur la dégradation de TMP photoassistée par Ri a également été étudiée. Pour cela, TMP (10^{-4} M) a été irradié en lumière monochromatique à 365 nm en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AF_{Elliott}$ à différentes concentrations (comprises entre 0 et 20 mg/l) en milieu aéré et à pH = 6,5.

Nous avons aussi procédé de la même façon que pour les deux études précédentes pour le calcul des vitesses corrigées de l'absorbance des $AF_{Elliott}$ de l'effet écran ($(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$). Les calculs ont été faits à l'aide de l'équation (10). Les résultats obtenus sont rassemblés tableau V.10.

Tableau V.10 : Rapport de la vitesse expérimentale mesurée ($(V_{TMP})^{Ri}$) à celles corrigées de l'absorbance des $AF_{Elliott}$ ($(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$) et coefficients de corrélation (R^2) de TMP (10^{-4} M) irradié en lumière monochromatique en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et des $AF_{Elliott}$ à différentes concentrations à 365 nm ; pH = 6,5

$[AF_{Elliott}]$ (mg /l)	$(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$	I_a/I_0	R^2
0	1	0,119	0,997
1	0,74	0,118	0,999
2	0,85	0,117	0,993
5	1,19	0,116	0,999
10	0,81	0,113	0,983
20	0,70	0,107	0,996

Ces résultats indiquent que $AF_{Elliott}$ n'ont vraiment pas d'effet sur la phototransformation de TMP photosensibilisée par Ri.

La variation de ($(V_{TMP})^{Ri} / (V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$) en fonction de la concentration de $AF_{Elliott}$ est aussi donnée figure V.14.

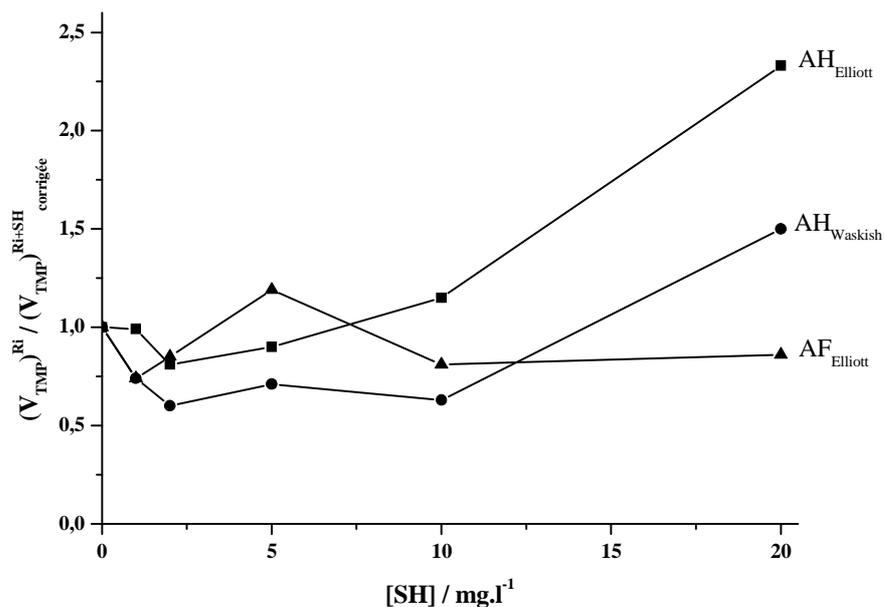


Figure V.14 : Effet de quelques substances humiques sur la phototransformation de TMP (10^{-4} M) en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) sous irradiation monochromatique et sous air ; pH = 6,5

Pour une analyse plus approfondie, TMP (10^{-4} M) a été irradié en lumière monochromatique à 365 nm en présence de Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) et de 20 mg/l de matière organique. Le tableau V.11 récapitule la vitesse expérimentale de disparition de ce composé cible (TMP), $(V_{TMP})^{Ri+SH}_{mesurée}$, et sa vitesse corrigée en présence des substances humiques ($(V_{TMP})^{Ri+SH}_{corrigée}$) en fonction de l'aromaticité-¹³C et du rapport carbone / hydrogène des substances humiques utilisées dans cette étude.

Tableau V.11 : Vitesses expérimentales et vitesses corrigées de l'effet écran des SH de la disparition de TMP (10^{-4} M) photosensibilisée par Ri ($5,4 \times 10^{-6}$ M) en présence de SH (20 mg/l)

	$(V_{TMP})_{mesurée}^{Ri+SH}$ $M^{-1}.s^{-1}$	I_a / I_0	$(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}$ $/ M^{-1}.s^{-1}$	$\frac{(V_{TMP})^{Ri}}{(V_{TMP})_{corrigée}^{Ri+SH}}$	C / H	Aromaticité ^{13}C
Ri + TMP	-	0,119	-	1	-	-
Ri + TMP + AH _{Elliott}	$0,59 \times 10^{-8}$	0,081	$0,87 \times 10^{-8}$	2,30	15,79	50
Ri + TMP + AF _{Elliott II}	$2,58 \times 10^{-8}$	0,107	$2,33 \times 10^{-8}$	0,86	11,71	30
Ri + TMP + AH _{Waskish}	$1,04 \times 10^{-8}$	0,099	$1,24 \times 10^{-8}$	1,61	13,54	42
Ri + TMP + AH _{Pahoee}	$0,71 \times 10^{-8}$	0,090	$0,94 \times 10^{-8}$	2,13	14,75	47
Ri + TMP + Suwanee River	$2,23 \times 10^{-8}$	0,109	$2,43 \times 10^{-8}$	0,82	12,52	23
Ri + TMP + AH _{Leonardite}	$1,08 \times 10^{-8}$	0,081	$1,59 \times 10^{-8}$	1,26	17,24	58

$$I_0 = 1,11 \times 10^{-6} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Les représentations graphiques des résultats sont portées figures V.15 et V.16.

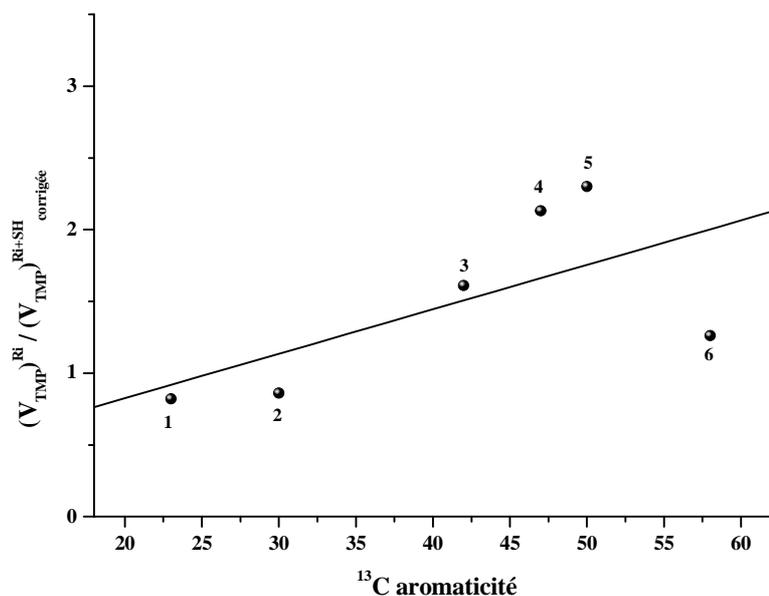


Figure V.15 : Corrélation linéaire entre les rapports de vitesse et l'aromaticité des substances humiques testées. Les aromaticités sont déterminées par résonance magnétique nucléaire- ^{13}C fournies par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS).

Les substances humiques sont : 1 : Suwanee River ; 2 : AF_{Elliott} ; 3 : AH_{Waskish} ;
4 : AH_{Pahoee} ; 5 : AH_{Elliott} ; 6 : AH_{Leonardite}

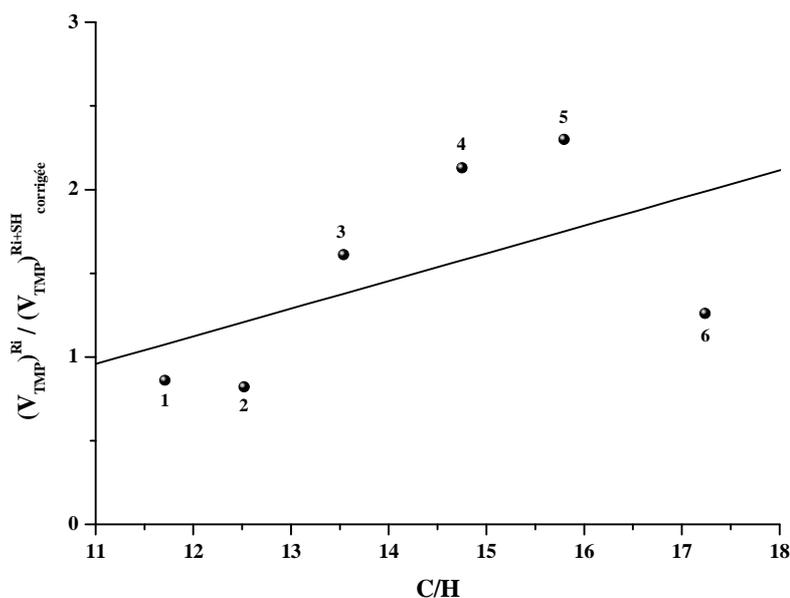


Figure V.16 : Corrélation linéaire entre les rapports des vitesses et le rapport C/H des substances humiques testées.

Les substances humiques sont : 1 : Suwannee River ; 2 : AF Elliott ; 3 : AH Waskish ; 4 : AH Pahokee ; 5 : AH Elliott ; 6 : AH Leonardite

L'addition d'acides fulviques (AF) n'a pas d'influence significative sur la vitesse de disparition de TMP. En revanche les acides humiques (AH) inhibent sa phototransformation en présence de Ri.

Il est intéressant de constater que la tendance est à une augmentation de l'effet inhibiteur avec l'augmentation de l'aromaticité et du rapport C/H.

V- Mécanisme

Les données obtenues démontrent que bien que n'ayant pas d'effet sur TMP dans les conditions choisies des expériences, les substances humiques affectent la disparition de TMP lorsqu'il est irradié en présence de Ri. Aux faibles concentrations ≤ 2 mg/l, on observe un léger effet accélérateur de la disparition, aux plus fortes concentrations un effet inhibiteur. Nous nous sommes concentrés sur l'effet inhibiteur.

Plusieurs explications peuvent être proposées. Nous allons les lister. Elles ont été vérifiées ou infirmées à l'aide d'expériences complémentaires.

Hypothèse 1 :

Les substances humiques réagissent avec ${}^3\text{Ri}^*$ compétitivement à TMP. Dans ces conditions, le schéma s'écrit :

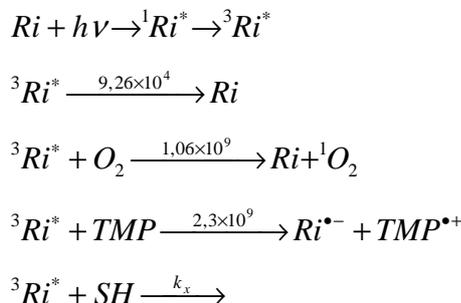


Schéma V.4 : Schéma réactionnel supposé selon l'hypothèse 1

La vitesse de disparition de TMP :

$$V_{\text{TMP}} = I_a \phi_T \frac{2,3 \times 10^9 [\text{TMP}]}{9,26 \times 10^4 + 1,06 \times 10^9 [\text{O}_2] + 2,3 \times 10^9 [\text{TMP}] + k_x [\text{SH}]}$$

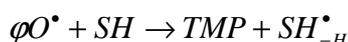
Dans ce cas de figure les substances humiques réduisent V_{TMP} car elles réduisent la concentration stationnaire en ${}^3\text{Ri}^*$.

Pour mesurer k_x , nous avons réalisé des expériences en photolyse laser. Nous avons donc mesuré la cinétique de disparition de ${}^3\text{Ri}^*$ en présence des acides humiques (notamment de l'Elliott). Aucun effet visible de AH Elliott à 20 mg/l n'a été observé. On en déduit donc que SH réagit peu ou pas avec ${}^3\text{Ri}^*$.

L'hypothèse 1 ne peut donc être retenue.

Hypothèse 2 :

Les substances humiques agissent par leurs propriétés réductrices. Les constituants réducteurs de SH conduisent à la réaction :



Cette hypothèse a été avancée par Wenk et al. (2011) qui ont observé que les matières organiques naturelles de type acides fulviques ou extraites de milieux aquatiques étaient capables d'inhiber la phototransformation de micropolluants photosensibilisée par des cétones aromatiques.

Ces auteurs ont proposé que les matières organiques naturelles agissent comme antioxydants en régénérant le contaminant organique par transfert d'électron. Le même effet est observé avec des dérivés phénoliques. Ils ont donc suggéré que les matières organiques naturelles pourraient agir comme antioxydants grâce à leur fonction phénolique.

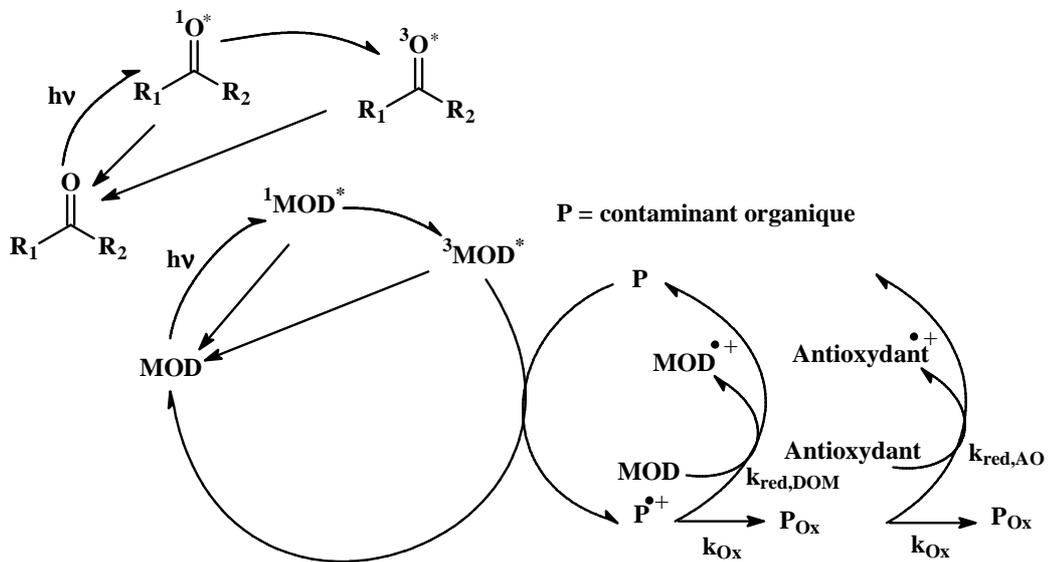


Schéma V.5 : Oxydation des contaminants organiques aquatiques par les états excités triplets et son inhibition par la matière organique dissoute (MOD) selon Wenk et al. (2011)

Il est important de souligner :

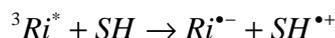
- 1- qu'ils n'ont pas testé d'acides humiques.
- 2- que le triméthylphénol ne rentre pas dans ce schéma lorsqu'il est utilisé comme micropolluant.

Pour valider ou non cette hypothèse, nous avons réalisé les expériences suivantes :

A l'instar de Wenk et al. (2011), nous avons ajouté du phénol à la place des AH dans la solution Ri + TMP. Aucun effet inhibiteur n'a été observé, ce qui semble infirmer l'hypothèse

2.

De plus, si SH était capable de réduire φO^\bullet selon la réaction décrite précédemment, on pourrait s'attendre à ce qu'il réduise aussi le triplet de la riboflavine selon :



Or cela n'est pas observé par photolyse laser. Donc l'hypothèse 2 est rejetée ou reste au mieux une voie mineure.

Hypothèse 3 :

Les substances humiques agissent par leur propriété de transférer les électrons.

Les propriétés redox des SH sont un peu mieux connues. Les substances humiques sont capables d'agir comme tampon redox en acceptant des électrons lors de la respiration microbienne anaérobie et en restituant ces électrons lors de la réaération du milieu.

En plus elles sont capables de favoriser le transfert d'électrons de micro-organismes à des phases minérales. Les substances humiques sont également capables de transférer les électrons de réducteur (H_2S) à des polluants organiques (hydrocarbures halogénés et nitroaromatiques) (Collins et Picardal, 1999 ; Kappler et Haderlein, 2003 ; Dunnivant et al., 1992).

Ces propriétés redox des SH sont attribuées aux fonctions quinoniques et hydroquinones associées. La quinone est la forme oxydante et l'hydroquinone la forme réductrice.



Pour accréditer cette hypothèse, nous avons répété l'expérience en remplaçant SH par de la diméthylbenzoquinone à une concentration de $2,5 \times 10^{-5}$ M. Le résultat a été l'inhibition de la vitesse de disparition de TMP d'un facteur 2.

Nous pensons donc que le radical $Ri^{\bullet-}$ pourrait transférer son électron à l'acide humique accepteur par le biais de ses constituants oxydants. Puis l'électron pourrait rejoindre le radical φO^\bullet pour reformer TMP.

Les corrélations des figures V-15 et V-16 suggèrent que la réaction est d'autant plus favorisée que l'AH est richement doté en constituants aromatiques. C'est bien dans ces parties que l'on

s'attend à observer les fonctions quinoniques. En accord avec cette proposition, des études récentes ont montré que la capacité oxydante des AH augmentait aussi avec le pourcentage d'aromatiques et nos résultats s'alignent parfaitement avec la capacité oxydante trouvée pour les acides humiques étudiés. Plus l'acide humique testé à une grande capacité oxydante, plus il inhibe la disparition de TMP.

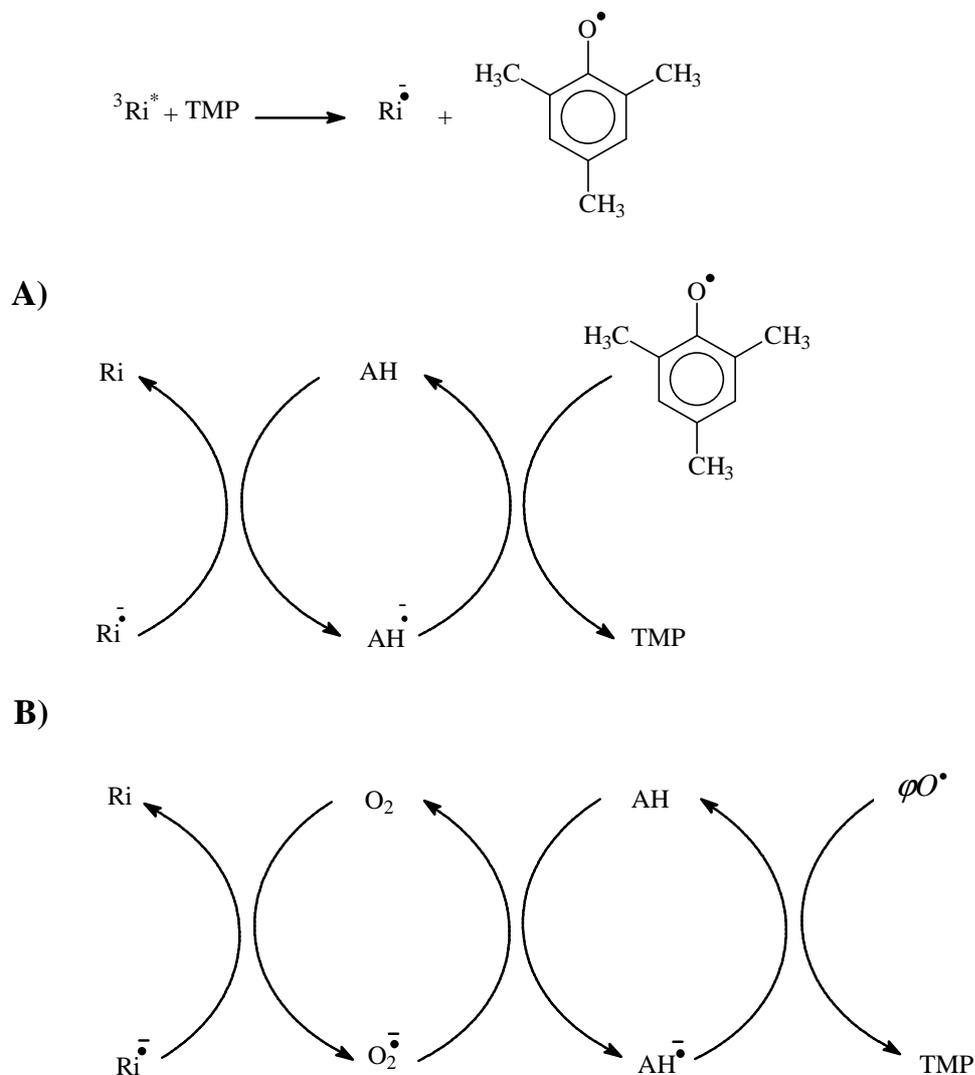


Schéma V.6 : Voies possibles de la dégradation de TMP photosensibilisée par Ri en présence de AH

Tout n'est pas parfaitement clair non plus, en particulier quel est le rôle de l'oxygène ?

Il est vraisemblable que $\text{Ri}^{\cdot-}$ transfère son électron sur O_2 pour former $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Pajares et al., 2011). Généralement on considère que $\text{O}_2^{\cdot-}$ se dismute avec HO_2^{\cdot} pour former $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$.

Les acides humiques pourraient donc réduire la formation de H_2O_2 en captant $O_2^{\bullet-}$ (schéma V.6-B).

Il faudrait ensuite que $AH^{\bullet-}$ réduise φO^{\bullet} .

On pourrait éventuellement imaginer qu'une fois que l'électron est capté dans l'acide humique, il migre sur d'autres fonctions moins oxydantes pour finalement réagir avec φO^{\bullet} par réduction.

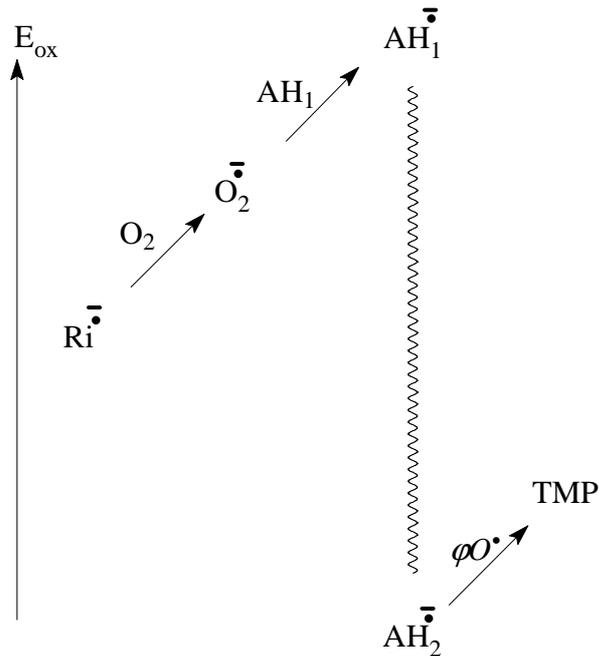
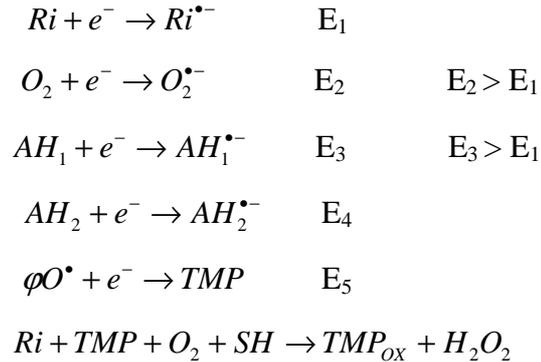


Schéma V.7 : Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de dégradation de TMP photosensibilisée par Ri et inhibée par AH

L'effet accélérateur des acides humiques sur la transformation de TMP photosensibilisée par Ri peut être expliqué par l'addition de φO^{\bullet} sur SH qui est favorisée par la présence de

doubles liaisons ou de noyaux aromatiques dans SH. Raison pour laquelle il a fonctionné mieux avec les acides humiques qu'avec les acides fulviques.

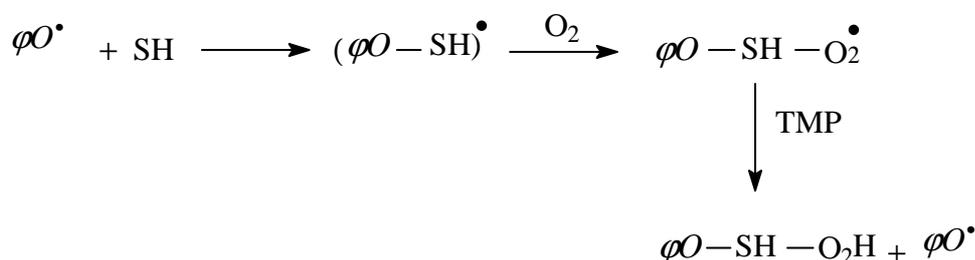


Schéma V.8 : Schéma réactionnel expliquant l'effet accélérateur des acides humiques sur la phototransformation de TMP photosensibilisée par Ri

Le tableau V.12 donne le taux d'aromaticité des composés testés et ceux pour lesquels il est observé un effet accélérateur, marqué par un astérisque (*).

Tableau V.12 : Estimations RMN ¹³C de la distribution du carbone dans les échantillons IHSS

Echantillon	Aromatique	Aliphatique
	165-110 ppm	60-0 ppm
AH Elliott*	50	16
AH Leonardite*	58	14
AH Pahokee	nd	nd
AH Waskish*	42	18
Suwanee River	23	27
AF Elliott	30	22

VI - Conclusion

La présence de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles a une influence importante sur la phototransformation des contaminants organiques, dans notre cas, sur la transformation photoinduite de TMP en présence de riboflavine.

L'étude de l'inhibition ou de l'accélération de la réaction d'oxydation de TMP par les acides humiques a été réalisée à l'aide de l'état excité triplet de la riboflavine. A très faible concentration (< 5 mg/l), les acides humiques accélèrent la phototransformation du

triméthylphénol. A plus forte concentration, on observe un effet inhibiteur. Les acides fulviques n'ont presque pas d'effet sur la réaction de phototransformation.

Plusieurs analyses confirment qu'il n'y a pas d'interactions entre TMP et Ri et que le même résultat est obtenu en présence d'acides humiques.

L'effet accélérateur des acides humiques sur la transformation de TMP en présence de Ri sera expliqué par la formation d'un adduit radicalaire à partir du radical φO^{\bullet} et de SH, qui consomme TMP à son tour et redonne le radical φO^{\bullet} .

L'effet inhibiteur sera dû à la réduction des SH par le radical anion de la riboflavine $Ri^{\bullet-}$ ou par l'anion superoxyde qui par la suite transfère cet électron et réduisent le radical φO^{\bullet} pour régénérer TMP.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié dans une première partie de cette thèse la phototransformation directe d'un dérivé triazinique, la métamitrone, qui subit une photodéamination par rupture de la liaison N-NH₂, conduisant à la formation de la déaminométamitrone comme produit principal. Notre objectif était de comprendre le mécanisme de cette réaction photochimique et le comportement de cette molécule dans l'environnement. Des études analytiques et cinétiques en lumière continue et en lumière pulsée ainsi que des calculs *ab initio* ont permis de comprendre le mécanisme réactionnel.

La photolyse éclair de la métamitrone dans l'eau prouve la présence de deux espèces transitoires différentes T₁ et T'₁, identifiées comme étant les deux formes céto-énol de l'état excité triplet. Cette caractérisation a été confirmée par les calculs *ab initio*. L'effet de solvant et d'oxygène donne l'indication que ces deux espèces sont en relation mère-fille, c'est à dire que T₁ donne naissance à T'₁. Ce dernier n'est détecté que dans les milieux aqueux oxygénés.

La géométrie de l'état de transition de la réaction de transfert-H T₁ → T'₁ ressemble à celle de l'espèce produite T'₁ et est fortement stabilisée lors de la solvatation. Ainsi, en présence de molécules d'eau, la barrière d'énergie d'activation diminue considérablement. Ces résultats expliquent pourquoi l'eau joue un rôle clé en tant que solvant dans la formation de T'₁ car il a été démontré que la structure énol du triplet (T'₁) ne peut pas être détectée lorsque les photoréactions sont effectuées dans l'acétonitrile.

Nous avons démontré que la métamitrone produit de l'oxygène singulet. Le rendement quantique de production de l'oxygène singulet a été mesuré en utilisant l'alcool furfurylique et évalué à la valeur de 0,50. La réaction de cette sonde chimique avec l'oxygène singulet a été suivie en contrôlant la formation de la 6-hydroxy-pyrane-3-one qui a un rendement chimique de formation de 85 %.

En suivant la cinétique de décroissance de T₁, nous avons démontré que l'oxygène singulet est produit à partir de T₁ par transfert d'énergie sur O₂. Ainsi, T₁ a plusieurs voies de disparition : désactivation pour redonner la métamitrone, énolisation pour donner T'₁ et transfert d'énergie sur O₂ pour donner l'oxygène singulet.

Par modélisation cinétique de la décroissance des absorptions transitoires, nous avons pu mettre en évidence la formation et la décomposition de T'₁. Les calculs *ab initio* ont permis de montrer que la transformation chimique de la molécule passe par T'₁. Celui-ci réagit avec l'oxygène pour donner un hydroperoxyde qui va finir par perdre HNO₂ et donner le photoproduit de déamination.

Le fait que la photodéamination de la métamitronne ne soit pas observée en l'absence d'oxygène et dans des solvants où la formation de T_1' n'était pas observée, et le fait que 41 % de T_1 est piégé par de l'oxygène en milieu aéré et 77 % en milieu oxygéné indique que la réaction de T_1' avec l'oxygène conduit à la formation de la déaminométamitronne et de l'anion nitrite. Les mesures du rendement quantique de disparition de la métamitronne valident ce résultat.

Cette étude démontre toute la complexité de la photoréactivité de la métamitronne dont les deux espèces intermédiaires clé sont deux triplets en équilibre céto-énolique, ce qui est très original. Elle renseigne sur l'aptitude de la métamitronne à produire de l'oxygène singulet. Ce résultat est important car il signifie que la métamitronne est un bon photosensibilisateur et pourrait photosensibiliser la photo-oxydation d'autres molécules, par exemple d'autres produits phytosanitaires pulvérisés en même temps que la métamitronne elle-même.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons abordé l'étude du comportement photochimique du triméthylphénol en présence de la riboflavine. Notre objectif était de comprendre et d'évaluer l'effet antioxydant des substances humiques. En effet ces dernières sont capables à la fois de produire et de capter les espèces oxydantes. Pour séparer les deux effets, il est nécessaire de produire les mêmes espèces oxydantes en utilisant un autre photosensibilisateur. Notre choix s'est porté sur la riboflavine qui sous excitation produit des états excités triplets oxydants et de l'oxygène singulet, à l'instar des substances humiques. Nous avons en premier lieu caractérisé l'intervention des principales espèces réactives intervenant dans la réaction par photolyse éclair et calculé les différentes constantes de réaction des états excités de la riboflavine avec TMP et avec O_2 .

Nous avons démontré formellement qu'il n'y a pas d'interactions entre la riboflavine et le TMP. Le même résultat est obtenu lorsque les acides humiques sont ajoutés.

Sous irradiation, il est apparu que la vitesse initiale de disparition de TMP augmente quand on déoxygenne le milieu et diminue lorsque l'on se suroxygenne. Ceci est en accord avec une réaction impliquant l'état excité triplet.

Nous avons ensuite suivi l'effet de plusieurs types de substances humiques sur le mélange Riboflavine/TMP. A très faible concentration (< 5 mg/l), les acides humiques accélèrent la phototransformation du triméthylphénol. A plus forte concentration, on observe un effet inhibiteur. Les acides fulviques n'ont presque pas d'effet sur la réaction de phototransformation.

Une étude mécanistique adossée à une étude analytique des photoproduits a permis de déterminer les principales voies de phototransformation de TMP en présence de Ri et de SH, et un suivi cinétique dans des conditions proches des conditions réelles a permis de comprendre le comportement photochimique de ce composé dans le milieu naturel. Des explications mécanistiques sont proposées. L'effet accélérateur reposerait sur le fait que la possibilité de formation d'adduit radicalaire provoque une sorte d'oxydation en chaîne qui surconsomme TMP. L'effet inhibiteur serait dû aux propriétés oxydo-réductrices des acides humiques. Ils pourraient en effet être réduits par le radical anion de la riboflavine ou par l'anion superoxyde et transférer ultérieurement l'électron au radical issu de TMP, régénérant ainsi TMP. Nous avons observé une bonne corrélation entre l'effet inhibiteur et les propriétés réductrices des acides humiques étudiés. Cette étude révèle que les substances humiques ont un comportement complexes et que les vitesses de phototransformation mesurées sont en fait la résultante de plusieurs phénomènes.

Références bibliographiques :

- Aeschbacher M., Sander M., Schwarzenbach R. P., Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 44 (1) (2010) 87-93.
- Aguer J. P., Richard C., Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93 (1991) 193-198.
- Aguer J. P., Richard C., Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids, *Pesticide Science*, 46(2) (1996) 151-155.
- Aguer J. P., Tetegan D., Richard C., Humic substances mediated phototransformation of 2,4,6-trimethylphenol: a catalytic reaction, *Photochem. Photobiol. Sci.* 4 (2005) 451-453.
- Amat-Guerri F., García N.A., Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments. A review of kinetic data of pesticide model compounds, *Chemosphere* 59 (2005) 1067-1082.
- Arantegui, J., Prado, J., Chamarro, E., Espingas, S. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88 (1995) 65-74.
- Ashton L., Buxton G. V., Stuart C. R., Temperature dependence of the rate of reaction of OH with some aromatic compounds in aqueous solution. Evidence for the formation of a π -complex intermediate, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (11) (1995) 1631-1633.
- Atkinson R., *Chem. Rev.* 86 (1986) 69.
- Averett R.C., Leenheer J.A., McKnight D.M., Thorn K.A., Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures. Open File Report 87557. U. S. Geological Survey, Denver, Colorado, U. S. A-(eds) (1989).
- Banks P. A., Robinson E. L., The influence of straw mulch on the soil reception and persistence of metribuzin. *Weed Sci.* 30 (1982) 164-168.
- Barbieri Y., Massad W.A., Díaz D.J., Sanz J., Amat-Guerri F., García N.A., Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin. Kinetics, mechanism and photoproducts, *Chemosphere* 73 (2008) 564-571.
- Bartel P., Parlar H., and Korte F., Beitrage zur oikologischen Chemie, CXIII. Photoinduzierte Desaminierungsreaktion an 4-Amino-3-methylthio-1.2.4-triazin-5(4H)-onen. *Z. Naturforsch.*, 31b (1976) 1122-1126.
- Bartel P. and Korte F., *Chemosphere*, 4 (1975) 169.

- Beltran F.J., Ovejero G., Acedo B., *Water Res.* 27 (N6) (1993) 1013-1021.
- Berg, G.L., *Farm Chemicals Handbook*, Meister Publishing, Willoughby, OH, (1985).
- Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref Data* 14 (1985) 1041.
- Blough N.V., *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 77.
- Boreen A. L., Arnold W. A., McNeill K., Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO₂ extrusion photoproduct. *Environ. Sci. Technol.* 39 (10) (2005) 3630-3638.
- Boreen A.L., Edhlund B.L., Cotner J.B., McNeil K., Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: the contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5492-5498.
- Borio O., Gawlik B. M., Bellobono I. R., Muntau H., Photo-oxidation of prometryn and prometon in aqueous solution by hydrogen peroxide on photocatalytic membranes immobilising titanium dioxide. *Chemosphere* 37 (1998) 975-989.
- Brezonik P. L., *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, U. S. A (1994).
- Brezonik P. L., Fulkerson-Brekken J., Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photointermediates by natural scavenging agents, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3004-3010.
- Bruccoleri A., Pant B.C., Sharma D.K., Langford C.H., , *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 889.
- Buxton G. V., Elliot A. J., Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *Radiat. Phys. Chem.* 27 (3) (1986) 241-243.
- Calvert J.G., Pitts J.M., *Photochemistry*, John Wiley & Sons (1966) 783-86.
- Canle L. M., Fernández M. I., Santaballa J. A., *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2004) 148.
- Canonica S., Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states, *Chimia*, 61(2007) 641-644.
- Canonica S., Freiburghaus M., Electron-rich phenols for probing the photochemical reactivity of freshwaters, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 690-695.
- Canonica S., Hans-Ulrich Laubscher; *Photochem. Photobiol. Sci.* 7 (2008) 547-551.
- Canonica S., Hellrung B., Müller P., Wirz J., Aqueous oxidation of phenylurea herbicides by triplet aromatic ketones, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6636-6641.
- Canonica S., Hellrung B., Wirz J., Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1226-1232.

- Canonica S., Hoigne J., Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved natural organic material, *Chemosphere* 30 (1995) 2365-2374.
- Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigne J., Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environmental Science & Technology* 29(7): (2002)1822-1831.
- Canonica S., Kohn T., Mac M., Real F. J., Wirz J., Von Gunten U., Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9182-9188.
- Canonica S., Laubscher H.-U., Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochem. Photobiol. Sci.* 7 (5) (2008) 547-551.
- Canonica S., Tratnyek P.G., *Environ. Toxicol. Chem.* 22 (2003) 1743.
- Cavani L., Relationship between Photosensitizing and Emission Properties of Peat Humic Acid Fractions Obtained by Tangential Ultrafiltration. *Environmental Science & Technology*, 43(12): (2009) 4348-4354.
- Chacón J.N., McLearie J., Sinclair R.S., Singlet oxygen yields and radical contributions in the dye-sensitized photo-oxidation in methanol of esters of polyunsaturated fatty acids (oleic, linoleic, linolenic and arachidonic), *Photochem. Photobiol.* 47 (1998) 647-656.
- Chen Y., Hu C., Hu X., Qu J., Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environmental Science and Technology* 43 (8): (2009) 2760-2765.
- Chin Y.P., Aiken G., Oloughlin E., *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1853.
- Chin Y.-P., Miller P. L., Zeng L., Cawley K., Weavers L. K., Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organicmatter. *Environ. Sci. Technol.* 38 (22) (2004) 5888-5894.
- Choudhry G.G., *Toxicol. Environ. Chem.* 4 (1981) 261.
- Collins R., Picardal F., Enhanced anaerobic transformations of carbon tetrachloride by soil organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(12) (1999) 2703-2710.
- Corin N., Backlund P., Kulovaara M., Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. *Chemosphere* 33 (1996) 245-255.
- Corn J. S., Cameron J. S., Persistence and carry over of metribuzin and triallate in subarctic soil. *Can. J. Soil Sci.* 68 (1988) 827-830.

- Cornejo J., Serna C.J., and Hermosa M.C., Nitrogen adsorption of synthetic ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.* 102 (1984) 101-106.
- Cooper W.J., Zika R.G., Petasne R.G., Fischer A.M., *Adv. Chem. Ser.* (1989) 219-333.
- Cox L., Hermosin M.C. and Cornejo J., *Chemosphere* 32(7) (1996) 1391-1400.
- Cox L., Hermosin M.C., Comejo J. and Mansour M., Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soil components. *Chemosphere* 33(1996) 2057-2064.
- (a) Cukierman S., *Biochim. Biophys. Acta*, 1757 (2006) 876; (b) Grotthuss C. J. J., *Ann. Chim.*, 1806, LVIII, 54; (c) Wraight C. A., *Biophysical and Structural aspects of Bioenergetics*, Chapter 12, M. Wikström ed., RSC Biomolecular Science Series, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 2005; (d) G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 143.
- Dean J. R., Wade G., Barnabas J. J., Determination of triazine herbicides in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 733 (1996) 295-335.
- Draber W., Can quantitative structure activity analyses and molekular graphics assist in designing new inhibitors of photosystem II ?. *Z. Naturforsch.* 42c (1987) 713-717.
- Donati L., Funari E., *Ann. Ist. Super. Sanita*, 29 (2) (1993) 225-241.
- Draber W., Dickore K., Biichel K. H., Trebst A., Pistorius E., Struktur-Aktivitat-Korrelation bei 1.2.4-Triazinonen, einer neuen Gruppe von Photosynthesehemmem. *Naturwissenschaften* 55 (1968) 446.
- Drössler P., Holzer W., Penzkofer A., Hegemann P., *Chem. Phys.* 282 (2002) 429.
- Dunnivant F.M., Schwarzenbach R. P., Macalady D.L., Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organicmatter. *Environ. Sci. Technol.* 26 (11) (1992) 2133-2141.
- Durand G., Mansour M., Barcelb D., *Anal. Chim. Acta* 262 (1992) 167.
- Edwards A.M., Bueno C., Saldano A., Silva E., Kassab K., Polo L., Jori G., Photochemical and pharmacokinetic properties of selected flavins. *J Photochem Photobiol B: Biol* 48 (1) (1999) 36-41.
- Elovitz M. S., von Gunten U., Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept. *Ozone-Sci. Eng.* 21 (3) (1999) 239-260.
- Esplugas S., Bila D. M., Krause L. G. T., Dezotti M., Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149 (3) (2007) 631-642.

- Eue L., Sencor. ein Herbicid aus der Gruppe der Triazinone. Bayer Pflanzenschutz-Nachrichten 25 (1972) 175- 185.
- Faust B.C., In: Boule P. (ed) The Handbook of Environmental Chemistry, , Part L. Springer, Berlin, Germany 2 (1999) 101.
- Faust B. C., Hoigne J., Sensitized photooxidation of phenols by fulvic acid and in natural waters, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 957-964.
- Fischer A.M., Kliger D.S., Winterle J.S., Mill T., Chemosphere 14 (1985) 1299.
- Fischer A.M., Winterle J.S., Mill T., ACS Symposium Series 327 (1987) 141.
- Frimmel F.H., Photochemical aspects related to humic substances. Environment International 20(3) (1994) 373-385.
- Fu Y., Kanosky J.R., Photochem. Photobiol. 62 (1995) 692.
- Gaffney J.S., Marley N.A., Clark S.B., Humic and Fulvic Acids - Isolation, Structure, and Environmental Role. ACS Symposium Series, vol 651(eds) (1996).
- García N.A., Singlet molecular oxygen-mediated photodegradation of aquatic phenolic pollutants, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 22 (1994) 185-196.
- Goldstone J.V., Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1043-1048.
- Goldstone J. V., Pullin M. J., Bertilsson S., Voelker B. M., Reactions of hydroxyl radical with humic substances : Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates. Environ. Sci. Technol. 36 (3) (2002) 364-372.
- Goldstone J.V., Voelker B.M., Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1043.
- Gonzalez M., Hashem 7' . M., Jakob I., Braun A. M., Oxidative degradation of nitrogen-containing organic compounds: vaccum-ultraviolet (VUV) photolysis of aqueous solutions of 3-amino 5-methylisoxazol. Anal. Chem. 351, 92-97 (1995).
- Grabner, communication personnelle.
- Guerard J. J., Chin Y. P., Mash H., Hadad C. M., Photochemical fate of sulfadimethoxine in aquaculture waters. Environ. Sci. Technol. 43 (22) (2009) 8587-8592 (b).
- Guerard J. J., Miller P. L., Trouts T. D., Chin Y. P., The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. Aquat. Sci. 71 (2) (2009) 160-169 (a).
- Gutiérrez I., Criado S., Bertolotti S., García N.A., Dark and photoinduced interactions between trolox, a polar-solvent-soluble model for vitamin E, and riboflavin, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 62 (2001) 133-139.

- Haag W.R. and Hoigne J., Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20 (1986) 341-348.
- Haag W.R., Hoigne J., Gassman E., Braun A.M., *Chemosphere* 13 (1984) 631.
- Haag W. R., Yao C. C. D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26 (5) (1992) 1005-1013.
- Haggi E., Bertolotti S., García N.A., Modeling the environmental degradation of water contaminants. Kinetics and mechanism of the riboflavin-sensitised-photooxidation of phenolic compounds, *Chemosphere* 55 (2004) 1501-1507.
- Halladja S., Ter Halle A., Aguer J. P., Boulkamh A. and Richard C., Inhibition of humic substances mediated photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6066-6073.
- Hance R. J., Haynes R. A., The kinetics of linuron and metribuzin decomposition in soil using different laboratory systems. *Weed Res.* 21 (1981) 87-92.
- Harris C.I., Fate of 2-chloro-s-triazines in soil. *J. Agric.Food Chem.* 15 (1967) 157-162.
- Hecht S., Frechet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6959.
- Herrmann M., Parlar H., Korte F., Zur Photoreaktivität einiger 1,2,4-Triazin-5(4H)-on-Herbizide. *Chemiker-Zeitung* 106 (1982) 373-374 (a).
- Herrmann M., Parlar H., Korte F., Ein Beitrag zur photoinduzierten Desaminierung substituierter 1.2.4-Triazinone. *Z. Naturforsch.* 37b (1982) 117-118 (b).
- Hoigné J., Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In *The Handbook of Environmental Chemistry: Quality and Treatment of Drinking Water II*; Hrubec, J., Ed.; Springer Verlag: Berlin Vol. 5 (1998) Part C.
- Hoigné J., In: Stumm W (ed) *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA p 43 (1990).
- Hoigné J., Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. Technol.* 35 (4) (1997) 1-8.
- Hoigné J., Faust B.C., Haag W.R., Scully F.E., Zepp R.G., *Adv. Chem. Ser.* 219 (1989) 363.
- Holzer W., Shirdel J., Zirak P., Penzkofer A., Hegemann P., Deutzmann R., Hochmuth E., *Chemical Physics* 308 (2005) 69-78.
- Horrobin S., The hydrolysis of some 1,3,5-triazines: mechanism, structure and reactivity. *J.Chem.Soc. (Aug.):* (1963) 4130-4145.

- Huber M. M., Canonica S., Park G. Y., Von Gunten U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (5) (2003) 1016-1024.
- Ioannis K., Theophanis S., Vasilis S., Triantafyllos A., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 398-405.
- Ingold K.U., *Accounts Chem. Res.* 2, (1969) 1.
- Islam S.D.M., Penzkofer A., Hegemann P., *Chemical Physics* 291 (2003) 97-114.
- Ivany J. A., Sadler J. M., Kimball E. R., Rate of metribuzin breakdown and residue on rotation crops. *Gun. J. Plant Sci.* 63 (1983) 481-487.
- Kappler A., Haderlein S. B., Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants. *Environmental Science and Technology* 37(12) (2003) 2714-2719.
- Katalin Lanyi, Zoltan Dinya, *Microchemical Journal* 75 (2003) 1-14.
- Kawaguchi H., Rates of sensitized photooxidation of 2,4,6-trimethylphenol by humic acid, *Chemosphere* 27 (1993) 2177-2182.
- Kieber D.J., Blough N.V., *Ana.l Chem.* 62 (1990) 2275.
- Koizumi M., Kato S., Mataga N., Matsuura T., Isui I., *Photosensitized Reactions*, Kagakudogin, Kyoto (1978).
- Korte, F., Konstantinova, T., Mansour, M., Ilieva, P., Bogdanova, A. On the photodegradation of some unsaturated triazine derivatives with herbicide and bactericide activity. *Chemosphere*, 35 (1/S) (1997) 51-54.
- Krishna C.M., Uppuluri S., Riesz P., Zigler J.S., Balasubramanian D., A study of the photodynamic efficiencies of some eye lens constituents, *Photochem. Photobiol.* 54 (1991) 51-58.
- Lam M.W., Tantuco K., Mabury S.A., *PhotoFate: A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters. Environmental Science & Technology* 37(5) (2003) 899-907.
- Larson R.A., Marley K.A., In: Boule P. (ed) *The Handbook of Environmental Chemistry, Part L.* Springer, Berlin, Germany 2 (1999) 123.
- Larson R. A., Schlauch M. B., Marley K. A. Ferric ion promoted photodecomposition of Triazines. *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 2057-2062.
- Larson R. A., Weber E. J., *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*; CRC Press: Boca Raton, FL (1994).
- Larson R. A., Zepp R. G., Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives, *Environ. Toxicol. Chem.* 7 (1988) 265-274.

- Latch D.E. and McNeill K., Microheterogeneity of Singlet Oxygen Distributions in Irradiated Humic Acid Solutions. *Science* 311 (2006) 1743-1747.
- Latch D.E., Stender B.L., Packer J.L., Arnold W.A., McNeill K., *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3342.
- Laure M., Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique, Paris-Grignon, France (2004).
- Leech D.M., Matthew T., Snyder R.G., Wetzel, Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17-estradiol in water, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2087-2092.
- Leifer A., *The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry -Theory and Practice*; American Chemical Society: Washington, DC, (1988) 304.
- Lide R. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics (74th Ed.)*. CRC, Boca Raton (1993).
- Lin K. J., Carlson D. J., Photoinduced degradation of tracer phenols added to marine surface microlayers, *Mar. Chem.* 33 (1991) 9-22.
- Liu Q., Cumming R. I., Sharpe A. D., Photo-induced environmental depletion process of β -blockers in river waters. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (6) (2009) 768-777.
- Loeff I., Rabani J., Treinin A., Linschitz H., Charge-transfer and reactivity of $n\pi^*$ and $p\pi^*$ organic triplets, including anthraquinonesulfonates, in interactions with inorganic anions : A comparative study based on classical Marcus theory, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8933-8942.
- Ludvík J., Electrochemical transformation of 1,2,4-triazin-5-one derivatives, in: J. Russow, G. Sandstede, R. Staab (Eds.), *Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese*, GDCh-Monographie, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt/M (1999) 181.
- Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P., *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 177.
- Ludvík J., Riedl F., Urban J., Zuman P., *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999) 3879.
- Macounová K., Urban J., Krýsová H., Krýsa J., Jirkovský J., Ludvík J., *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* 140 (2001) 93-98.
- Mansour M., Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants and aquatic systems; Lewis Publishers: Boca Raton (1993).
- Mansour M., Feicht E. A., Transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in water and soil. *Chemosphere* 28 (1994) 323-332.
- Mansour M., Feicht E. A., Behechti A., Scheurert I., Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere* 35 (1997) 39-50.

- Mansour M., Kettrup A., Meallier P., Proceedings of the COST 66 Seminar on Pesticides in Soil and the Environment, Stratford-upon-Avon, UK, (1996) 129-130.
- Mijin D., Savić M., Snežana P., Smiljanić A., Glavaški O., Jovanović M., Petrović S., Desalination 249 (2009) 286-292.
- Mill T., Hendry D.G., Richardson H., Science 207 (1980) 886.
- Miller G.C., Zepp R.G., Effect of suspended sediments on photolysis rates of dissolved pollutants. Water Res. 13 (1979) 453-459.
- Momzikoff A., Santus R., Giraud M., A study of the photosensitizing properties of seawater, Mar. Chem. 12 (1983) 1-14.
- Morimoto A., Biczók L., Tomoyuki Y., Shimada T., Baba S., Tachibana H., Tryk D. A., Inoue H., J. Phys. Chem. A 106 (2002) 10089.
- Murov S.L., Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc. New-York (1973) 89.
- Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L., Handbook of Photochemistry, 2nd ed., Dekker M, New York (1993).
- Muszkat L., Photochemical processes, in: Kearney P., Roberts T. (Eds.), Pesticide Remediation in Soils and Water, Wiley, Chichester, UK (1998) 307.
- Neamtu M., Frimmel N.H., Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells, Water Res. 40 (2006) 3745-3750.
- Nechers D.C., Paczowski, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 291.
- Neta P., Dorfman L. M., Pulse radiolysis studies. XIII. Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions. Adv. Chem. Ser. 81 (1968) 222-230.
- Nicholls P. H., Walker A., Baker R. J., Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil. Pestic. Sci. 12 (1982) 484-494.
- Nick K., Schöler H. F., Mark G., Söylemez T., Akhlaq M. S., Schuchmann H-P., von Sonntag C., J Water SRT-Aqua 41 (2) (1992) 82-87.
- Nick K., Schöler H. F., Mark G., Söylemez T., Akhlaq M. S., Schuchmann H.-P., von Sonntag C., Journal of Water Supply Research and Technologie-Aqua 41 (1992) 82-87.
- Oettmeier M., Masson K., Fedtke C., Konze J., Schmidt R. R., In Miyamoto, J., Keamey P. C., Mode of action and MO of two classes of herbicides interacting

- with the reducing side of photosystem II. Vol. 3. Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment. Pergamon Press, Oxford (1982) 91-96 .
- Pajares A., Bregliani M., Natera J., Criado S., Miskoski S., Escalada J.P., García N.A., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 219 (2011) 84-89.
- Pajares A., Gianotti J., Haggi E., Stettler G., Amat-Guerri F., Bertolotti S., Criado S., García N.A., Visible light-promoted interactions between riboflavin and 3-hydroxypyridine in aqueous solution, Dyes Pigments 41 (1999) 233-239.
- Palm W.-U., Millet M. and Zetzsch C., Chemosphere 35 (1997) 1117.
- Pan Y., Fu Y., Liu S., Yu H., Gao Y., Guo Q., Yu S., J. Phys. Chem. A 110 (2006) 7316.
- Pape B.E., Zabik M.J., Photochemistry of bioactive compounds. Solution-phase photochemistry of asymmetric triazin-5-(4H)-ones. J. Agric. Food Chem. 20 (1972) 72-75.
- Parlar H., Korte F., Chemosphere 10 (1979) 797.
- Parlar H., Pletsch B., Zum Mechanismus der photoinduzierten Desaminierungsreaktion von Aminotriazinoherbiziden. Chemosphere 17 (1988) 2043-2048.
- Pellizzetti E., Minero C., Carlin V., Vincenti M., Pramauro E., Dolci M., Chemosphere 20 (1992) 891-910.
- Peng Z., Wu F., Deng N., Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions, Environ. Pollut. 144 (2006) 840-846.
- Pettygrove D. R., Naylor D. V., Metribuzin degradation kinetics in organically amended soil. Weed Sci. 33 (1985) 267-270.
- Power J.F., Sharma D.K., Langford C.H., Bonneau R., Jousot-Dubien J., ACS Symposium Series 327 (1987) 157.
- Rabeck J.F., 1982, Experimental methods in photochemistry and photophysics, John Wiley & Raschke U., Werner G., Wilde H. and Stottmeister U., Chemosphere 36 (8) (1998) 1745-1758 (a).
- Raschke U., Werner G., Wilde H., Stottmeister U., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 115 (1998) 191-197 (b).
- Rendon J.L., Cornejo J., Arambarri P. and Serna C.J., Pore structure of thermally treated goethite (x-FeOOH). J. Colloid Interface Sci. 92 (1982) 508-516.
- Richard C., Canonica S., Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter, in The Handbook of Environmental Chemistry, Ed.O. Hutzinger, Springer, Berlin, Germany 2 Part M (2005) 299-323.

- Richard C., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Reznikova O., Afanas'eva G., Aguer J. P., Guyot G., Key role of the low molecular size fraction of soil humic acids for fluorescence and photoinductive activity, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2052-2057.
- Riedl F., Ludv'ík J., Liška F., Zuman P., *Heterocycl J. Chem.* 33 (1996) 2063.
- Robert T., Editor in chief, *Metabolic pathways of agrochemicals. Part1: Herbicides and plant growth regulators.* Published by the Royal Society of Chemistry (1998).
- Roder M., Wojnárovits L., Földiák G., Emmi S. S., Beggiato G., D'Angelantonio M., Addition and elimination kinetics in OH radical induced oxidation of phenol and cresols in acidic and alkaline solutions. *Radiat. Phys. Chem.* 54 (5) (1999) 475-479.
- Rodgers M.A.J., Solvent-induced deactivation of singlet oxygen: additivity relationships in nonaromatic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 105(20): (1983) 6201-6205.
- Rodgers M. A. J. and Snowden P. T., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5541.
- Rongmin Huang, Hyun Jung Kim, and David B. Min. Photosensitizing Effect of Riboflavin, Lumiflavin, and Lumichrome on the Generation of Volatiles in Soy Milk. *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 2359-2364.
- Rosen J.D., Siewerski M., Photolysis of 4-amino-3-methyl-thio-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 6 (1971) 406-409.
- Salembier (Eds.), J.F., *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Proceedings of the COST 66 Symposium, European Study Service, Rixensart, Belgium (1994) 281-284.*
- Sancho D., Vega M., Debán L., Pardo L., Barrado E., *J. Environ. Sci. Health A32 (1997) 943.*
- Sancho D., Vega M., Debán L., Pardo L., Barrado E., *Toxicol. Environ. Chem.* 68 (1999) 259.
- Sanders, H.J., *Chem. Eng. News (1981) 20.*
- Sanlaville, Y., Guittoneau, S., Mansour, M., Feicht, E. A., Meallier, P., Kettrup, A., *Chemosphere* 33 (1996) 353-362.
- Sanlaville, Y., Schmitt, P., Mansour, M., Meallier, P., Copin, A., Houins, G., Pussemier, L., Scrano L., Bufo S.A., Mansour M., in: Copin A., Houins G., Pussemier L., Salembier J.F. (Eds.), *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Proceedings of the COST 66 Symposium, European Study Service, Rixensart, Belgium (1994) 285-290.*
- Scaiano J. C., *J. Photochem.* 2 (1973) 81.

- Schmidt R. R., Einfluss von Licht auf die biologische Aktivität von Metamitron. *Med. Fat. Landbouw. Rijksuniv. Gent*, 41 (1976) 1229-1242.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, U. S. A (2003).
- Scully F.E., Hoingé J., Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water, *Chemosphere* 16 (1987) 681-694.
- Sedlak D.L., Hoigne J., *Atmospheric Environment Part a-General Topics* 27 (1993) 2173.
- Seinfeld J.H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley, New York, NY, USA (1986).
- Sikorska E., Khmelinskii I., Komasa A., Koput J., Ferreira L.F.V., Herance J.R., Bourdelande J.L., Williams S.L., Worrall D.R., Insińska-Rak M., Sikorski M., *Chemical Physics* 314 (2005) 239-247.
- Smith A. E., Walker. A., Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina Heavy Clay. *Can. J Soil Sci.* 69 (1989) 587-595.
- Southworth B.A., Voelker B.M., *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1130.
- Stanbury D.M., *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 69.
- Steelink C., *Anal. Chem.*, 74 (2002) 326 a.
- Sturzenegger V.T., Ph. D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (1989).
- Sulzberger B., Canonica S., Egli T., Giger W., Klausen J., von Gunten U., *Oxidative Transformations of Contaminants in Natural and in Technical Systems. CHIMIA International Journal for Chemistry*, 51 (1997) 900-907.
- The Pesticide Manual. A world Compendium. Worthing, C.R. (Ed.).9.ed. BCPC, Croydon (1991).
- Tomlin C., Editor, The pesticide manual. Incorporating the agrochemicals handbook. tenth edition. Crop protection publication (1995).
- Torrents, A., Anderson, B. G., Bildouljian, S., Johnson, W. E., Hapeman, C. J. Atrazine Photolysis : mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy-radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1476-1482.
- Tratnyek P.G., Hoigné J., *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1596.
- Tratnyek P.G., Hoigné J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 84 (1994) 153-160.
- Turro N. J., Dalton J. C., Dawes K., Farrington G., Hautala R., Morton D., Niemczyk M., Schore N., *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 92.

- Voelker B.M., Sedlak D.L., Zafiriou O.C., Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1036.
- Volkert O., Schulte-Frohlinde D., Mechanism of homolytic aromatic hydroxylation III. Tetrahedron Lett. 9 (17) (1968) 2151-2154.
- Von Gunten U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 37 (7) (2003) 1443-1467.
- Von Sonntag C., Free-Radical-Induced DNA Damage and its Repair - A Chemical Perspective; Springer: Berlin - Heidelberg (2006) 523.
- Von Sonntag C., Schuchmann H.-P., In: Alfassi ZB (ed) Peroxyl radicals. Wiley, New York, NY, USA (1997) 173.
- Waggoner, T. B., Chemagro Corp., Kansas City, Mo., private communication (1971).
- Walker A., Simulation of the persistence of eight soil applied herbicides. Weed Res. 18 (1978) 305-313.
- Wenk J., Gunten U.v., Canonica S., Effect of Dissolved Organic Matter on the Transformation of Contaminants Induced by Excited Triplet States and the Hydroxyl Radical. Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 1334-1340.
- Werner J. J., McNeill K., Arnold W. A., Environmental photodegradation of mefenamic acid. Chemosphere 58 (10) (2005) 1339-1346.
- Wershaw R.L., Soil. Sci. 164 (1999) 803.
- Westerhoff P., Mezyk S. P., Cooper W. J., Minakata D., Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. Environ. Sci. Technol. 41 (13) (2007) 4640-4646.
- Worthing C.R., Hance R.J., The Pesticide Manual. BCPC, Surrey, U.K. W.-U. Palm, M. Millet and C. Zetzsch; Chemosphere 35 (5) (1997) 1117-1130.
- Zabik M. J., Pape B. E., Photochemistry of bioactive compounds. Solution-phase photochemistry of asymmetric triazin-5(4H)-ones. J. Agric. Food Chem. 20 (1972) 72-75.
- Zafiriou O. C., Jousset-Dubien J., Zepp R. G., Zika R. G., Photochemistry of natural waters. Environ. Sci. Technol. 18 (12) (1984) A358-A371.
- Zeng K., Hwang H., Zhang Y., Yu H., Identification of 6-aminochrysene photoproducts and study of the effect of a humic acid and riboflavin on its photolysis, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 72 (2003) 95-100.
- Zepp R.G., Baughman G.L., Schlotzhauer P.F., Chemosphere 10 (1981) 119.

- Zepp R.G., Braun A.M., Hoigne J., Leenheer J.A., Environ. Sci. Technol. 21 **(1987)** 485.
- Zepp R. G., Hoigne J. and Bader H., Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, Environ. Sci. Technol. 21 **(1987)** 443-450.
- Zepp R.G., Schlotzhauer P.F., Sink R.M., Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances. Environmental Science & Technology 19(1) **(2002)** 74-81.
- Zepp R. G., Wolfe N. L., Gordon J. A., Fincher R. C., Light-induced transformations of methoxychlor in aquatic systems. J. Agric. Food Chem. 24 (4) **(1976)** 727-733.
- Zhan M., Yang X., Yang H., Kong L., Effect of natural aquatic humic substances on the photodegradation of biphenol A. Frontiers of Environmental Science and Engineering in China, 1 (3) **(2007)** 311-315.
- Zhao G. -J. and Han K. -L., J. Phys. Chem. A 113 **(2009)** 14329.

Résumé

La photodéamination de l'herbicide métamitron (MT) a été étudiée dans l'eau pure par irradiation en lumière continue et pulsée. Cette étude a permis de comprendre le mécanisme de cette réaction photochimique et de mettre en évidence la formation de l'acide nitreux et de la déaminométamitron (DAM) comme produit principal. Deux transitoires originaux résultant de la photolyse de MT et conduisant à la déamination ont pu être détectés et caractérisés.

Nous avons également étudié l'influence des substances humiques (SH) d'origines variées (humiques ou fulviques, sols ou tourbes) sur la dégradation de triméthylphénol (TMP) photosensibilisée par la riboflavine (Ri). Les acides humiques (AH) ont un effet prooxydant sur la phototransformation pour les faibles concentrations et antioxydant pour les concentrations élevées. Un mécanisme réactionnel a été proposé dans les deux cas. Les acides fulviques (AF) n'ont presque pas d'effet.

Mots Clefs : Photodéamination – Métamitron – Riboflavine – Etats excités triplets – Triméthylphénol – Substances humiques

Abstract

The photodeamination of the herbicide metamitron (MT) was studied in pure water by irradiation with continuous and pulsed light. This study leads to understand the mechanism of this photochemical reaction and to demonstrate the formation of nitrous acid and desaminometamitron (DAM) as main product. Two original transients resulting from the photolysis of MT and leading to deamination were detected and characterized. We also studied the influence of humic substances (HS) from various sources (humic and fulvic acids, soil or peat) on the degradation of trimethylphenol (TMP) photosensitized by riboflavin (Ri). Humic acids (HA) have a prooxidant effect on the phototransformation for low concentrations and antioxidant for high ones. A reactional mechanism was proposed in both cases. Fulvic acids (FA) have almost no effect.

Key words: Photodeamination - Metamitron - Riboflavin - Triplet excited state - Trimethylphenol - Humic Substances