

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :  
Série :

## **THESE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de  
**Doctorat en Sciences en Chimie**  
*Option : Chimie Analytique et physique*

*Par Mr : Abdelfattah ALLAOUI*

---

---

# **Elimination de polluants organiques par voies physico-chimique et photochimique : Cas de l'élimination du méthabenzthiazuron et de 2-mercaptobenzothiazole**

---

---

Soutenue le : 23 / 06 /2014

*Devant Le Jury :*

Président	Abdennour ZERTAL	Pr.	Université Constantine1
Rapporteur	Moulay Abderrahmane MALOUKI	Pr.	Université Constantine1
Examineur	Pascal WONG-WAH-CHUNG	Pr.	Université Aix-Marseille, France
Examineur	Abdelaziz BOULKAMH	Pr.	Université Constantine1
Examineur	Ahmed Abdehafid BEBA	MC.	Université Kasdi Merbeh-Ouargla
Examineur	Lakhdar SEKHRI	Pr.	Université Kasdi Merbeh-Ouargla

Année Universitaire : 2013-2014

A la mémoire de mes chers parents

A ma femme et mes petits Dhia, Abdennour, Bouchra  
et Mostapha

A mon frère et mes sœurs

A tous ceux et celles qui me sont chères

## Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de l'ensemble universitaire Blaise Pascal, (Clermont-Ferrand-France), dans le cadre d'une bourse du Programme National Exceptionnel (PNE) du gouvernement Algérien. Ce laboratoire était, lors de mon arrivée, sous la direction de Madame **Claire Richard**, Directrice de Recherche au CNRS à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien mes travaux de recherche.

J'adresse mes remerciements, bien évidemment, à Monsieur **Moulay Abderrahmane Malouki**, Professeur à l'Université Constantine1 pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, et de l'attention qu'il a porté à mon travail, ainsi que pour son encouragement et sa patience. Malgré l'éloignement géographique, il a su de me conseiller dans mes travaux de recherche au cours de ces années de travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Pascal Wong-Wah-Chung** Professeur à l'Université d'Aix-Marseille (France), pour son encadrement, sa disponibilité, son amabilité et ses analyses critiques de mon travail. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir accueilli à Clermont-Ferrand et de m'avoir aidé tout au long de mon stage de recherche.

Il m'est agréable de témoigner de mon estime et ma reconnaissance à Monsieur **Abdenour Zertal**, Professeur à l'Université Constantine1, qui a manifesté le plus grand intérêt à ce travail et a bien voulu y porter un jugement. Je lui dois également une profonde gratitude pour son aide et ses conseils.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelaziz Boulkamh** Professeur à l'Université Constantine1 qui m'a fait l'honneur d'accepter de juger et de commenter ce travail.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement Monsieur *Ahmed Abdelhafid Beba* Maître de Conférences à l'Université Kasdi Merbah d'Ouargla d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *Lakhdar Sekhri* Professeur à l'Université Kasdi Merbah d'Ouargla pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1.1. La famille des benzothiazoles.....	7
I.1.2. Les benzothiazoles dans l'environnement.....	9
I.1.3. La toxicité des benzothiazoles.....	10
I.1.4. Le devenir de MBTU et MBT dans l'environnement.....	11
I.2.1. Le méthabenzthiazuron (MBTU).....	12
I.2.2. La biodégradation du méthabenzthiazuron (MBTU).....	12
I.2.3. La photodégradation du méthabenzthiazuron (MBTU).....	15
I.3.1. Le mercaptobenzothiazole (MBT).....	18
I.3.1. La biodégradation du mercaptobenzothiazole (MBT).....	18
I.3.3. La photodégradation du mercaptobenzothiazole (MBT).....	19
I.3.3.1. La photodégradation directe du mercaptobenzothiazole (MBT).....	19
I.3.3.2. La photodégradation induite de MBT en milieu homogène.....	21
I.3.3.3. La photodégradation induite de MBT en milieu hétérogène.....	22
I.4.1. L'anion decatungstate ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ou DTA).....	25
I.5. Photochimie de polluants sur argiles.....	32
I.5.1. Introduction.....	32
I.5.2. Structure des argiles .....	32
I.5.3. Argiles et environnement.....	35
I.5.4. Photochimie des polluants organiques sur argiles.....	36
I.5.4.a. Interaction lumière-argile.....	37
I.5.4.b. Interaction polluant-argile.....	38
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes d'analyse</b>	
II.1. Réactifs et solvants.....	41
II.2. Protocoles expérimentales.....	41
II.2.1. Préparation des solutions.....	41
II.2.2. Désoxygénation des solutions.....	41

II.2.3. Protocole de synthèse de DTA.....	42
II.2.4. Protocole de réalisation des films d'argiles.....	44
II.2.5. Protocole d'extraction des composés organiques de films d'argile.....	45
II.3. Rendement quantique et flux photonique.....	47
II.4. Systèmes d'irradiation.....	48
II.4.1. Irradiation à 365 nm.....	48
II.4.1.1. Irradiation à 365 nm en enceinte.....	48
II.4.1.2. Irradiation à 365 nm sur monochromateur.....	49
II.4.2. Irradiation en enceinte Suntest.....	50
II.5. Techniques analytiques.....	50
II.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	50
II.5.2. Spectrométrie infrarouge.....	50
II.5.3. Chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	51
II.5.4. Chromatographie ionique.....	51
II.5.5. Chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par spectrométrie de masse (HPLC-MS).....	51
II.6. Détermination de la composition minérale et de certaines propriétés physico-chimiques des argiles.....	52
II.6.1. La granulométrie laser.....	52
II.6.2. L'adsorption en phase gaz.....	52
II.6.3. La fluorescence X.....	52
II.6.4. La diffraction des rayons X (DRX).....	53
II.6.5. Technique de dosage du carbone (TOC solide et liquide).....	53

### **Chapitre III : Photodégradation de MBT et MBTU sur argiles**

III.1.1. Analyse chimiques.....	55
III.1.2. Analyse spectroscopiques.....	56
III.1.3. Analyses par diffraction des rayons X.....	58
III.1.4. Analyses par adsorption gazeuse.....	61
III.1.5. Analyses par granulométrie laser.....	63
III.1.6. Détermination de taux de carbone dans les argiles.....	64
III.2. Adsorption des polluants sur les argiles.....	65
III.3. Photodégradation des polluants sur argiles en phase hétérogène.....	68

III.3.1. Photodégradation de MBTU.....	68
III.3.1.1. Cinétiques de photodégradation.....	68
III.3.1.2. Produits de photodégradation.....	69
III.3.2. Photodégradation de MBT.....	70
III.3.2.1. Cinétiques de photodégradation.....	70
III.3.2.2. Produits de de photodégradation.....	71
III.3.3.Discussion et conclusion.....	73
III.4. Etude de la photodégradation de MBT et MBTU sur supports solides.....	74
III.4.1 Cinétique de dégradation de MBTU .....	74
III.4.2 Cinétique de dégradation de MBT.....	75
III.4.2.1. Photoproduits détectés.....	76
III.4.2.1.1.En présence de Kaolinite.....	76
III.4.2.1.1.En présence d'argile (A).....	78
III.4.2.1.1.En présence d'argile (B).....	81
III.4.3.Mécanisme réactionnel proposés.....	82
III.4.4.Conclusion .....	83

#### **Chapitre IV : Photodégradation de MBT et MBTU en présence de DTA**

IV.1. Photodégradation de MBT en présence de DTA.....	84
IV.1.1. Propriétés spectroscopiques du MBT.....	84
IV.1.2. Cinétique de dégradation du MBT sous irradiation.....	86
IV.1.3. Effet de l'oxygène sur la dégradation de MBT.....	88
IV.1.4. Cinétiques et identification des photoproduits de MBT.....	89
IV.1.4.1 Identification des photoproduits de MBT.....	90
IV.1.4.2 Cinétiques de formation de photoproduits de MBT.....	93
IV.1.4.3. Mécanismes de la photodégradation de MBT en présence du DTA.....	95
IV.1.4.4. Etude de la minéralisation de MBT.....	96
IV.I.5.Conclusion.....	98
IV.2. Photodégradation de MBTU en présence de DTA.....	100
IV.2.1. Propriétés spectroscopiques de MBTU.....	100
IV.2.2. Cinétique de dégradation de MBTU en présence de DTA.....	101
IV.2.3. Effet de l'oxygène sur la dégradation du MBTU.....	102
IV.2.4. Cinétiques et identification des photoproduits de MBTU.....	103

IV.2.4.1. Identification des produits de dégradation MBTU en présence DTA.....	103
IV.2.4.2 .Cinétiques de formation des photoproduits de MBTU.....	106
IV.2.4.3 .Voies mécanistiques de la dégradation de MBTU en présence de DTA.....	107
IV.2.4.4. Minéralisation du MBTU en présence des anions decatungstate.....	110
IV.2.5.Conclusion.....	111
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>112</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>115</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>120</b>



# *Introduction*

**Introduction :**

L'eau recouvre environ 75% de la terre soit environ 1% de l'eau de la planète est disponible pour l'homme. Elle est la composante essentielle de tous les êtres vivants. La moitié des réserves d'eau douce du monde sont polluées mais cette pollution concerne indifféremment les pays développés et les pays en voies de développement.

Les principaux polluants présents dans les eaux usées sont les agents contaminant tels que les engrais, les produits chimiques organiques, le pétrole, et les divers déchets industriels. Ils proviennent essentiellement des activités humaines (rejets industriel, agricole ou domestique). L'atmosphère contient aussi des polluants contaminants les eaux et le sol. La pollution de l'eau a des répercutions sur l'environnement mais aussi sur la santé des êtres vivants.

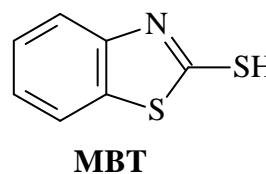
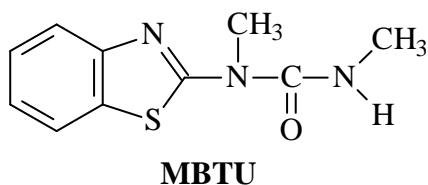
Depuis le milieu du siècle dernier, les produits chimiques de synthèse ont été utilisés en grandes quantités dans des domaines très variés tels que l'agriculture, l'industrie de la détergence, la papeterie, les industries automobile, pharmaceutique, .... Les propriétés intéressantes de ces composés, leur facilité d'utilisation et leur coût raisonnable ont quelques peu masqué l'importance de maîtriser leur devenir à longs termes et surtout l'impact néfaste qu'ils pourraient avoir sur l'environnement. Aujourd'hui, on commence tout juste à évaluer les effets néfastes de l'utilisation de ces composés sur l'homme et son environnement ; nombreux sont les faits divers qui relatent la dangerosité tardive mais reconnue de certains composés du fait de leur rémanence dans les milieux (scandale de l'atrazine, composé cancérigène dont l'utilisation est interdite en France depuis le 30 juin 2003), de leur évolution en des composés plus toxiques, de leur bioaccumulation, de la synergie dangereuse de certains composés.

Cette prise de conscience a entraîné des bouleversements au niveau législatif et notamment dans l'homologation des composés chimiques en considérant de nouveaux paramètres: l'évaluation du risque sur 10 ans (au lieu d'une année), l'impact physiologique de ces composés actifs sur l'enfant (et non plus que sur l'adulte), leurs effets cumulatifs, la réévaluation de ces composés tous les 15 ans, le remplacement de certains composés toxiques par des composés moins toxiques et bien entendu leur possible élimination par des procédés d'oxydation avancés (AOPs : Advanced Oxidised Processes) par exemple.

Pour atteindre ces objectifs, de nombreuses études scientifiques travaillent dans le but d'anticiper l'impact de certains produits chimiques sur l'environnement et de proposer des moyens efficaces pour éliminer ces composés.

En termes de devenir dans l'environnement, le travail a effectué dans ce domaine est colossal car de nombreux paramètres sont à prendre en considération : le type de composés chimiques (encore en circulation ou l'ayant été), le milieu considéré (eaux, sols, air, végétaux,...), les interactions possibles (hydrolyse, microbiologique, photochimique, thermique, ...), .... Le nombre important de ces facteurs ainsi que la multitude des combinaisons envisageables suffisent à justifier les différentes voies à explorer.

Notre travail s'inscrit dans ce contexte avec la volonté de mesurer l'élimination potentielle de polluants organiques par voies photochimique et physicochimique. Les composés sélectionnés pour cette étude sont le méthabenzthiazuron (MBTU) et le 2-mercaptobenzothiazole (MBT).



MBTU est un herbicide sélectif qui appartient à la famille des herbicides urées et est très utilisé entre autre dans la culture hivernale du maïs. L'intérêt porté à ce composé toxique réside dans le fait que ce produit persistant dans le sol des cultures pendant plus d'une saison est soluble dans l'eau (59 mg/L) et peut se retrouver dans les compartiments aquatiques par lessivage. En effet, des études récentes ont montré que les concentrations en MBTU peuvent atteindre 1  $\mu$ M dans les eaux de surface proches des champs cultivés [1].

MBT est le composé le plus important des composés aromatiques hétérocycliques avec un groupement benzothiazole. Ses domaines d'applications sont variés et on le retrouve principalement comme agents de vulcanisation dans l'industrie pneumatique, mais il est aussi utilisé comme fongicide et bactéricide. Une importante quantité de MBT se retrouve dans les compartiments aquatiques au cours de la fabrication des produits caoutchouteux et aussi par le

biais des produits finis qui en contiennent. En effet, MBT a été souvent identifié dans les eaux de rejet, dans les stations d'épuration et dans les eaux de surface. Sa présence pose un problème de santé publique dans la mesure où ce composé, au-delà d'une forte odeur désagréable, s'est avéré allergène et toxique pour les organismes aquatiques et très faiblement biodégradable [1, 2].

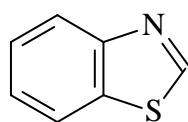
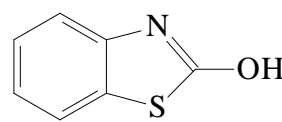
L'intérêt porté à ces deux composés se justifie pleinement au regard de ces constatations qui mettent en évidence leurs impacts néfastes sur l'environnement et l'étude de leur potentielle élimination par des voies différentes prend de ce fait tout son sens. De nombreuses études sur le devenir et l'élimination de ces composés (MBTU et MBT) dans l'environnement ont été réalisées depuis les 20 dernières années en utilisant différentes voies.

On peut citer parmi les voies d'élimination envisagées pour MBTU, sa dégradation sous l'effet de la lumière solaire dans différentes eaux [2], sa phototransformation en présence des ions nitrate et nitrite [3], et son adsorption sur différents sols [4, 5].

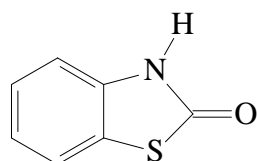
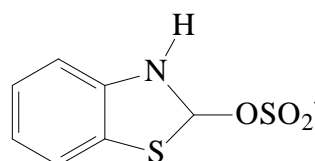
Ces études ont permis de mettre en évidence que la dégradation de MBTU sous irradiation lumineuse directe est assez faible (environ 60% de dégradation en 45 h d'irradiation entre 290-350 nm) alors que la présence des ions nitrate et nitrite accélèrent efficacement sa disparition (facteur 10) et conduit à la minéralisation totale du composé en 25 h. Ces processus de dégradation se produisent par des réactions d'oxydation successives du noyau aromatique et du groupement urée. La première étape de la transformation est l'hydroxylation du noyau aromatique puis par ouverture de ce cycle, la formation de diacides, de dialdéhydes et de composés anhydriques est observée. La disparition totale du groupement urée intervient par la réaction intermédiaire de déméthylation du groupe méthyle en bout de chaîne et la perte du groupe CO-NH<sub>2</sub>.

Les études réalisées sur MBT sont plus nombreuses et plusieurs aspects de son devenir et de son élimination ont été abordés tant au point pratique que fondamental. Parmi ces études, on peut citer celles concernant l'élimination de MBT par irradiation directe [6], par le processus d'ozonation [7], par la combinaison d'oxydes de fer ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-oxalate et d'ultraviolet [8] et aussi par photocatalyse en présence de La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> en suspension [9].

Ces travaux ont permis de montrer que la réactivité de MBT différait quelques peu de celles des autres composés de la famille des benzothiazoles dans la mesure où celui-ci s'est avéré beaucoup plus photoréactif avec un rendement quantique de disparition proche de 0,02 en milieu basique (pH = 8). De plus, sa dégradation directe implique l'état excité triplet de MBT, les électrons solvatés ainsi que le radical benzothiazolyl et elle conduit à la formation majoritaire de benzothiazole (BT) et de 2-hydroxybenzothiazole (OH-BT).

**BT****OH-BT**

Par ailleurs, le processus d'ozonation a permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé dans l'élimination de MBT dans l'eau pure et dans des eaux de rejet industriel avec la formation de différents composés de dégradation primaires: BT, OH-BT, l'anion benzothiazol-2-sulfonate (BTOSO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et le 2(3H)-benzothiazolone (OBT).

**OBT****BTOSO<sub>2</sub>**

Ces composés sont ensuite dégradés en dérivés acides de bas poids moléculaires (formiate, acétate, ...). De la même façon, en présence d'oxydes de fer et de l'acide oxalique sous irradiation UV à 365 nm, MBT est efficacement éliminé par la combinaison de réactions de Fenton en milieux hétérogène et homogène. Cette efficacité dépend néanmoins des concentrations en oxydes de fer, en acide oxalique et semble être influencée notamment par la présence de cations métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup>) qui accélère la réaction.

Le travail réalisé en photocatalyse en utilisant du dioxyde de titane dopé aux ions lanthanide a permis de dégrader efficacement MBT par adsorption de ce dernier à la surface des particules et par l'attaque de radicaux hydroxyles générés par la production de paires électron-trou sous irradiation. L'efficacité de cette attaque résulte de la présence de Ti<sup>3+</sup> à la surface des particules qui augmente la séparation des paires électron-trou. Dans les conditions

optimales de cette étude (1,2% en masse de  $\text{La}^{3+}\text{-TiO}_2$ ), la minéralisation totale de MBT est atteinte en environ 80 min.

La présence avérée de MBTU et de MBT dans les compartiments aquatiques et leur toxicité démontrée sur l'environnement justifient pleinement cette étude sur leur élimination et ce malgré l'état de la recherche dans ce domaine.

En effet, les récents travaux sur MBTU, en solution aqueuse, ont permis de mettre en évidence une dégradation peu efficace sous irradiation directe et une dégradation assez importante en présence des ions nitrate et nitrite. Néanmoins, d'autres voies naturelles prenant en considération d'autres milieux pourraient être à l'origine de l'élimination de MBTU. Parmi les supports intéressants, les sols semblent être de parfaits candidats dans la mesure où des phénomènes d'adsorption importants ont été mesurés sur des boues actives [5]; ces phénomènes signifient un changement de milieu et non pas l'élimination physique de MBTU.

De ce fait, nous nous sommes intéressés à l'interaction combinée de la lumière et de sols sur MBT et MBTU. Au cours de cette étude, nous avons essayé de mesurer les phénomènes d'adsorption sur les sols et d'évaluer l'impact d'espèces photoactives (oxydes de fer, oxyde de titane, matière organique, ...) présents dans les sols sur la disparition de polluants. Pour atteindre cet objectif, un travail préliminaire en milieu dispersé (eau, polluant et argiles) a été effectué. Différents supports solides ont été utilisés (kaolinite, montmorillonite et argiles naturelles). Cette approche nous a permis de mettre en évidence les différents processus photochimiques et physiques impliqués dans ces milieux (formation de radicaux hydroxyles, formation d'oxygène singulet, adsorption, oxydation du substrat, ...) et de proposer des mécanismes réactionnels. Pour justifier ces mécanismes, nous avons pu nous appuyer sur la parfaite connaissance des voies d'élimination de MBT et de MBTU initiés par l'attaque de nombreuses espèces oxydantes, comme cela est rapporté dans la littérature.

A l'issue de ce travail en milieu dispersé, l'étude des phénomènes de dégradation a été réalisée sur des supports secs, le but ultime étant de s'approcher le plus possible des conditions naturelles. Nous avons ainsi pu confronter les phénomènes de dégradation sous l'effet de la lumière en milieu humide et en milieu sec et présager de l'efficacité des voies d'élimination naturelles sur les sols.

Par ailleurs, nous nous sommes aussi intéressés à l'élimination (minéralisation totale) de ces deux dérivés benzothiazole du milieu aqueux. Ce processus a impliqué l'utilisation de

décatingstate de sodium (DTA) qui est capable d'induire la photodégradation de nombreux composés organiques dans l'eau. Parmi ces composés, nous pouvons citer des chlorophénols, des pesticides, des alcools aliphatiques et aromatiques et des alcènes. Lors des différentes études, DTA a été utilisé en phase homogène du fait de sa grande solubilité,

Notre but est de pouvoir proposer une voie efficace d'élimination physicochimique de MBT et MBTU en plus de celles déjà décrites dans la littérature et ainsi de contribuer à minimiser la contamination de l'environnement par ce type de polluants organiques.

Le premier chapitre de ce travail comporte une synthèse bibliographique concernant des données générales sur les benzothiazoles essentiellement MBT et MBTU. Une partie de ce chapitre est consacré au décatungstate de sodium et ses applications à la photodégradation induite de nombreux composés organiques. Un intérêt particulier est porté à la photochimie des polluants sur argiles dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales et méthodes d'analyse utilisées.

Le troisième chapitre rassemble les résultats de l'étude de la photodégradation des polluants en milieu hétérogène et sur support solide.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'effet catalytique de l'anion décatungstate sur la photodégradation de MBT et de MBTU en milieu aqueux, avec un intérêt particulier porté à la minéralisation totale des polluants en présence de DTA.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude et expose les principales perspectives envisageables suite à ce travail.

# *Chapitre I*

## *Synthèse bibliographique*



### I.1.1. La famille des benzothiazoles :

Les benzothiazoles sont dans leur majorité des xénobiotiques hétérocycliques dont la structure chimique de base est constituée de deux cycles : un cycle benzénique accolé à un cycle thiazole comme cela est représenté sur la figure (I.1).

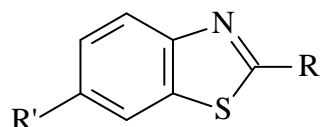


Figure I.1 : Structure de base des benzothiazoles

On les distingue en fonction du substituant R' sur le noyau aromatique et surtout en fonction de la nature du groupement R en position 2 sur le cycle thiazole. Les benzothiazoles sont le plus souvent des composés issus de synthèse et ils sont utilisés dans de nombreux domaines du fait des multiples propriétés que leur confèrent les substituants R et R'. Les structures et l'utilisation d'un certain nombre d'entre eux sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Exemples de quelques benzothiazoles et leur domaine d'utilisation

R	R'	Nom (abréviation)	Principale utilisation
H	H	Benzothiazole (BT)	Fongicide
H	SCH <sub>2</sub> SCN	2-(thiocyanométhyl-thio)benzothiazole (TCMTB)	Fongicide
H	SH	2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Agent de vulcanisation, fongicide....
H	OH	2-Hydroxybenzothiazole (OBT)	Sous produit de photolyse de MBT
H	NH <sub>2</sub>	2-Aminobenzothiazole (ABT)	Préparation de colorants
H	SO <sub>3</sub> H	Acide benzothiazolyl-2-sulfonique (BTSO <sub>3</sub> H) ou (BTSA)	Sous produit
H	N(CH <sub>3</sub> )CONH(CH <sub>3</sub> )	Méthabenzthiazuron (MBTU)	Herbicide
F <sub>3</sub> CO	NH <sub>2</sub>	Riluzole	Médicament

MBTU est un herbicide sélectif qui contrôle un large spectre de mauvaises herbes dans les champs de céréales, de légumineuses, dans les vignobles et les vergers [1]. Il est très utilisé dans la culture hivernale du maïs et est l'ingrédient le plus actif dans l'herbicide Tribunil ® distribué par la société Bayer (France) et dans l'herbicide Ormet ® distribué par la

société Phytorius S. A. (France). En France, MBTU est employé dans la culture des légumineuses, des herbes fourragères et des plantes de la famille des *Allium* (poireau, oignon, ail, échalote, ...). Comme tous les herbicides de la famille des phénylurées, MBTU est principalement absorbé par les racines et les feuilles et inhibe la photosynthèse au niveau des cellules végétales. Le rôle de MBTU est d'empêcher, dans le photosystème I, le transport des électrons par les accepteurs primaires (ferrédoxine). Cette inhibition provoque une dissipation d'énergie lumineuse absorbée par la chlorophylle A et elle entraîne la destruction des pigments présents au niveau des feuilles [10].

Le méthabenzthiazuron a été commercialisé pendant plus de 30 ans et il n'est plus utilisé de nos jours dans les pays de la communauté européenne. En 2005, bien que la commission des communautés européennes ait reconduit l'utilisation de cette substance, la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active a été interdite suite à la commission des communautés européennes N°2006/302/CE du 25 avril 2006. Cette substance a donc été retirée officiellement du marché européen à compter du 25 octobre 2006 ; néanmoins, la France tout comme la Belgique ont bénéficié d'une dérogation leur permettant d'utiliser le méthabenzthiazuron jusqu'au 30 juin 2009.

Le 2-mercaptobenzothiazole ou benzothiazoléthiol (MBT) est le composé le plus important de la famille des benzothiazoles. MBT, comme la plupart des benzothiazoles, est un produit de synthèse utilisé dans des domaines très variés de l'industrie mais certains benzothiazoles ont été identifiés à l'état naturel notamment dans les aires [11] (*Vaccinium macrocarpon*) ou les feuilles de thé noir [12].

La structure chimique de MBT est composée d'un groupe mercapto exocyclique possédant un atome d'hydrogène labile et il peut exister sous trois formes (déprotonée et deux formes moléculaires tautomères) :

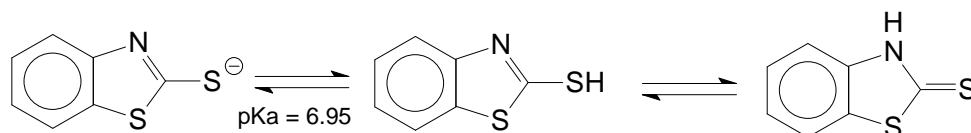


Figure I.2 : Equilibre de différentes formes de MBT

MBT existe sous forme de sels de sodium, de potassium, de zinc, ... et ses sels sont utilisés comme pesticides ou fongicides ; MBT est utilisé principalement comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie pneumatique [13] et aussi comme fongicide [14]. MBT peut

être aussi utilisé comme conservateur [6] ou comme agent anti-corrosion de métaux tels que le cuivre [15], le zinc ou de l'argent [16]. MBT présente ainsi une activité biocide sur les microorganismes du sol aux concentrations trouvées dans la formulation normale des gommes [17], et une activité antivirale [18].

### **I.1.2. Les benzothiazoles dans l'environnement :**

Les benzothiazoles peuvent se retrouver dans l'environnement par plusieurs processus. En effet, ils peuvent être entraînés par le lessivage de produits en caoutchouc ou par d'autres voies en relation avec la fabrication et à l'utilisation de mercaptobenzothiazole (MBT) et d'autres additifs de caoutchouc à base de MBT [19]. Du fait de ses domaines d'applications multiples, les productions annuelles de MBT ont été estimées à plus que 40000 t en Europe occidentale et à près de 21000 t aux Etats-Unis; cette importante production ainsi que ces nombreux domaines d'applications implique indéniablement la dispersion de MBT dans le milieu naturel. Des organismes tels que l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement a évalué à plus de 450 t, la quantité de MBT rejetée annuellement dans l'environnement [20].

Des études récentes ont permis de montrer que MBT est présent dans de nombreux compartiments: des effluents d'eaux usées tant industrielles que municipales, notamment dans les eaux usées de tannerie ou les usines de production de MBT et dans la poussière des routes. Plusieurs benzothiazoles ont été détectés dans les milieux aquatiques. A titre d'exemple le benzothiazole (BT) qui est un produit de la photolyse directe de MBT en lumière solaire a été trouvé dans les eaux de rivières, l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines [21, 22].

D'autres benzothiazoles ont été également trouvés dans des eaux usées de tanneries: BT, MTBT et MBT [23] avec une prédominance du MBT à une concentration de 3,3 à 6,9 mmol L<sup>-1</sup>. Ces composés ont été décelés dans les eaux par d'autres auteurs [24, 25, 26].

De plus, ce composé a été identifié comme polluant des eaux de surface et des eaux souterraines. MBT a été détecté dans les eaux usées des usines et très récemment le MBT a été aussi extrait sur barreau (SBSE) dans des eaux usées non traitées en Allemagne à une concentration d'environ 1 µg L<sup>-1</sup> [27].

L'interdiction de commercialiser le MBTU découle des quantités non négligeables de MBTU mesurées dans les cours d'eau proches des surfaces d'application en France (2200 ng

L<sup>-1</sup>) [28]. Cette concentration en pesticide dépasse largement la dose maximale admissible pour l'eau potable qui est de 100 ng L<sup>-1</sup> (directive européenne 80/778/EC) et elle soulève la question du devenir de cet herbicide dans les différents compartiments environnementaux.

On constate d'après les données bibliographiques que parmi les benzothiazoles les plus préoccupants d'un point de vue environnemental figure MBT qui engendre souvent BT, OBT et BTSO<sub>3</sub>H, alors que le devenir de MBTU dans les eaux n'a été rapporté par aucun auteur.

### I.1.3. La toxicité des benzothiazoles :

D'une façon générale, il a été montré que les composés de la famille des benzothiazoles, et notamment MBT, s'avèrent dangereux pour les microorganismes et les êtres humains.

En effet, De Wever et al. (1997) ont réalisé une étude approfondie de l'impact des benzothiazoles, en particulier de MBT, sur les bactéries [29]. Ils ont montré que MBT était le plus toxique des composés étudiés car il semble capable de s'accumuler dans les membranes cellulaires et d'altérer leurs propriétés, notamment leur perméabilité.

D'autres études de toxicité ont par ailleurs été menées en exposant des bactéries ou des microorganismes à des dérivés benzothiazoliques. On peut citer les travaux d'Hendriks et al. (1994) qui ont permis de déterminer une concentration efficace 50 (CE50) pour *Daphnia magna* égale à 10 mg L<sup>-1</sup> pour MTBT [30]. Des travaux plus récents basées sur l'utilisation du test Microtox<sup>®</sup> ont permis de déterminer la concentration efficace (CE50) en toxique qui entraîne une inhibition de 50% de la luminescence naturelle de la bactérie *Vibro fischeri* [31]. Le Tableau (I.2) présente les valeurs moyennes de CE50 obtenues pour les différents xénobiotiques et leurs produits de biodégradation. Dans ce tableau, on peut noter que la CE50 pour MBT et a été estimée comme étant égale à environ 0,4 mg L<sup>-1</sup> après un temps d'exposition au toxique de 30 min. Il faut aussi noter que les dérivés hydroxylés (métabolites) de MBT sont toujours moins toxiques que le composé de départ.

Tableau I.2 : Test Microtox® pour différents benzothiazoles

Benzothiazoles	CE <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
Benzothiazole (BT)	0,36 ± 0,03
2-hydroxybenzothiazole (OBT)	1,801 ± 0,005
2,6-dihydroxybenzothiazole(diOBT)	6,38 ± 0,47
2-mercaptobenzothiazole (MBT)	0,21 ± 0,02
2- mercapto-6-hydroxybenzothiazole (6OH-MBT)	1,32 ± 0,14
2-aminobenzothiazole (ABT)	6,35 ± 0,72
2-amino-6-hydroxybenzothiazole (6OH-ABT)	16,01 ± 1,45
Méthabenzthiazuron (MBTU)	22,66 ± 2,39
6-hydroxyméthabenzthiazuron (6OH-MBTU)	132,33 ± 12,55
Acide 2-benzothiazolsulfonique (BTSO <sub>3</sub> )	294,87 ± 58,26

Pour l'homme, des travaux plus récents que ceux réalisés sur les bactéries ont mis en évidence que MBT présente potentiellement des effets allergènes à cancérogènes ; ses effets allergènes peuvent conduire à des dermatoses aiguës et ses effets cancérogènes notamment au niveau de la vessie peuvent conduire à la mort [32, 33].

L'interdiction de commercialisée MBTU est liée à sa toxicité avérée pour l'environnement et plus particulièrement pour les microorganismes aquatiques [34, 35]. En effet, il a été montré que MBTU est toxique pour les poissons et les daphnies avec une concentration létale 50 (CL<sub>50</sub>) égale à 15,9 mg L<sup>-1</sup> après 96 h pour les truites arc-en-ciel et égale à 30,6 mg L<sup>-1</sup> pour les grandes daphnies (*daphnia magna*) après 48 h.

#### I.1.4. Le devenir de MBTU et MBT dans l'environnement

Ainsi, le rejet de benzothiazoles dans les compartiments aquatiques est susceptible de nuire au fonctionnement des écosystèmes, de poser un problème majeur d'environnement et de santé publique. Des équipes de recherche se sont alors intéressées à l'étude de leur phototransformation et dégradation par des microorganismes, à leur devenir dans l'environnement ainsi qu'à des moyens de les éliminer (processus d'oxydation avancée).

##### I.2.1. Le méthabenzthiazuron (MBTU) :

L'interdiction de la commercialisation de MBTU (représenté ci-dessous) ainsi que sa toxicité sont à l'origine de nombreuses études de façon à prévoir son comportement dans les milieux naturels (eau et sol) du fait de sa forte solubilité dans l'eau (59 mg L<sup>-1</sup> à 20°C) et de sa non volatilité.

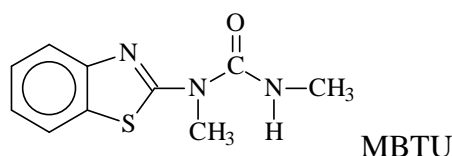


Figure I.3 : Structure de méthabenzthiazuron.

### I.2.2. La biodégradation du méthabenzthiazuron (MBTU) :

Parmi les premières études réalisées sur MBTU, les travaux de Cheng et al ont permis de montrer que MBTU pouvait être extrait de sols et quantifié. En 1978, Cheng et al se sont intéressés au devenir de MBTU dans le sol, en utilisant une molécule marquée au  $^{14}\text{C}$  sur des positions spécifiques. La formation très lente de  $\text{CO}_2$  lourd a permis de mettre en évidence la minéralisation assez faible de MBTU dans un sol traité [36, 4]: après 6 mois, 94 % environ de l'herbicide avaient disparu dans le sol et environ 50 % du produit de départ avaient été transformés en produits parents dont certains sont issus de réactions de déméthylation de la chaîne urée et d'autres, non identifiés, semblent se dégrader plus lentement. Cette attaque de la chaîne urée substituée est toujours préférentielle par rapport à celle de l'hétérocycle, la réaction de déméthylation étant favorisée sur l'azote terminal. La nature de la chaîne latérale affecte donc la dégradation, qui est d'autant plus rapide que le composé de départ porte une chaîne courte :  $\text{MBTU} > \text{benzthiazuron} (-\text{NHCH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2) > -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 > \text{ABT} (-\text{NH}_2)$ . Les auteurs ont également testé le méthylaminobenzothiazole et l'OBT en tant que potentiels intermédiaires stables de la dégradation de MBTU. Ces deux composés se dégradent en fait beaucoup plus rapidement que MBTU.

Les vitesses de minéralisation de MBTU dans le sol Laacherhof et dans le sol réel ont été déterminées en mesurant le dioxyde de carbone formé; ses vitesses ont été évaluées à moins de 0,25% pour le sol Laacherhof et à 0,97% pour le sol Walbeck après la première semaine d'application et à 0,05% et à 0,10% pour ces mêmes sols au bout de la sixième semaine d'application. La composition physico-chimique de ses sols est rassemblée dans le tableau (I.3) suivant:

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des deux types de sol.

Types de sol	pH	Carbone Organique C %	Sable %	Vase %	Argile %
Laacherhof	6,5	1,05	72,0	14,8	13,2
Walbeck	6,4	1,15	88,1	8,2	3,7

Une étude plus récente s'est intéressée aux métabolites de MBTU dans différents sols issus de champs dans lesquels sont cultivés des pois [5]. Ce travail a permis de mettre en évidence la présence de trois métabolites: un produit de déméthylation, le N-(2-Benzothiazolyl)urée (ou déméthylbenzthiazuron, AMBTU) et deux produits aminés, le 2-amino-benzothiazole (ABTU) et le 2-méthylamino-benzothiazole (MABTU) qui sont les produits majoritaires:



Figure I.4 : Structures de MABTU et ABTU.

Comme pour de nombreux composés de la famille des urées, le produit issu de la déméthylation de MBTU semble être un produit primaire et nous pouvons supposer la formation de l'autre produit de déméthylation, N-(2-Benzothiazolyl)-N'-méthylurée, représenté ci-dessous [37] :

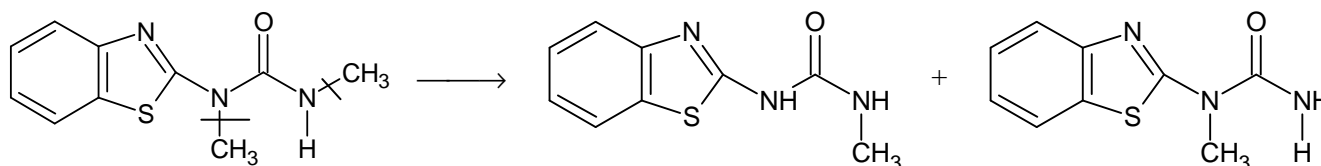


Figure I.5 : Produits de déméthylation de MBTU.

Des expériences en champs ont validé la formation majoritaire de AMBTU et la rémanence de l'herbicide en conditions réelles; 6 à 7 mois après application, la disparition totale de MBTU a été observée [38]. Cette étude a aussi permis de mettre en évidence un profil de concentration de MBTU et de AMBTU et leur absence au-delà de 40 cm de profondeur. Une étude réalisée dans des conditions plus proches des conditions

environnementales, a été conduite par Azam et al. (1988) [39] sur un sol d'une région sèche pakistanaise. Ces auteurs ont mis en évidence l'effet positif sur la biodégradation du MBTU de l'amendement par la paille de blé par augmentation du pourcentage de minéralisation mais aussi celui de son incorporation dans des composés de l'humus. Cette formation de résidus liés augmente avec le temps d'incubation et peut varier en fonction des propriétés physico-chimiques des sols, notamment la teneur en matière organique. Printz et al. (1995) ont confirmé ces résultats en étudiant l'effet de l'amendement par la paille de maïs sur la dégradation de MBTU en laboratoire et en lysimètres [40]. Ils ont montré que la minéralisation rapide de la paille (environ 45% en 45 jours) stimule l'activité microbienne dans le sol et favorise ainsi la disparition de MBTU et la formation de résidus liés. Ils ont également observé une formation plus importante, dans le sol amendé et dans les lysimètres, du métabolite principal de MBTU, le méthabenzthiazuron déméthylé.

Berger, en 1999, a suivi la transformation de 18 herbicides de type phénylurée, dont MBTU, dans différentes conditions : sols amendés ou non, sols stériles inoculés par différentes souches microbiennes pures, suspension de sol. Il a montré que MBTU est le composé le plus persistant dans les sols, même lorsque ces sols sont amendés par une source d'azote et de la paille ; son temps de demi-vie variant de 36 à 59 jours suivant le sol testé. En inoculant un sol stérilisé avec différentes souches microbiennes, le pourcentage de biotransformation de MBTU est alors compris entre 7 et 94% suivant la souche. Il faut noter une forte spécificité de substrats pour certaines souches comme *Rhizopus japonicus* et *Cunninghamella echinulata* vis-à-vis de MBTU, d'autres étant peu spécifiques mais également peu efficaces. Dans les expériences réalisées avec une suspension de sol, la vitesse de transformation augmente avec le caractère lipophile des herbicides étudiés. Dans tous les cas, Berger a trouvé qu'un des processus majoritaires mis en jeu est une N-déméthylation [41].

Ces premiers résultats ne permettent pas néanmoins d'expliquer les raisons de la persistance de MBTU dans les sols et les différentes voies de dégradation dans ce compartiment. L'hypothèse de l'implication de l'activité microbienne dans les sols dans la dégradation de MBTU a incité plusieurs auteurs à tester la métabolisation du substrat par plusieurs souches microbiennes pures en laboratoire pour mettre en évidence les voies de transformation impliquées.

C'est ainsi que Wallnöfer et al. (1976) ont étudié la biotransformation de MBTU en présence du zygomycète *Cunninghamella echinulata* [42]. Ils ont montré que cette souche conduisait à la formation de deux métabolites **1** et **2**. Le métabolite **1** été identifié comme



étant le benzthiazuron qui résulte d'une réaction de déméthylation et le métabolite **2** correspond au 6OH-MBTU obtenu par hydroxylation du cycle benzénique sur le carbone 6.

En 1978, une étude réalisée par Goettfert et al, [43] sur la transformation microbienne de MBTU marqué au  $^{14}\text{C}$  par une souche fongique *Hypocrea pilulifera*, isolée du sol a permis de montrer qu'après 7 semaines d'incubation, 16% de MBTU marqué était dégradé et cinq métabolites se formaient. Le métabolite majoritaire a été identifié comme étant le AMBTU obtenu par déméthylation de l'amine terminale (en position N') et parmi les autres métabolites caractérisés, nous pouvons citer le N-(2-Benzothiazolyl)-N'-méthylurée issu de la déméthylation sur l'amine N, le N-méthylhydroxy-(2-Benzothiazolyl)-N'-méthylurée composé issu de l'hydroxylation de la chaîne latérale ou encore MABTU et 6OH-MBTU.

### I.2.3. La photodégradation du méthabenzthiazuron (MBTU) :

Les premières études réalisées sur la photochimie de cette classe de composés ont débuté par des études réalisées par photolyse directe en solution organique ; aujourd'hui, les études photochimiques les plus récentes s'intéressent davantage à la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancée.

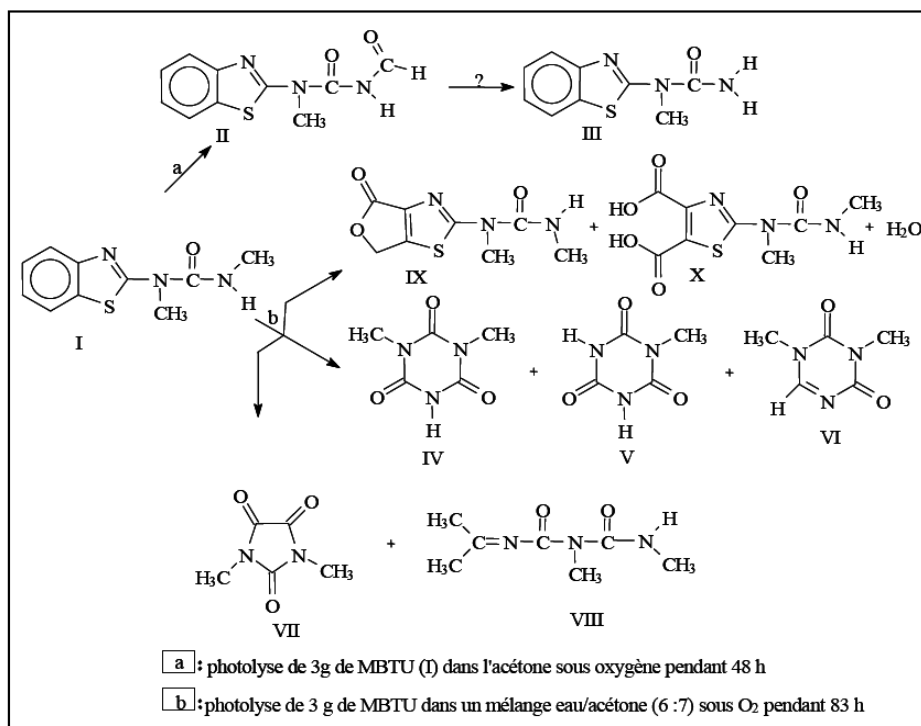


Figure I.6 : Mécanisme de photodégradation de MBTU à  $\lambda > 290 \text{ nm}$  a) dans l'acétone, b) mélange eau/acétone

Sakriss et al. (1976) sont les premiers à avoir étudié la photolyse directe en milieu organique de MBTU en utilisant des longueurs d'onde d'irradiation supérieures à 290 nm

[44]. Ils ont caractérisé de nombreux photoproduits en fonction de la nature du milieu qui leur ont permis de proposer plusieurs voies de photooxydation : oxydation du groupement méthyle latéral de la chaîne urée (II), déméthylation (III), ouverture du cycle benzénique (X, XIII, XIV) et divers réarrangements conduisant à différentes polyazines (IV, V, VI VII) (figures I.6 et I.7).

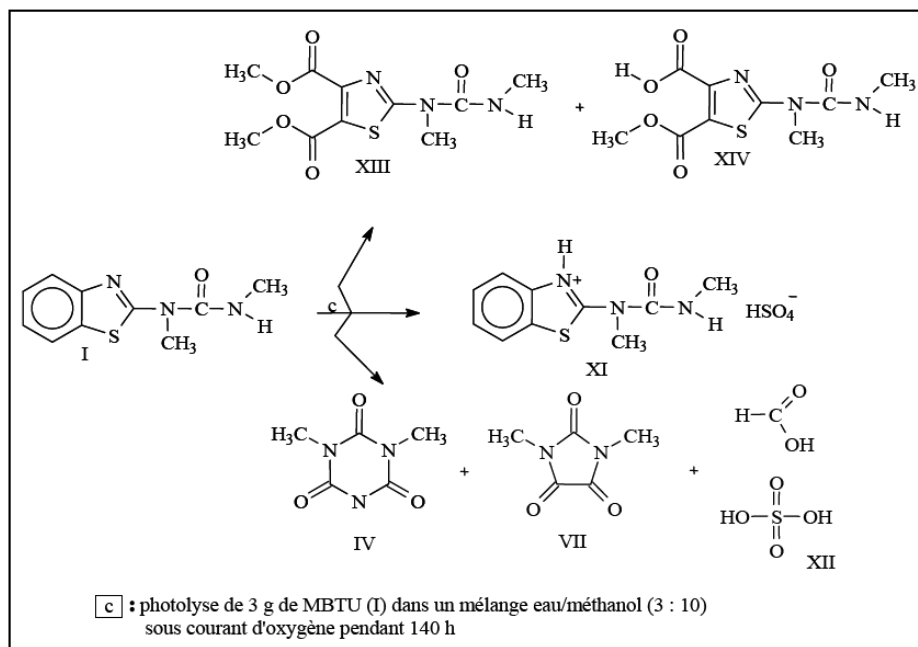


Figure I.7 : Mécanisme de photodégradation de MBTU à  $\lambda > 290 \text{ nm}$  dans un mélange eau/méthanol.

Une étude plus récente réalisée par Malouki et al, [2] s'est intéressée à la dégradation de MBTU en présence d'une bactérie *Aspergillus niger*, sous l'effet de l'irradiation lumineuse et en milieu aqueux. La phototransformation de MBTU s'est avérée peu importante ( $\phi = 0,001$  à 313 nm) alors que la biodégradation de MBTU en présence de *Aspergillus niger* a permis de d'obtenir 50% de disparition de l'herbicide en presque 2 jours d'incubation. Par ailleurs, cette étude a montré que le produit majoritaire issu de la biodégradation est le 6-hydroxyméthabenzthiazuron. Ce composé moins toxique que le composé de départ présente néanmoins une plus faible biodégradation mais une photodégradabilité plus grande; ceci est dû à l'effet bathochrome du groupement alcool sur la bande d'absorption associée à la transition  $\pi-\pi^*$  qui permet un recouvrement plus important de son spectre avec celui du rayonnement solaire.

Une autre des voies envisagées pour expliquer la disparition de MBTU a été abordée lors de l'étude en solution aqueuse de la dégradation induite de MBTU sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Les études ont été réalisées avec des concentrations en MBTU de

l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  M et sous irradiation polychromatique (de 275 à 350 nm avec une émission maximale à 313 nm) en présence et en absence d'ions nitrate et nitrite [45, 3].

Ces travaux ont montré que MBTU présente une faible dégradation sous irradiation directe à une longueur d'onde supérieure à 290 nm (constante de vitesse  $k = 0,012 \text{ h}^{-1}$ ). Cette dégradation est due à une faible émission de la source lumineuse de système d'irradiation entre 275 et 290 nm et elle confirme sa photostabilité observée précédemment.

En présence des ions nitrate et nitrite, la dégradation photoinduite de MBTU est 10 fois plus rapide que la photolyse directe dans l'eau pure et les principaux photoproduits sont les dérivés déméthylé et hydroxylé de MBTU.

L'oxydation de MBTU s'effectue par attaque des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  générés par l'irradiation des ions nitrate et nitrite. Cette oxydation peut conduire à l'ouverture du cycle benzénique et aussi à la coupure de chaîne urée. La nitration est une voie de réaction mineure dans la dégradation photocatalytique. Le mécanisme réactionnel qui a été proposé est le suivant :

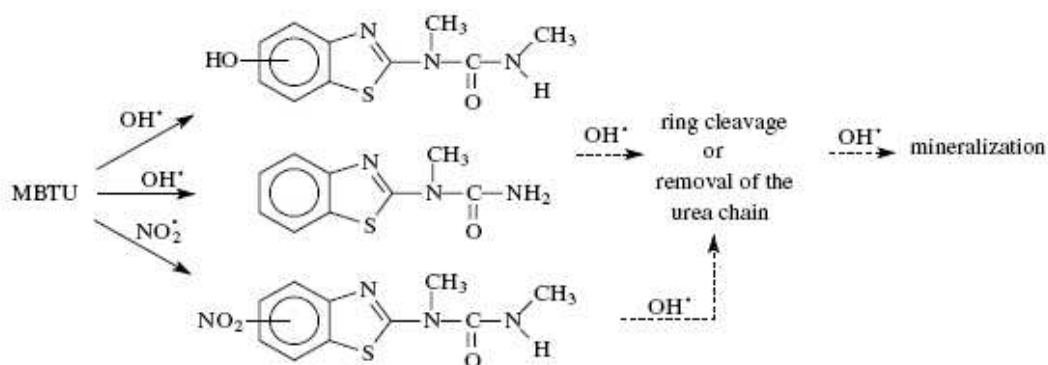


Figure I.8 : Mécanisme réactionnel de dégradation de MBTU sous irradiation en présence d'ions nitrate.

Au cours de cette étude, la présence des ions nitrate a conduit à la dégradation de MBTU et à la minéralisation partielle (60 %) de l'herbicide en un peu moins de 8 jours. Ce processus assurément présent dans les milieux naturels peut être une voie justifiant l'élimination de MBTU dans l'environnement à plusieurs titres: de par la présence importante d'ions nitrate dans les sols et de par la formation des produits déméthylés et hydroxylés. Néanmoins, la disparition de MBTU dans le sol à une profondeur de 20 cm ne peut se justifier par ces réactions photoinduites, la lumière solaire ne pouvant pénétrer dans le sol à ces profondeurs. Dans ce cas précis, l'élimination de MBTU ne peut s'expliquer que par une activité microbienne vérifiée expérimentalement.

### I.3.1. Le mercaptobenzothiazole (MBT) :

La présence de MBT dans de nombreux compartiments et sa forte toxicité sont à la base de nombreuses études réalisées sur MBT afin d'évaluer d'une part son devenir dans l'environnement et donc sa toxicité à longs termes et afin d'autre part de proposer un procédé capable de l'éliminer totalement.

### I.3.2. La biodégradation du mercaptobenzothiazole (MBT) :

Parmi ces études, certaines d'entre elles se sont intéressées au devenir dans l'environnement de MBT et plus particulièrement à sa biodégradation soit par des microorganismes soit par l'action de boues actives. Dans les deux cas, ces études ont montré que MBT est plutôt récalcitrant et n'est pas complètement minéralisé. En effet, en présence de *Rhodococcus rhodochrous*, seuls 30 % de MBT sont complètement minéralisés après 128 h d'incubation [46]. Haroune et al ont pu mettre en évidence au cours de ce travail la formation de trois principaux métabolites (6-hydroxybenzothiazole, cis-dihydroxybenzothiazole et le dérivé diacide de MBT) et ils ont proposé le mécanisme de biodégradation suivant :

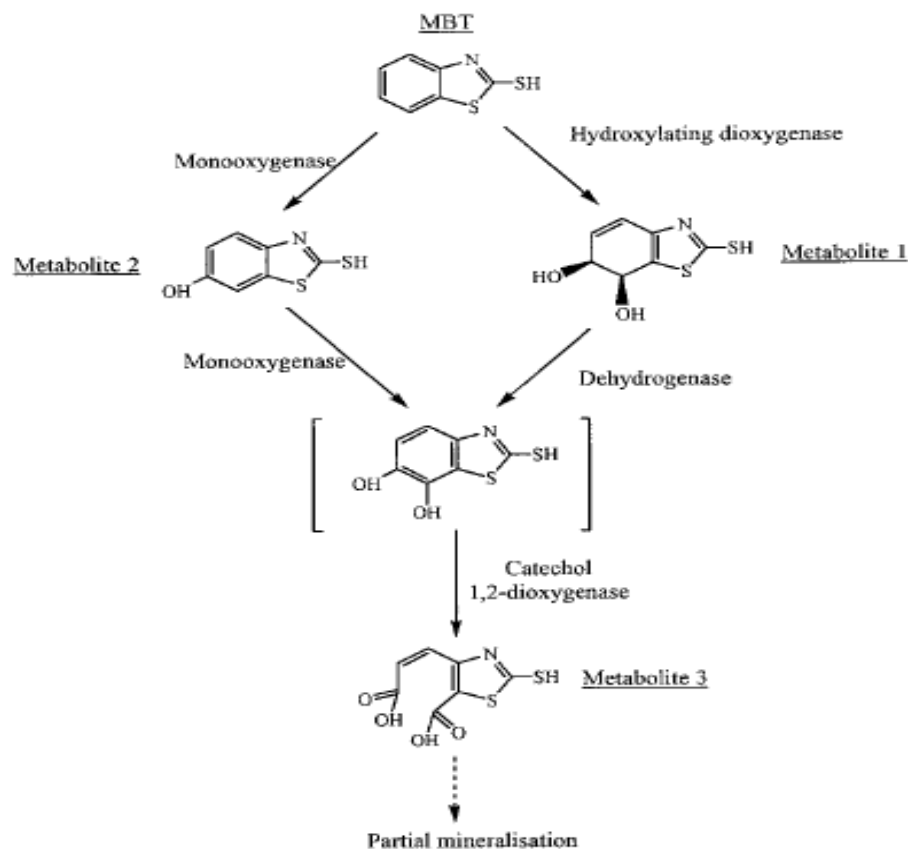


Figure I.9 : Voie métabolique proposée pour MBT en présence de *Rhodococcus rhodochrous*.

En présence de différents types de bactéries (*Corynebacterium sp*, *Pseudomonas sp.* et *Escherichia coli*), la biodégradation de MBT a été étudiée par Drotar et al qui ont observé qu'un métabolite différent s'accumulait dans le milieu: le dérivé méthylé de MBT (2-méthylthiobenzothiazole (MTBT) [47].

En présence de boues actives (vivante ou morte), la disparition de MBT de la phase aqueuse est probablement due au phénomène d'adsorption et non pas au phénomène de biodégradation [48]; en effet, la forte toxicité de MBT pour les bactéries semble inhiber toute activité biologique des boues actives [49].

### I.3.3. La photodégradation du mercaptobenzothiazole (MBT) :

#### I.3.3.1. La photodégradation directe du mercaptobenzothiazole (MBT) :

Comme pour le MBTU, la photochimie de MBT a débuté par des études réalisées en photolyse directe en solution organique avant d'aborder l'utilisation des procédés d'oxydation avancée en milieu aqueux pour leur élimination.

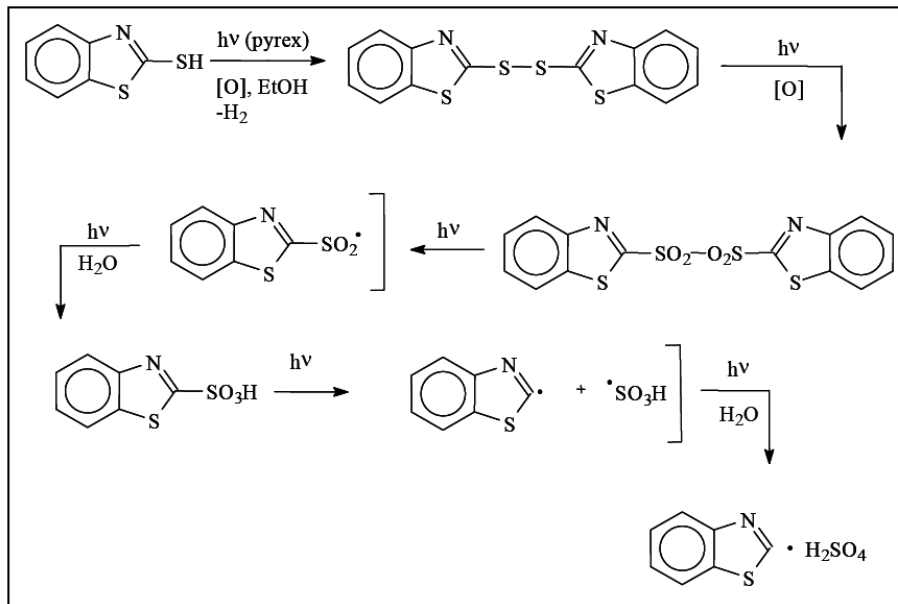


Figure I.10 : Mécanisme de photolyse directe du MBT en milieu organique.

Párkányi et Abdelhamid (1985) ont étudié la photolyse directe du 2-mercaptobenzothiazole (MBT), en considérant en premier lieu l'identification des produits intermédiaires formés et ceux considérés comme produits terminaux stables. MBT a été irradié en présence d'oxygène dans des réacteurs en pyrex. Quand le benzène ou le toluène sont utilisés comme solvant de réaction, les auteurs ont observé que le produit majoritaire formé est le dimère de MBT c'est-à-dire le bis-(2-benzothiazolyl) disulfure. Par contre, dans

des solutions d'acétonitrile, de méthanol ou d'éthanol, la bis-(2-benzothiazolyl)disulfone correspondante a été obtenue comme intermédiaire sachant que le produit final de la réaction est le  $\text{BTSO}_3$  (Figure I.10). La présence d'oxygène est indispensable pour que les réactions primaires puissent avoir lieu, alors que l'eau résiduelle est nécessaire pour les étapes secondaires, notamment la formation de  $\text{BTSO}_3$ , de la séquence réactionnelle [50].

Brownlee et al. (1992) ont conduit une étude complète concernant le devenir dans le compartiment aquatique du 2-(thiocyanométhylthio)benzothiazole (TCMTB) et de benzothiazoles apparentés [51]. En présence de lumière, ITCMTB subit une photolyse directe rapide produisant des traces de BT et majoritairement MBT qui en se dégradant conduit à la formation de deux produits qu'ils ont identifiés comme étant BT et OBT. Le rendement quantique de transformation solaire de MBT a été estimé à 0,002. A l'issue de leur étude, les auteurs ont proposé une voie de dégradation de TCMTB dans l'environnement (Figure I.11), mettant en évidence la formation de produits de dégradation stables : BT et OBT.

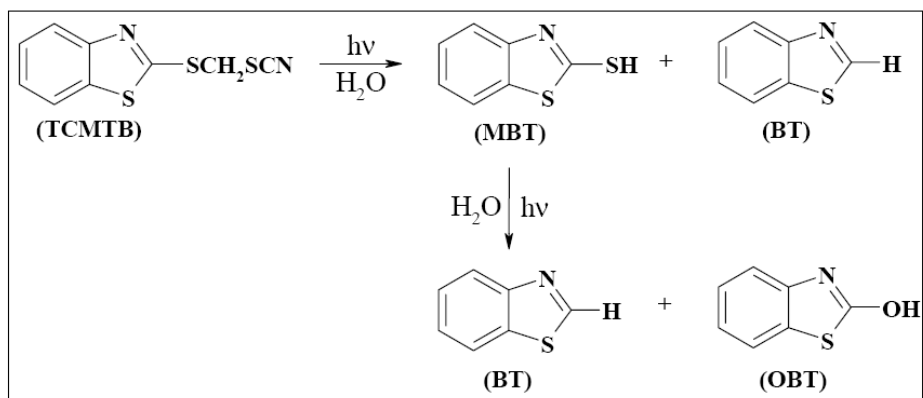


Figure I.11 : Photolyse de TCMTB (d'après Brownlee et al. 1992).

Par la suite, les études réalisées sur la transformation de MBT sous irradiation lumineuse sont plus nombreuses et plusieurs aspects de son devenir et de son élimination ont été abordés tant au point de vue pratique que fondamental. Ces études peuvent être classées en différentes catégories: photodégradation directe ou induite en milieu homogène ou hétérogène.

En photodégradation directe, les résultats obtenus par Malouki et al ont montré que MBT (ou BT-SH) est plus photoréactif que les autres composés de la famille des benzothiazoles. Le rendement quantique associé à la dégradation de sa forme anionique (BT-S<sup>-</sup>) a pu être évalué à 0,02 sous irradiation à 313 nm dans de l'eau ultra-pure. La forme

anionique de MBT est transformée en benzothiazole (BT) et en 2-hydroxybenzothiazole (OH-BT) en un milieu aéré comme ci-suit [7]:

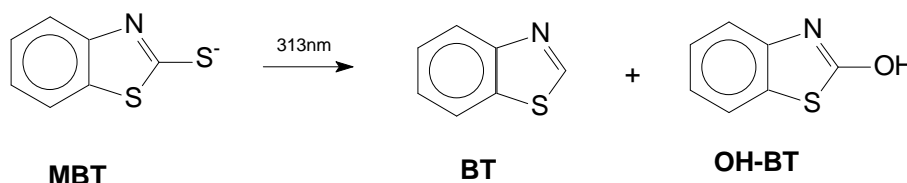


Figure I.12 : produits de photodégradation de MBT à 313 nm.

Ces voies de dégradation font intervenir les états excités triplet et singlet via la formation du radical  $\text{BTS}^\bullet$  pour la formation de BT et l'état singlet pour la formation de OH-BT. Par ailleurs, au cours de ce travail, l'irradiation directe de MBT dans une eau naturelle a permis de montrer une élimination 4 fois plus rapide; cette efficacité accrue est attribuée à la présence de composés chromophores qui induisent la dégradation de MBT.

### I.3.3.2 La photodégradation induite du mercaptobenzothiazole en milieu homogène :

En photodégradation induite, peu d'études ont été réalisées en milieu homogène. Une étude réalisée par Jekel et al. traite de l'efficacité de l'ozone sur la dégradation de MBT [7]. Le processus d'ozonation a permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé dans la dégradation de MBT dans l'eau pure et dans des eaux de rejet industriel car la disparition totale de MBT a été observée en moins de 10 min. En présence d'ozone, trois produits majoritaires ont été identifiés: le benzothiazole (BT), le benzothiazol-2-sulfonate ( $\text{BTOSO}_3^-$ ) et le 2(3H)-benzothiazolone (OBT) présentés ci-dessous:

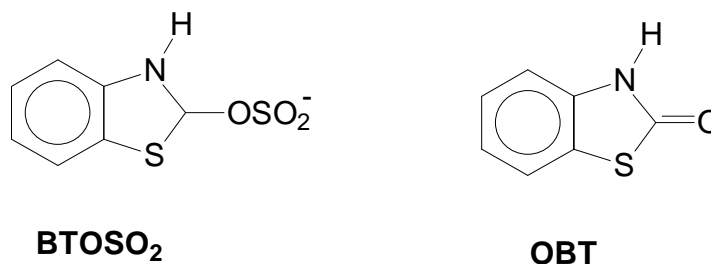


Figure I.13 : Structure de BTOSO<sub>2</sub> et OBT.

Par la suite la dégradation rapide de ces composés (moins de 50 min) conduit à la minéralisation partielle de MBT et à la formation de petits acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, l'oxalate et à la formation d'ions tels que des ions nitrate, carbonate, sulfate et sulfite.

Andreozzi et al. (2000,2001) se sont intéressés à la dégradation de plusieurs benzothiazoles en solution aqueuse par une réaction de Fenton photo-assistée dans un réacteur fermé [52, 53]. Dans un premier temps, ils ont développé un modèle cinétique de simulation permettant de prédire la disparition de BT en prenant en compte l'influence du pH, des concentrations en  $H_2O_2$  et Fe (III) ou de la force ionique du milieu. Le modèle donne des résultats satisfaisants par rapport à l'expérience, sauf dans le cas de pH supérieurs à 3. Les cinétiques de formation de complexes aqueux de fer et de précipitation lente d'hydroxydes de fer à ces pH sont difficiles à prendre en compte. Ils ont ensuite élargi leur étude à une série de benzothiazoles, notamment MBT et OBT. Le modèle établi a permis une meilleure estimation des constantes cinétiques caractérisant l'attaque des radicaux hydroxyles sur les molécules cibles. En modulant les concentrations en  $H_2O_2$  et en Fer(III), et en ajustant le pH du milieu, une disparition totale des benzothiazoles peut être obtenue, rendant le procédé intéressant pour un traitement des eaux.

Enfin une étude très récente et originale a été menée sur le traitement par photo-Fenton des eaux de lessivage de vieux stocks de pneus usés (Sarasa et al. 2006) [54]. Les principaux produits organiques identifiés dans cette eau de lessivage sont : des dérivés phénoliques, des phthalates, des acides gras, des hydrocarbures et bien sûr des dérivés du benzothiazole. Le traitement par photo-Fenton entraîne l'élimination complète des dérivés du benzothiazole. Si l'on regarde le traitement des eaux de lessivage dans sa globalité, les auteurs montrent que la meilleure élimination du carbone organique est obtenue après le traitement de photo-Fenton suivi d'un processus de coagulation-floculation faisant intervenir également des sels ferriques.

### **I.3.3.3 La photodégradation induite du mercaptobenzothiazole en milieu hétérogène :**

De nombreuses études traitent de la photodégradation induite de MBT en milieu hétérogène et plus particulièrement en combinant des complexes d'oxydes de fer-oxalate et d'ultraviolet et en présence de différents dioxydes de titane ( $TiO_2$ ,  $Nd^{3+}$ - $TiO_2$ ,  $Ce^{3+}$ - $TiO_2$ ,  $La^{3+}$ - $TiO_2$ ) et en présence de  $\beta$ - $MnO_2$ .

Le traitement de MBT en combinant des complexes d'oxydes de fer ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ )-oxalate et la lumière UV a permis de mettre en évidence l'adsorption de MBT à la surface du complexe et la dégradation de MBT [8]. Cette dégradation est due à des réactions de photo-Fenton en milieu homogène et hétérogène respectivement en solution et à la surface de la magnétite.



Les auteurs ont montré que l'efficacité de l'élimination dépendait de plusieurs paramètres: concentrations initiales en oxydes de fer et en acide oxalique et de l'intensité lumineuse: Les paramètres optimaux qui ont permis de déterminer la plus grande constante de vitesse ( $8,98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) et donc la disparition la plus efficace (100 % en 45 min) sont  $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{acide oxalique}] = 0,8 \text{ mM}$  et une intensité lumineuse optimale égale à  $1800 \text{ mW cm}^{-2}$ . Par ailleurs, Kuang et al ont réalisé une étude sur l'influence de la nature des oxydes de fer impliqués dans la dégradation induite de MBT en présence de complexes oxydes de fer-oxalate [55]. Ce travail a permis de montrer que les constantes de vitesse de dégradation de MBT augmentent lorsque les oxydes de fer contiennent la phase magnétite; ces constantes décroissent ensuite pour les oxydes contenant la phase hématite et plus encore pour ceux contenant la phase lépidocrocite.

La photodégradation de MBT en présence de  $\text{TiO}_2$  modifié ou non en suspension a été beaucoup étudiée ces dernières années. Une première étude a été réalisée par Habibi et al en utilisant du dioxyde de titane non dopé majoritairement sous la forme cristalline anatase. Cette étude a montré que la disparition totale de MBT, à une concentration de 150 ppm, était observée après 8 h d'irradiation en présence de 50 mg de  $\text{TiO}_2$ , à  $\text{pH} = 9$  et avec une lampe à mercure haute pression de 400 W [56]. Les auteurs ont par ailleurs supposé que  $\text{BTSO}_3$  était le principal produit d'oxydation issu de la transformation de MBT à partir de leurs résultats en absorption UV-Visible (bande à 267 nm).

Des études plus récentes, réalisées en utilisant comme photocatalyseur du dioxyde de titane dopé au lanthane, au cérium ou au néodymium ont mis en évidence que la dégradation de MBT était accélérée d'un facteur 2 à 8 par rapport à  $\text{TiO}_2$  non dopé [57, 9]. De plus, la minéralisation partielle de MBT (concentration en carbone organique total divisée par 2) a été observée au bout d'environ 80 min d'irradiation pour  $\text{Nd-TiO}_2$  et  $\text{La-TiO}_2$  [58].

Par ailleurs, les auteurs ont souligné la meilleure adsorption de MBT à la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  dopé par rapport à celles non dopé. La meilleure efficacité de tous les photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  dopés résulterait d'une meilleure séparation des paires électron-trou qui leur conférerait une meilleure réactivité. Enfin, l'étude des produits d'oxydation a principalement été menée avec le dioxyde de titane non dopé et dopé au néodymium. Ce travail a permis de mettre en évidence trois principaux photoproduits dans la dégradation de MBT en présence de  $\text{TiO}_2$  (benzothiazole (BT), 2-hydroxybenzothiazole (OHBT) et benzothiazole-2-sulfite ( $\text{BTOSO}_2^-$ )) et cinq en présence de  $\text{Nd-TiO}_2$  (BT, OHBT, benzothiazole-2-sulfonate,  $\text{BTOSO}_2^-$  et l'aniline sulfonate (ASA)). Un mécanisme de dégradation a été proposé et est représenté ci-dessus (figure I.14).

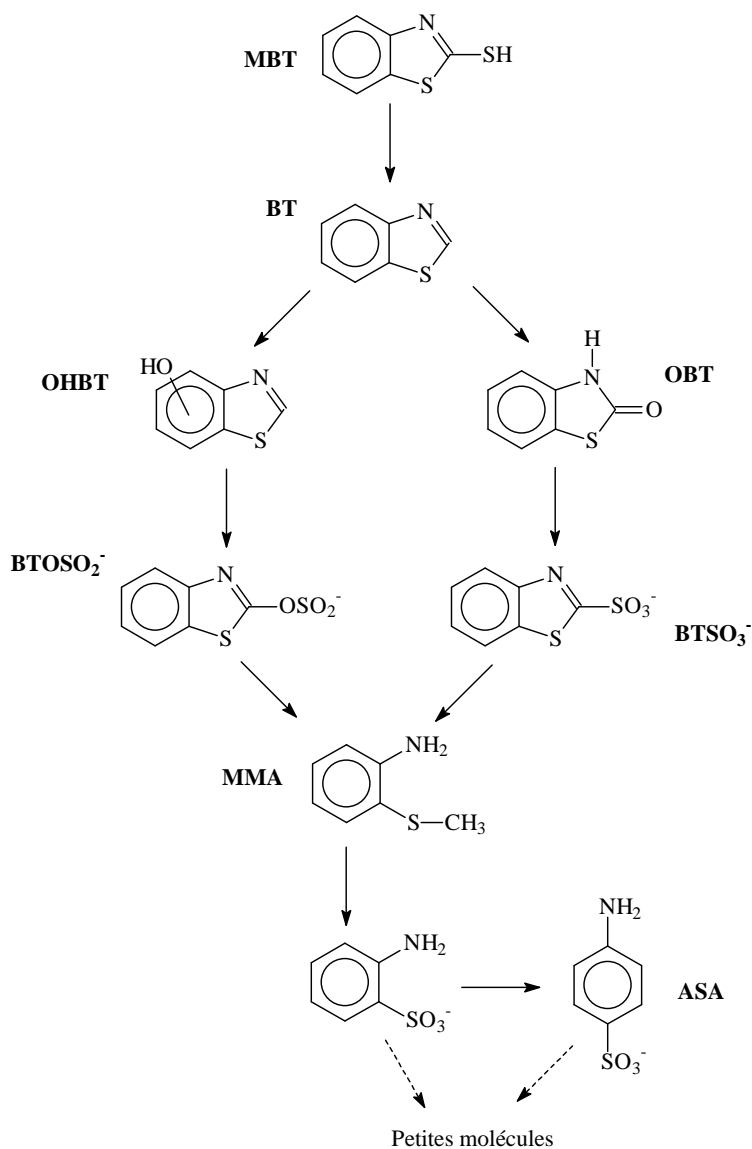


Figure I.14 : Voies de photodégradation de MBT en présence de  $\text{TiO}_2$

L'utilisation d'oxydes de manganèse ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), très utilisés dans les stations de traitement d'eaux usées, s'est avérée efficace dans la dégradation de MBT présent dans l'eau [59]. En présence de  $\beta\text{-MnO}_2$  à  $1 \text{ g L}^{-1}$  et à  $\text{pH} = 4,6$ , 90% de MBT à  $0,06 \text{ M}$  (adsorbé et en solution) a été minéralisé au bout de 180 min. Les produits d'oxydation observés sont  $\text{BTOSO}_2^-$ ,  $\text{BTO}_3^-$  et ASA comme cela avait déjà été observé lors des études précédentes avec d'autres catalyseurs comme  $\text{TiO}_2$ .

#### I.4.1 L'anion décatungstate ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ou DTA) :

Les polyoxométalates (POM) ou polyoxoanions sont des anions d'oxydes des métaux de transition, qui suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs; le nombre de publications consacrées à leur synthèse, leur structure, leurs propriétés et leurs applications a connu une croissance importante ces dernières années. Parmi les polyoxométalates les plus connus, nous pouvons citer l'anion décatungstate  $W_{10}O_{32}^{4-}$  (DTA), le dodécatungstate de phosphore  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  et le dodécatungstate de silice  $SiW_{12}O_{32}^{4-}$ .

L'intérêt porté à ces composés réside dans leur activité photocatalytique, activité qui a permis d'envisager l'élimination totale de polluants organiques et leur utilisation dans des procédés d'oxydation avancée (AOPs). DTA est par ailleurs bien connu pour sa forte capacité à oxyder des substances organiques comme par exemple les pesticides, les alcanes, les alcènes et les alcools [60, 61].

L'anion décatungstate est constitué de deux structures  $W_5O_{14}$  liés entre eux par 4 atomes d'oxygène placés au sommet des polyèdres (figure I.15). Chaque structure  $W_5O_{14}$  est constituée de 5 octaèdres tungstène-oxygène, les atomes d'oxygène étant placés au sommet de ces octaèdres; de ce fait, la symétrie de DTA est  $D_{4h}$ .

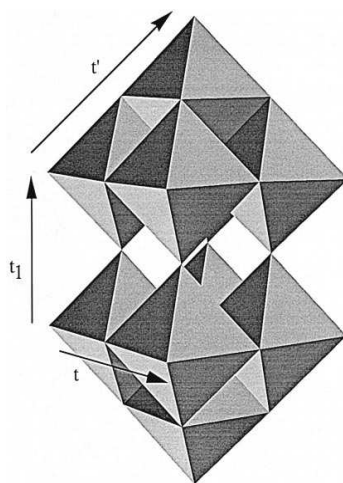


Figure I.15 : Structure cristalline de  $W_{10}O_{32}^{4-}$

L'avantage de ce catalyseur est que son spectre d'absorption UV-visible, représenté sur la figure I.16, présente un fort recouvrement avec le spectre solaire et il est donc tout à fait envisageable de l'employer dans des systèmes utilisant la lumière naturelle pour dépolluer des eaux usées. En effet, son spectre présente un maximum d'absorption à 323 nm et un coefficient d'absorption molaire égale à  $14700 \pm 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans l'acétonitrile [59].

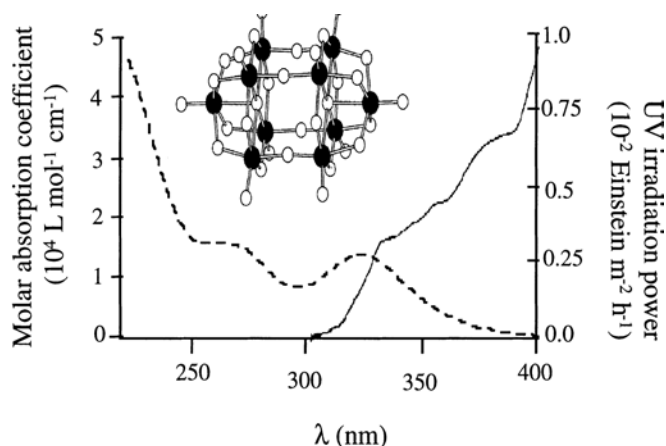


Figure I.16 : Spectre d'absorption UV-visible de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  et spectre d'émission solaire.

La photoréactivité du polyoxoanion  $W_{10}O_{32}^{4-}$  est due à la formation d'une espèce très oxydante à l'état excité qui permet la dégradation du composé organique par arrachement d'hydrogène et/ou par transfert d'électron. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude du mécanisme de photooxydation de l'ion DTA dans l'acétonitrile et ils ont permis d'établir le mécanisme réactionnel décrit ci-dessous en figure (I.17) [62].

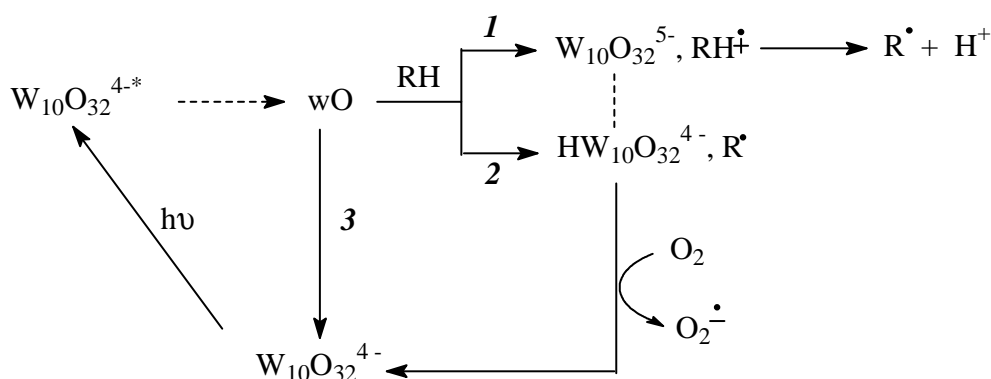


Figure I.17 : Mécanisme réactionnel de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  sous irradiation lumineuse

Sous irradiation lumineuse, de nombreux auteurs ont montré que la première réaction est un transfert de charge du ligand vers le métal (TCLM), c'est-à-dire de l'orbitale atomique 2p de l'oxygène vers l'orbitale atomique 5d du tungstène; ce transfert conduit à la formation d'une espèce de très courte durée de vie  $W_{10}O_{32}^{4-*}$ . Au-delà de 30 ps après sa formation,  $W_{10}O_{32}^{4-*}$  se transforme en une espèce intermédiaire wO, non identifiée, d'une durée de vie beaucoup plus grande, de l'ordre de 100 ns. wO disparaît alors soit par désactivation non

radiative (3), soit par transfert d'électron et/ou arrachement d'un hydrogène en présence d'un substrat (RH).

Dans le premier cas (voie 1), le transfert d'électron conduit à la formation du radical cation  $RH^{\bullet+}$  et de  $W_{10}O_{32}^{5-}$  et dans le second cas (voie 2), l'arrachement d'un hydrogène mène à la formation de l'espèce réduite ( $R^{\bullet}$ ) et de  $HW_{10}O_{32}^{4-}$ . Ensuite, en présence d'oxygène, le photocatalyseur est régénéré, l'anion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  est produit, le cycle photocatalytique de DTA est ainsi obtenu et la dégradation du substrat est alors continue.

L'absence d'oxygène provoque une interruption du cycle photocatalytique (pas de régénération d'anion  $W_{10}O_{32}^{4-}$ ) et après un certain temps la dégradation du substrat RH atteint une vitesse constante mais inférieure à celle mesurée dans un milieu oxygéné.

Compte tenu des propriétés très intéressantes de DTA, ce polyoxométalate a été beaucoup utilisé dans le but d'oxyder et d'éliminer de nombreux polluants organiques dans l'eau. Parmi ces composés, nous pouvons citer des chlorophénols [63], des pesticides [61,64], des alcools aliphatiques et aromatiques [65, 66] et des alcènes [67]. Lors des différentes études, DTA a été utilisé en phase homogène du fait de sa grande solubilité, déposé sur différents supports solides (silice, alumine, zircon, ...) ou encore intégré dans des systèmes bicouches, c'est-à-dire dans des films.

Dans les années 1980-1990, les premières études utilisant des polyoxométalates inorganiques se sont essentiellement intéressées à la transformation de composés organiques par des processus d'oxydo-réduction sous l'effet de la lumière. Ces travaux ont permis de proposer des voies permettant la transformation d'alcane en alcène (déshydrogénation sélective), la transformation d'une liaison C-H en cétone, la coupure d'une liaison C-halogène (déhalogénéation).

Les premiers travaux réalisés sur l'effet photocatalytique du decatungstate sont ceux réalisés par Papaconstantinou et al, qui ont employé des polyoxométalates inorganiques pour leur propriété à oxyder photochimiquement des composés organiques pour objectif l'élimination de ces composés.

Une étude faite sur les chlorophénols (ortho, méta, et para), en présence de polyoxoanions ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  et  $SiW_{12}O_{32}^{4-}$ ) [68], a permis de mettre en évidence la décomposition complète des substrats en  $CO_2$  et en HCl. En effet, sous irradiation lumineuse polychromatique (lampe xénon avec  $\lambda \geq 320$  nm), la minéralisation totale de l'ortho-phénol est observée après 600 min d'irradiation en milieu oxygéné. En milieu désoxygéné, la minéralisation totale de chlorophénol est obtenue avec une vitesse deux fois moins grande qu'en présence d'oxygène. De plus, Mylanos et al ont mis en évidence la formation de

composés aromatiques hydroxylés (mono ou dihydroxylés), probablement issus de la formation de radicaux hydroxyle, de composés ayant subi une déchloration, de composés hydroxylés oxydés (quinones) et de composés issus de l'ouverture du cycle benzénique au cours de la dégradation; les nombreux photoproduits observés au cours de la dégradation de 2-chlorophénol sont représentés en figure (I.18) [63].

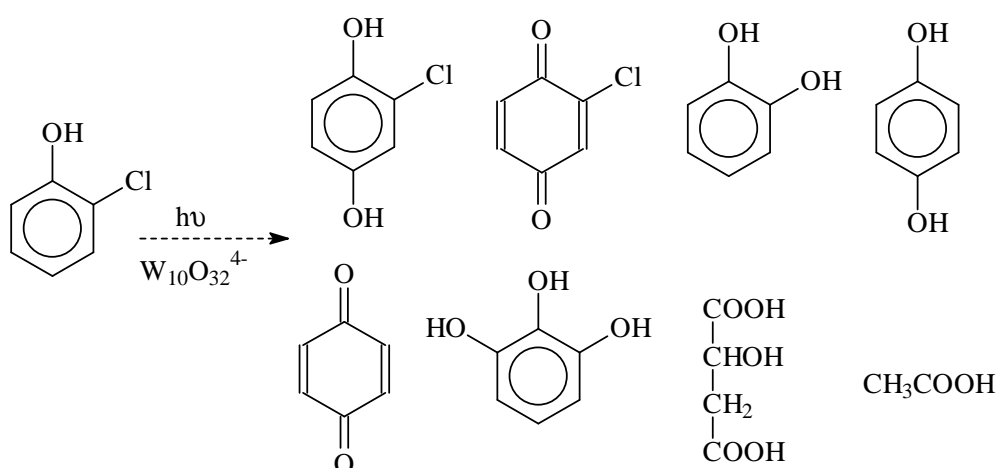


Figure I.18 : Photoproduits de la photodégradation de 2-chlorophénol en présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$

L'acide acétique et l'acide hydroxybutanoïque ont été détectés pour tous les chlorophénols.

Ces mêmes auteurs ont réalisé une étude similaire sur des dérivés phénoliques (2,4-diméthylphénol (2,4-DMP), 4-nitrophénol) en présence de différents photocatalyseurs (polyoxoanions et dioxyde de titane) [69]. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau (I.4):

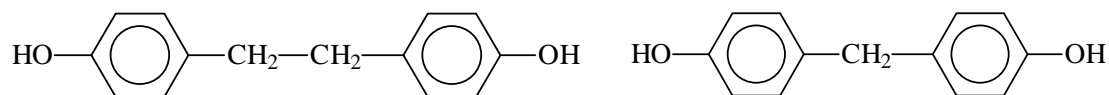
Tableau I.4 : Pourcentage de  $CO_2$  formé par mole de substrat pour différents composés organiques en fonction du temps d'irradiation et du catalyseur.

% $CO_2$ /mole de substrat				
	4-nitrophénol	2,4-DMP	Acide acétique	1,1,2-trichloroéthane
Temps	180 min	120 min	90 min	150 min
Catalyseur				
$W_{10}O_{32}^{4-}$	81,0	50,2	78,1	70,6
$PW_{12}O_{40}^{3-}$	75,6	62,0	73,1	70,0
$SiW_{12}O_{40}^{4-}$	32,3	13,2	28,9	59,6
$TiO_2$	89,0	58,6	62,6	55,1

Ce travail a permis de mettre en évidence l'efficacité photocatalytique du decatungstate  $W_{10}O_{32}^{4-}$  par rapport à d'autres photocatalyseurs comme  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  et  $SiW_{12}O_{32}^{4-}$ . En effet, pour 4-nitrophénol, la minéralisation est plus importante en présence de decatungstate qu'en présence de  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  et  $SiW_{12}O_{32}^{4-}$ . La même remarque peut être faite pour l'acide acétique et le trichloroéthane.

Par contre, l'utilisation de dioxyde de titane s'est avérée plus efficace dans la minéralisation des composés phénoliques par rapport aux polyoxoanions. Néanmoins, cette étude avec le dioxyde de titane a permis de montrer que la minéralisation de petites molécules (acide acétique, 1,1,2-trichloroéthane) est plus rapide en présence de polyoxoanions et plus particulièrement en présence de decatungstate.

Une autre étude réalisée par Mylanos et al sur le *para*-crésol et le phénol a aussi permis de montrer l'efficacité des polyoxoanions dans leur élimination [63]. L'ordre d'efficacité photocatalytique observé est le suivant:  $SiW_{12}O_{32}^{4-} \geq W_{10}O_{32}^{4-} > PW_{12}O_{40}^{3-}$ . Par ailleurs, les auteurs ont, au cours de cette étude, confirmé la formation de dérivés hydroxylés mais ils ont aussi noté la formation de dimères du *p*-crésol, représentés ci-dessous, probablement à cause de la relative grande durée de vie du radical hydroxybenzyle.



Dimères du *para*-crésol

Figure I.19 : Structure de dimères du *para*-crésol

Texier et al [70] ont travaillé sur la photodegradation de pesticides dans l'eau en présence de decatungstate de sodium et de dioxyde de titane ( $TiO_2$  P25, Degussa) sous irradiation solaire. Certains de leurs résultats sont rassemblés dans le tableau (I.5) :

Tableau I.5 : Pourcentages de dégradation et de minéralisation de composés organiques en présence de  $TiO_2$  et de  $W_{10}O_{32}^{4-}$ .

Produits	$TiO_2$		$W_{10}O_{32}^{4-}$	
	% dégradation	% minéralisation	% dégradation	% minéralisation
Phénol	19	14	1	< 1
4-chlorophénol	68	34	17	< 1
2,4-dichlorophénol	66	36	18	< 1
Bromoxynil	77	45	27	< 1
Atrazine	100	34	98	7,6
Imidachloprid	100	82	100	3
Imidachloprid formulé	80	-	94	-

D'après ces résultats, une meilleure efficacité de  $TiO_2$  dans la photodégradation et la minéralisation de plusieurs composés organiques par rapport à DTA est observable. Pour l'imidachloprid, par exemple, la minéralisation en présence de  $TiO_2$  est presque 30 fois plus importante qu'en présence de DTA. Cependant, la dégradation de pesticide formulé (imidachloprid formulé) est légèrement plus efficace en présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$ .

De plus, au cours de cette étude, les principaux produits de dégradation ont pu être caractérisés et un mécanisme réactionnel de dégradation de l'atrazine a été proposé figure I.20) :



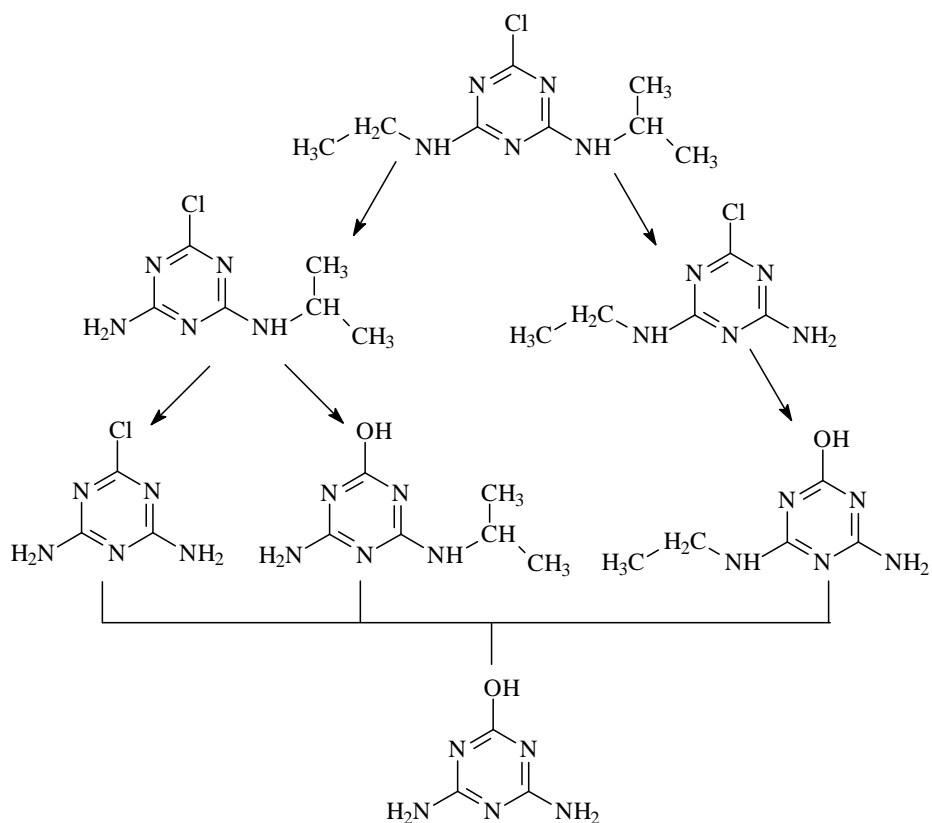


Figure I.20 : Mécanisme de dégradation de l'atrazine en présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  sous irradiation lumineuse

En présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , les principaux produits de dégradation sont issus de réactions de déchloration, de déalkylation (dééthylation, déisopropylation) et d'hydroxylation comme cela est visible sur les figures (I.18) et (I.20).

## **I.5. Photochimie de polluants sur argiles**

### **I.5.1. Introduction :**

L'étude du comportement photochimique de MBT et MBTU a été entrepris en présence d'argiles soit en milieu hétérogène c'est-à-dire en suspension dans l'eau soit à la surface d'un support solide afin d'évaluer son devenir dans l'environnement lorsque ces composés se retrouvent dans les compartiments aquatiques en présence de sols en suspension ou à la surface de sols. Ce travail a été réalisé sur des argiles modèles (kaolinite (Kao) et montmorillonite (Mont)) et sur trois argiles de la région de Ghardaïa en Algérie (argiles A, B et C).

### **I.5.2. Structure des argiles :**

Un sol est un mélange de minéraux, de matière organiques et d'eau, capable de soutenir la flore sur la surface terrestre. La fraction solide des sols est composé approximativement de 5% de matière organique et 95% de matière inorganique ; en général, le sol a une structure poreuse. La majorité des constituants inorganiques (> 90%) sont : quartz, micas, minéraux argileux et des oxydes des métaux [71].

Les minéraux argileux (les argiles) sont principalement des roches composées de silicates en feuillets (Phyllosilicates) d'aluminium, plus ou moins hydratés. Les phyllosilicates sont les plus abondants des roches sédimentaires: 50% des sédiments (69% des sédiments continentaux) [72].

Les argiles possèdent une structure feuilletée et sont typiquement suspendus dans ses solutions aqueuses sous formes des particules fines ayant un diamètre d'environ 2  $\mu\text{m}$ . En générale, les argiles ont un potentiel d'ion échangeable qui leur permet de loger ou recevoir des ions ou même des molécules organiques.

Ceux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire  $d$  sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des cations).

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique+1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétraédrique pour 1 octaédrique). [73].

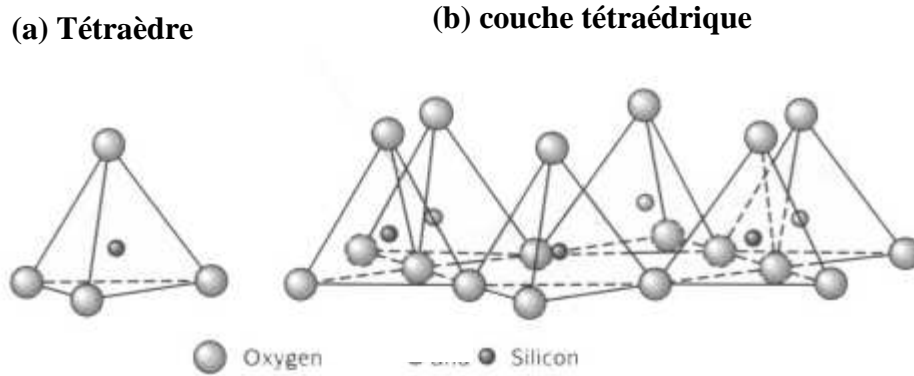


Figure I.21 : Représentation d'un tétraédre de silicium (a) et (b) agencement de tétraédres en couche tétraédrique

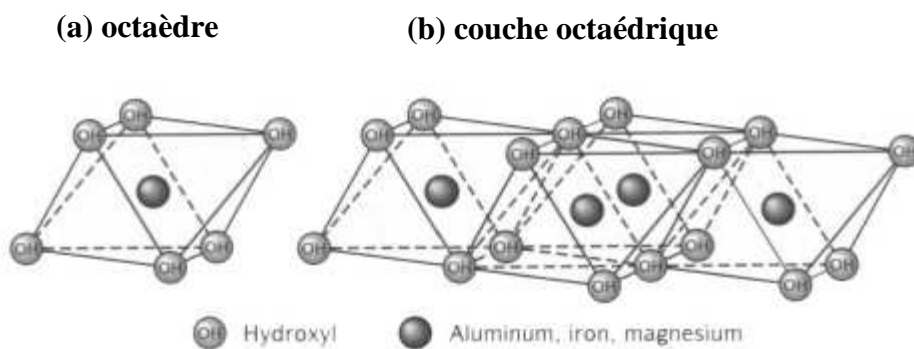


Figure I.22 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.

La montmorillonite est composée d'une succession de tétraèdres de silicium, d'octaèdres d'aluminium et de tétraèdres de silicium. Leurs espaces inter-feuillets incluent les ions métalliques échangeables (ex.  $\text{Na}^+$ ) qui neutralisent la charge négative générée par la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  [74].

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se

présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [73].

Tableau III.22 : Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0	Pyrophyllite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>	Hectorite (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>
		Beidellite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>	Saponite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>
	1.2 à 1.8	Illites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub>	Vermiculites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub>
	MICAS		
	2	Muscovite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>	Phlogopite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>
4	Margarite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Clintonite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	

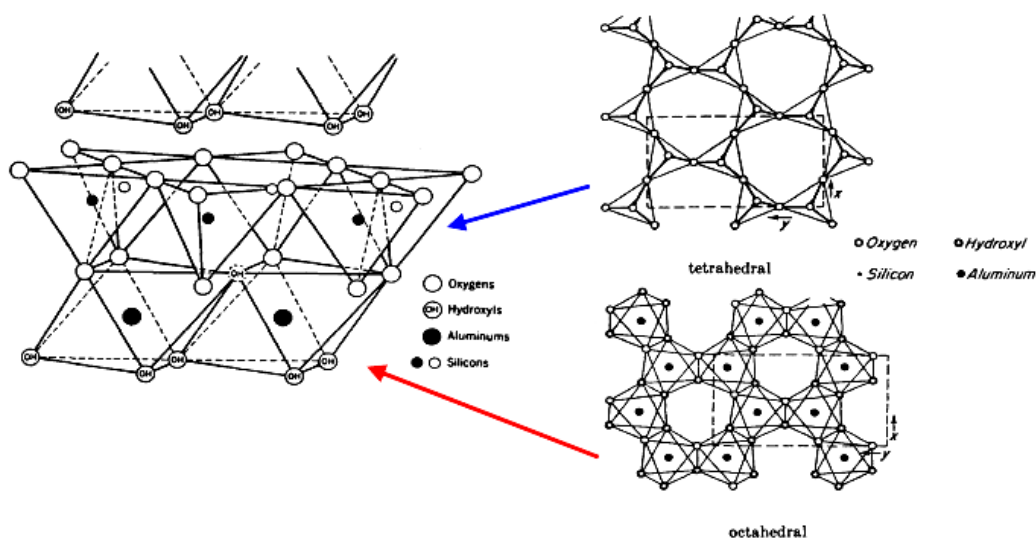


Figure I.23 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

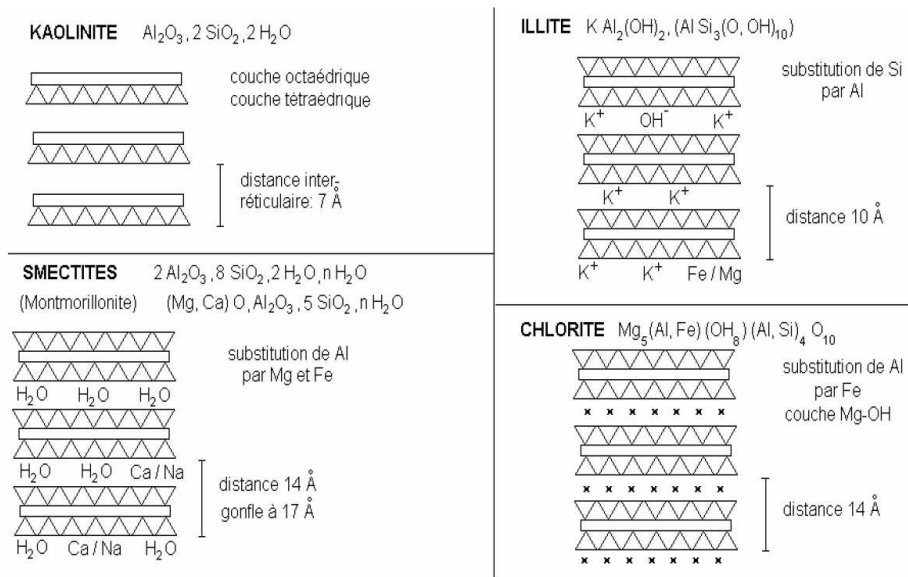


Figure I.24 : Représentation schématique de la morphologie structurale de quelques minéraux argileux.

### I.5.3. Argiles et environnement :

Les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols, grâce à leurs propriétés physiques et physico-chimiques. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes. Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges [75].

La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales. La structure des argiles, organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols.
- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.

La présence de charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables). Les minéraux argileux peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite mais importante pour les smectites.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les recherches scientifiques sur ses applications augmentent sans cesse : Dikla et al [76] ont montré que le composite polymère-argile (PVP-co-S90%-montmorillonite) est plus efficace au déplacement d'Atrazine dans l'eau que d'autres substrats examinés.

Emmanuelle. M et al [77] ont trouvé que l'addition de copolymère- $Al_{13}$  à la montmorillonite augmente la capacité d'adsorption des phénols chlorés.

Les travaux de Susmita et al [78] sur des minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite et ses dérivés poly-(oxo Zirconium) et tetrabutylammonium ont démontré la haute capacité de ces argiles dans l'élimination de Nickel(II) de solution aqueuse.

Dans le transport des isotopes radioactifs, M. Eugenia G. Boscov et al ont prouvé que 99%  $^{226}Ra$  diffusé dans le sol sont retenus dans les argiles utilisées comme adsorbants [79]

Dans le domaine de la santé, les argiles sont des agents thérapeutiques polyvalents aux propriétés exceptionnelles.

#### **I.5.4. Photochimie des polluants organiques sur argiles :**

Les connaissances des différents processus de photodégradation est la clé pour mieux contrôler la persistance et le devenir des polluants organiques et particulièrement les composés agroalimentaires dans les sols [80]. Bien que les études de phototransformation des pesticides sur les surfaces des sols soient exigées par les autorités d'enregistrement pour la mise sur le marché d'une substance phytosanitaire, les mécanismes de dégradation photochimique de ces composés sur les sols sont plus compliqués que ceux dans des milieux aqueux et les renseignements sur ces processus sont limités [81].

#### I.5.4.a. Interaction lumière-argile :

Le polluant dans le sol ne reçoit pas directement la lumière, les photons irradiant un milieu poreux suivent des processus de propagation dans les sols, ces processus sont importants pour les réactions photochimiques qui peuvent être induite ou directe [82].

La pénétration de lumière dans le sol est très limitée, approximativement 0,5 cm de profondeur et donc l'influence de lumière dans cette couche est considérée d'être très dépendante de la nature des sols [83, 84].

Il y a deux types de processus impliqués lorsque que la lumière pénètre les matrices de sol : la diffusion et l'absorption de la lumière par les particules. Les rayons lumineux peuvent ainsi être réfléchis, transmis à travers le milieu ou absorbés par les particules de sol comme indiqué ci-dessous (figure I.25).

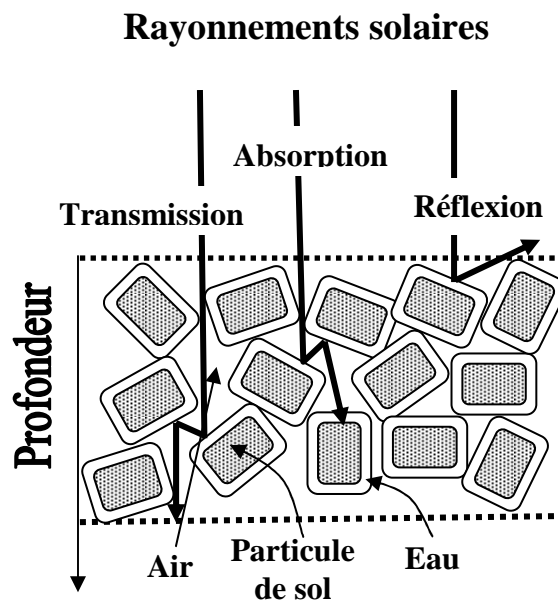


Figure I.25 : processus possibles de pénétration d'un photon en milieux poreux.

Pour d'écrire ces phénomènes, il y a plusieurs modèles, le plus simple d'entre eux est le modèle de Kubelka-Munk [85].

Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante :

- L'ensemble du milieu est irradié par une source homogène.
- L'épaisseur du milieu est supérieure à la dimension des particules.
- La couche a une couche latérale infinie.

- La lumière est distribuée uniformément dans le milieu.

$$f(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Où  $R_{\infty}$  est la réflexion infinie,  $K$  et  $S$  sont respectivement les coefficients d'adsorption et de diffusion du substrat.

Le coefficient  $S$ , dépend essentiellement des propriétés du support (taille moyenne et forme des particules, indice de réfraction). Le coefficient  $K$  est fonction de la composition du substrat, ces deux grandeurs sont déterminées par l'analyse des spectres de transmission et de réflexion enregistrés pour différentes épaisseurs d'argiles.

#### **I.5.4.b. Interaction polluant-argile :**

La rétention des polluants organiques dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée et des différents constituants du sol. D'une façon générale, les composés anioniques et les bases faibles seront peu fixés (triazines, urées, carbamates). Les composés cationiques (paraquat, diquat) seront par contre beaucoup plus retenus, comme le seront aussi les composés organophosphorés (glyphosate) ou organochlorés (diméthomorphe). Dans ce dernier cas, d'ailleurs, les liaisons hydrophobes viennent renforcer les liaisons avec le sol, préférentiellement avec la phase organique.

Les premières études sur la rétention des pesticides [86, 87, 88] ont montré qu'elle est affectée par les propriétés physico-chimiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange de cations, la surface spécifique, le taux d'humidité, la quantité d'argiles, d'oxydes et de matière organique. Les différents constituants minéraux ou organiques des sols sont capables de former des liaisons avec les polluants organiques. Cette capacité à retenir certaines molécules correspond au phénomène de sorption, c'est-à-dire au passage d'une molécule de la phase aqueuse à la phase solide. Le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans le devenir des produits phytosanitaires dans les sols. Leur transport à travers les sols, leur dégradation, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface en dépendent et a fait l'objet de nombreuses études [89, 90]. Il faut cependant noter que la majorité de ces études sont quantitatives (capacités d'adsorption évaluées en mg de composé par g de sol) mais ne donnent pas d'informations ni sur les mécanismes de sorption ni sur le



type d'interaction entre le pesticide et la surface. De plus, il est souvent difficile de comparer les résultats entre eux car les expériences sont souvent menées dans des conditions physico-chimiques différentes (pH, force ionique,...).

Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des polluants organiques et des constituants du sol, les liaisons sol/molécule peuvent être de différentes natures :

- Liaisons ioniques et/ou sorption par échange d'ions, ces liaisons s'établissent entre des cations (ou anions) organiques et des charges négatives (ou positives) situées à la surface de l'adsorbant. Elles se forment donc lorsque les polluants existent sous forme d'ions (diquat, paraquat,...) ou lorsque la forme ionique ou neutre des molécules dépend de l'acidité du milieu (s-triazines, ...).
- Liaisons de coordination entre des atomes donneurs des polluants (azote ou oxygène) et les atomes accepteurs (métaux de transition ou cations échangeables). Ce type de liaison a été mis en évidence dans le cas du linuron et dans le cas de l'interaction de montmorillonites saturées par différents cations avec l'aminotriazole.
- Liaisons hydrogène : ce sont des liaisons faibles qui peuvent être formées avec les molécules d'eau d'hydratation, des cations échangeables ou avec les groupements de l'adsorbant. Il faut noter l'absence de preuves expérimentales directes de l'existence de ces liaisons dans le cas de polluants adsorbés.
- Liaisons de Van Der Waals : ces liaisons résultent de l'attraction existant entre les dipôles constitués par la molécule organique et l'adsorbant. Ce type de liaison ou d'attraction traduit une sorption non spécifique. Dans le cas de polluant non polaires, les molécules tendent à former des liaisons de type hydrophobe qui sont également des liaisons de Van Der Waals.

Il est souvent difficile d'étudier les interactions entre les polluants organiques et le sol en raison de l'existence simultanée de plusieurs types de liaisons. De ce fait, il est également difficile de généraliser les comportements des différents polluants et de prévoir leur transfert ou leur fixation dans les sols.

Les propriétés photoinductrices des argiles et sol sur les polluants organique a été le sujet de nombreuses études.

La formation de l'oxygène singulet (un état excité de l'oxygène moléculaire  $^1\text{O}_2$ ) a été observée lors d'irradiation de sol [91]. Et  $^1\text{O}_2$  a été considéré comme responsable de la dégradation de l'insecticide désulfiton dans le sol [92]. La présence de minéraux d'argile

améliorent le taux de photodégradation de quelques herbicides. Ceci expliqué en termes d'interaction des pesticides avec l'espèce d'oxygène active formée par l'irradiation d'oxygène ou des molécules d'eau associées à l'argile [93, 94]. Katagi a proposé que le radical d'hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  et le peroxyde d'hydrogène sont produits par la réaction d'eau avec l'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  formé sur les argiles par l'irradiation [95], comme indiqué ci-dessous (figure I.26).

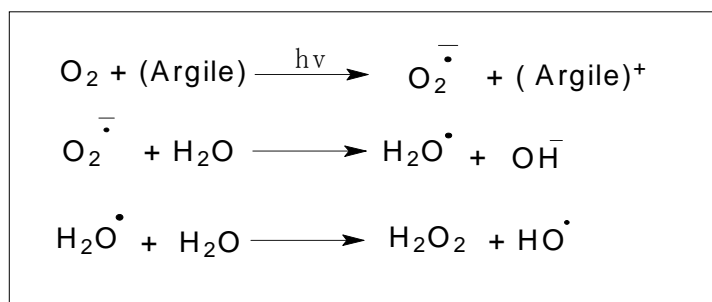


Figure I.26 : Production de radicaux hydroxyles à partir de l'irradiation d'une argile.

Le fer est l'un des métaux de transition le plus abondant dans le sol et il est considéré comme jouant un grand rôle dans les réactions de réduction photoinduite produisant des espèces oxygénées actives comme le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  [96].

## *Chapitre II*

# *Techniques expérimentales et méthodes d'analyse*

## **II.1.Réactifs et solvants :**

Les produits chimiques utilisés sont les suivants :

- ◆ Le méthabenzthiazuron ou (N – (2-benzothiazolyl)-N,N'-diméthylurée) PESTANAL® (Riedel-de Haen), 99,9 %.
- ◆ Le 2-mercaptobenzothiazole ou benzothiazolethiol (Fluka), >99 %.
- ◆ Tungstate de sodium di hydraté ( $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2.\text{H}_2\text{O}$ ), Merck
- ◆ Acide chlorhydrique, Sigma Aldrich, 37%
- ◆ Chlorure de sodium, Sigma Aldrich,  $\geq 99,5\%$

Les solvants chimiques utilisés sont les suivants :

- ◆ Méthanol, qualité HPLC, Carlo Erba Reagenti.
- ◆ Acétonitrile, qualité HPLC, Carlo Erba Reagenti.

Les argiles utilisées sont les suivants :

- ◆ Kaolin, Fluka
- ◆ Montmorillonite K10, Aldrich
- ◆ Argiles naturelles de la région de Ghardaïa (Algérie).

## **II.2.Protocoles expérimentales :**

### **II.2.1.Préparation des solutions :**

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore  $\alpha\text{Q}$ , résistivité = 18,2 M $\Omega$ .cm). Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode combinée. La précision des mesures est de l'ordre de 0,1 unité. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ , de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ou de la soude  $\text{NaOH}$  diluée. La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

### **II.2.2.Désoxygénation des solutions :**

La technique utilisée pour la désoxygénation des solutions a été un barbotage à l'argon ; le temps de barbotage diffère en fonction du volume de solution : 45 minutes pour un volume de 60 mL et 20 minutes pour un volume de 2 à 5 mL.

Lors des irradiations continues en enceinte (volume de 50 mL), nous avons utilisé un barbotage continu à l'azote ou à l'oxygène durant toute la durée de l'expérience. Pour les

irradiations continues réalisées sur de plus petits volumes (2 à 5 mL), nous avons fermé hermétiquement les cellules à l'aide d'un septum et de film de paraffine.

### **II.2.3. Protocole de synthèse de DTA :**

Le decatungstate de sodium  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  (DTA) a été synthétisé en adaptant le protocole établi par Renneke et al et Duncan et al [97,98]. Le mode opératoire qui a été mis en œuvre pour la synthèse de DTA est décrit ci-dessous :

Dans un ballon d'un litre, 33 g de tungstate de sodium di hydraté ( $\text{Na}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}, 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont placés en suspension dans 200 mL d'eau ultrapure et l'ensemble est porté à ébullition sous reflux. Parallèlement, 200 mL d'acide hydrochlorique (HCl à 1 M) sont portés à ébullition sous reflux.

La solution d'HCl chaud est ajoutée avec prudence à la solution de tungstate de sodium et le mélange est porté à ébullition sous reflux 20 s jusqu'à l'apparition d'une coloration verte. Du chlorure de sodium (NaCl) est ajouté jusqu'à saturation (environ 120 g) et le chauffage est maintenu pendant 20 s. A l'issue, l'ensemble est refroidi rapidement à 30 °C sous agitation en utilisant un bain de glace et d'éthanol. Le mélange est ensuite filtré sur verre fritté et le résidu est placé au congélateur à 0°C durant une nuit. Après ce délai, 100 mL d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) bouillant sont ajoutés et portés à reflux pendant 5 min ; le filtrat est ensuite placé sous une hotte et l'évaporation de  $\text{CH}_3\text{CN}$  est réalisé par un chauffage doux, les cristaux jaune-verte de  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}, 7\text{H}_2\text{O}$  sont ainsi récupérés. La recristallisation et la purification du decatungstate ont été réalisées en utilisant une petite quantité de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Pour confirmer la composition et la pureté du résultat de la synthèse, nous avons réalisé des spectres d'absorption UV-visible et infrarouge (par réflexion diffuse) du decatungstate synthétisé et nous avons pu comparer ces résultats avec les données de littérature.

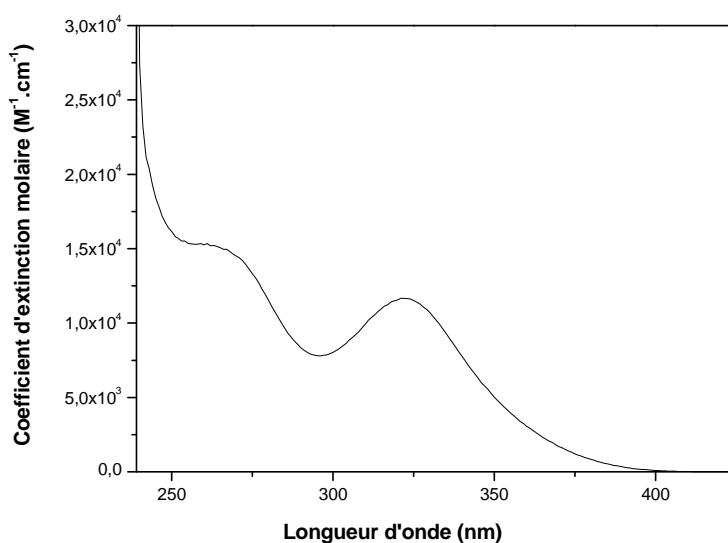


Figure II.1 : Spectre d'absorption UV-visible de DTA ( $2.10^{-4}M$ ) synthétisé dans l'acétonitrile.

Le spectre d'absorption UV-visible de la solution de DTA dans l'acétonitrile présente un maximum d'absorption à 323 nm et un coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde égale à  $\epsilon_{323} = 10703 \pm 300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ce qui nous a permis de déterminer la pureté du produit évaluée à environ 73% en considérant les données présentes dans la littérature ( $\epsilon_{323} = 14700 \pm 3001 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [98,62].

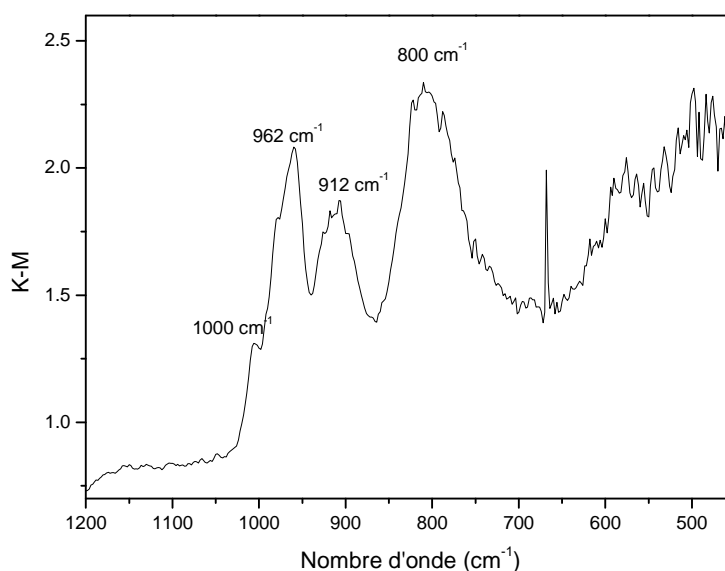


Figure II.2 : Spectre infrarouge par réflexion diffuse de DTA

Le spectre infrarouge met en évidence des bandes de vibration à 1006, 978, 912 et 800  $\text{cm}^{-1}$  qui sont en parfait accord avec les valeurs données dans la littérature (à 1010, 978, 930 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ) [97,98].

#### II.2.4. Protocole de réalisation des films d'argiles :

La réalisation des films d'argiles contenant les composés organiques a été réalisée sur MBT et MBTU en appliquant le même protocole. Cette préparation implique qu'une masse précise d'argiles (1,3 g) est mélangée à 10 mL d'une solution méthanolique de MBT de concentration de  $2 \times 10^{-4}$  M et cette suspension est placée sous agitation du mélange pendant une heure afin d'atteindre l'équilibre. A l'issue, un volume V de la suspension est prélevé et placé dans un moule en téflon de surface connue ( $3,6 \text{ cm}^2$ ) pour obtenir un film (ou plaque) d'argile d'épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$  obtenu après séchage complet de la plaque (évaporation du solvant à la température ambiante).

Cette épaisseur (E) a été déterminée à partir de la masse volumique des argiles déterminées par adsorption gazeuse (tableau (II.1)) et en adaptant le volume V prélevé suivant la formule suivante :

$$E = V \times C / (S \times \rho) \quad (\text{Eq. II.1})$$

E : épaisseur du film en  $\mu\text{m}$ .

V : volume prélevé en  $\mu\text{L}$ .

C : concentration en argile en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

S : surface intérieure du moule en  $\text{cm}^2$ .

$\rho$  : masse volumique en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

Pour la kaolinite, un volume de 500  $\mu\text{L}$  a été prélevé de façon à obtenir une épaisseur E égale à 100  $\mu\text{m}$ . Les différents argiles étudiées ayant une masse volumique relativement proche, le volume prélevé a été constant et égale à 500  $\mu\text{L}$ .

Tableau II.1 : Masse volumique des argiles déterminée par adsorption gazeuse

Argile	Masse volumique ( $\rho$ ) g/mL
kaolinite	2,42
montmorillonite	2,65
Argile A	2,59
Argile B	2,62
Argile C	2,88

### **II.2.5. Protocole d'extraction des composés organiques de films d'argile :**

Lors des études réalisées sur support solide, une étape d'extraction s'est avérée indispensable avant de pouvoir analyser les composés organiques initiaux et/ou les photoproduits par HPLC. Le protocole utilisé consiste en la récupération de la plaque solide (substrat/argile) dans un récipient par grattage. Ensuite, sont ajoutés 4 mL de solvant d'extraction puis après une étape d'agitation de 15 min on place la suspension dans une centrifugeuse pendant 20 min à 12000 tr /min. La récupération de la phase liquide est alors réalisable et son analyse par HPLC aussi.

Les étapes de préparation des films d'argiles et d'extraction des composés organiques sont illustrées dans la figure (II.3).

Plusieurs solvants d'extraction ont été utilisés afin d'obtenir le meilleur rendement ( $R_{ext}$ ) d'extraction possible pour MBT sur les différents supports solides (kaolinite, montmorillonite, argile A, argile B et argile C). L'extraction de MBTU ayant conduit à des taux d'extraction extrêmement faibles (environ 5%), l'étude de son comportement photochimique sur argile en phase solide a été abandonnée.

Les rendements obtenus pour l'extraction de MBT sur la kaolinite sont rassemblés dans le tableau II.2.

*Tableau II.2 : Rendement d'extraction de MBT déposé sur la kaolinite avec différents solvants*

Solvant	$R_{ext}$ (MBT) %			
	Ech1	Ech2	Moyen	% d'erreur
<b>MeOH</b>	41,8	30,5	36,1	16
<b>MeOH/H<sub>2</sub>O (3/1)</b>	20	12,26	16,1	24
<b>MeOH/H<sub>2</sub>O (2/2)</b>	12,5	11,28	11,9	6
<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	16,9	15,8	16,3	3

Ces résultats montrent que le meilleur rendement d'extraction (proche de 40 %) est obtenu avec du méthanol pur. En s'appuyant sur ce résultat, des études similaires d'extraction ont été réalisées sur les différents supports solides (tableau II.3). Ces expériences ont permis de mettre en évidence que le taux d'extraction dépend fortement du support et que ce taux varie entre 2% pour la montmorillonite à 36% pour la kaolinite.



Tableau II.3 : Rendement d'extraction de MBT avec le méthanol sur différents supports.

Argile	$R_{ext}$ (MBT) %			
	Ech1	Ech2	Moyen	% d'erreur
<b>Kaolinite</b>	41,8	30,5	36,1	16
<b>Montmorillonite</b>	2,25	2	2,1	6
<b>argA</b>	32,2	29,2	30,7	5
<b>argB</b>	33,5	23,8	28,6	17
<b>argC</b>	6,3	5,8	6,0	4

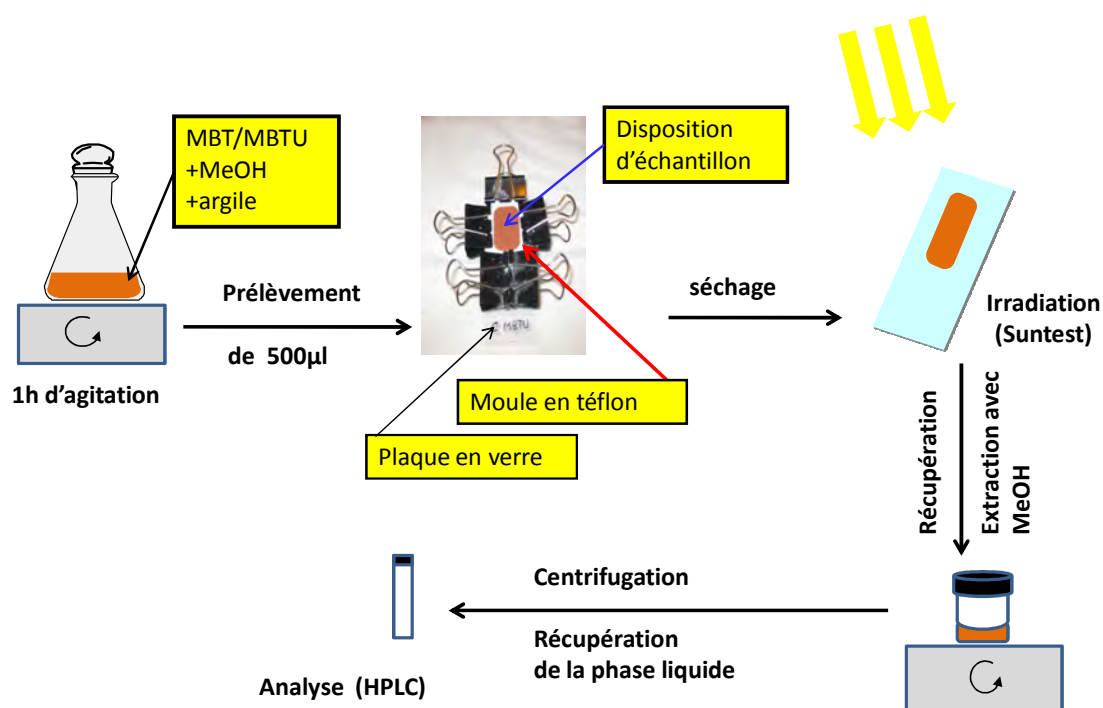


Figure II.3 : Protocole d'extraction des composés organiques de films d'argile.

### II.3. Rendement quantique et flux photonique :

Le rendement quantique a été calculé pour une solution de substrat étudié irradiée par un faisceau lumineux monochromatique à 365 nm à l'aide d'un dispositif approprié (lumière monochromatique) en utilisant l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{\ell \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot N \cdot 10^{-3}}{I_0 \cdot (1 - 10^{-A})} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où :

- $\Delta c/\Delta t$  : pente de la tangente à l'origine de la courbe de la variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation (en  $M \cdot s^{-1}$ ).
- $I_0$  : intensité optique ou flux photonique ( $photons \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).
- $A$  : absorbance initiale de la solution à la longueur d'onde d'irradiation.
- $\ell$  : trajet optique en (cm).
- $N$  : nombre d'Avogadro.

Cependant, il est nécessaire de déterminer le flux photonique  $I_0$ ; pour cela, on a utilisé un actinomètre chimique, le ferrioxalate de potassium ( $K_3Fe(C_2O_4)_3$ ). Cette méthode est basée sur la réactivité de  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  en milieu acide. Sous irradiation,  $Fe^{+3}$  est réduit en  $Fe^{+2}$  et l'ion oxalate s'oxyde en  $CO_2$ . La concentration en  $Fe^{+2}$  est par la suite déterminée par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe avec l'ortho-phénanthroline à 510 nm [99].

A l'aide de l'équation suivante, il est possible de calculer le flux de photons  $I_0$  :

$$I_0 = \frac{N_A \cdot 10^{-3} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot DO_{510}}{V_2 \cdot \ell_{510} \cdot \epsilon_{510} \cdot \Phi_{Fe^{2+}} \cdot t \cdot \left(1 - 10^{-DO}\right)} \text{ en } photons \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où:

- $\Phi$ : rendement quantique des ions ferreux produits à 365 nm ( $\phi = 1,235$ ),
- DO: densité optique de la solution ferrioxalate à la longueur d'onde d'irradiation,
- $DO_{510}$ : absorbance du complexe Fe(II)-*ortho*-phénantroline corrigé par un blanc à 510 nm ( $DO_{\text{solution}} - DO_{\text{blanc}})_{510}$ ,
- $\mathcal{E}_{510}$ : coefficient d'extinction molaire du complexe de Fe<sup>+2</sup>- *ortho*-phénanthroline à 510 nm ( $\mathcal{E}_{510} = 1,118 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),
- $l_{510}$ : trajet optique ( $l_{510} = 1 \text{ cm}$ ),
- $V_1$ : volume de la solution ferrioxalate irradiée à 365 nm (en cm<sup>3</sup>) selon la contenance de la cellule,
- $V_2$ : volume de la solution actinométrique prélevé ( $V_1 = 2 \text{ cm}^3$ ),
- $V_3$ : volume total de la solution ( $V_3 = 5 \text{ cm}^3$ ),
- t: temps d'irradiation (en s).

#### II.4. Système d'irradiation :

##### II.4.1. Irradiation à 365 nm :

Deux dispositifs ont été nécessaires à la réalisation de l'ensemble des expériences à 365 nm. D'une part, une enceinte elliptique a été employée pour l'obtention des cinétiques de dégradation et l'identification des produits de dégradation et d'autre part, un système d'irradiation monochromatique a été mis en oeuvre pour la détermination des rendements quantiques de disparition de MBT et MBTU. Ces systèmes ont été utilisés aussi bien en présence de DTA (en phase homogène) qu'en présence des argiles (en phase hétérogène).

##### II.4.1.1. Irradiation à 365 nm en enceinte :

Le dispositif d'irradiation est une enceinte réfléchissante en inox construite sur une base cylindrique ; le réacteur et le système de circulation d'eau ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sont placés au centre de l'enceinte et trois lampes sont disposées autour de cet ensemble (figure 3).

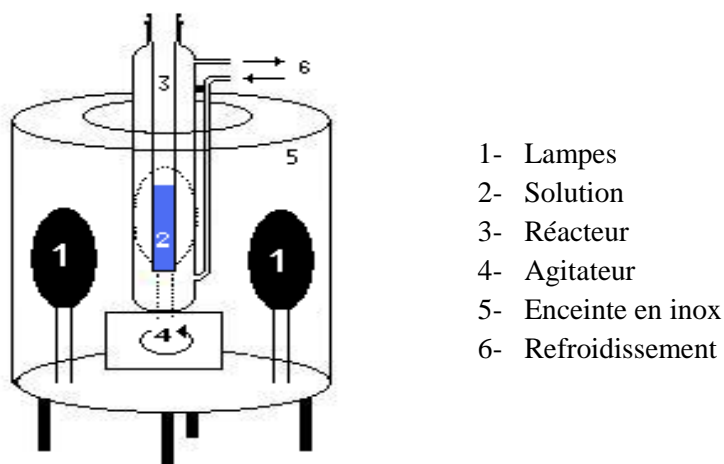


Figure II.4 : Dispositif d'irradiation à 365 nm

Les sources lumineuses sont des lampes à vapeur de mercure moyenne pression de marque MAZDA (type MAW 125W), dont les émissions filtrées par un globe noir, se situe principalement à 365 nm (figure II.4).

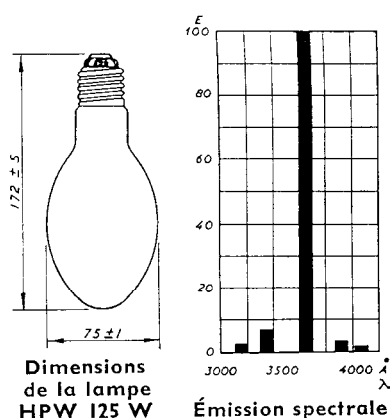


Figure II.5 : Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125W

Ce type de lampe émet des rayonnements infrarouges qui sont absorbés en totalité par l'eau entourant le réacteur ; ce système d'irradiation fournit donc une lumière quasiment monochromatique à 365 nm (environ 93% de la lumière émise).

#### II.4.1.2. Irradiation à 365 nm sur monochromateur :

Un monochromateur (LOT Oriel) équipé d'une lampe xénon de 1000 W, nous assure une lumière purement monochromatique et un flux parallèle de photons à 365 nm qui nous ont permis de déterminer les rendements quantiques.

## II.4.2 Irradiation en enceinte Suntest :

Ce système d'irradiation a été employé pour toutes les irradiations en phase sèche. Le Suntest est un dispositif d'irradiation conçu pour s'approcher au plus près des conditions d'irradiation solaire. L'appareil est constitué d'une lampe xénon et de différents filtres de manière à reproduire le plus fidèlement possible le rayonnement solaire. Un potentiomètre situé sur l'appareil permet de régler l'intensité globale émise en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; dans notre cas, cette intensité globale était fixée à  $550 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .

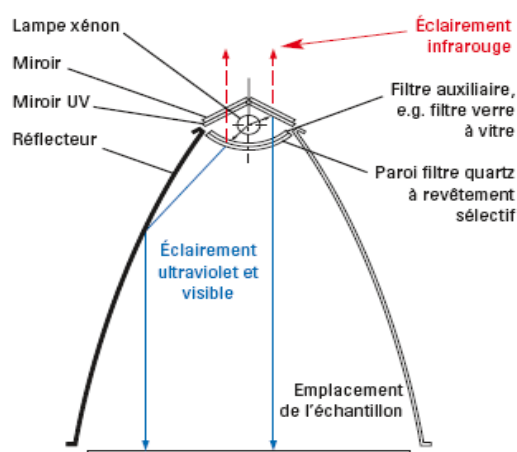


Figure II.6 : Photographie et schéma de l'enceinte Suntest utilisée

## II.5. Techniques analytiques :

### II.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 300 à double faisceau parallèle informatisé pour la mémorisation et le retraitement des spectres. Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique.

Les spectres des supports solides en réflexion ont été réalisés à l'aide d'une sphère DRA-CA-30I Sphere Accessory-Labosphere's proprietary Spectralon®. La précision de l'appareil est de  $\pm 0,002$  de densité optique.

### II.5.2. Spectrométrie infrarouge :

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre (Perkin Elmer, Paragon 2000). Les analyses ont été réalisées par réflexion diffuse sur des échantillons conditionnés en mélange avec du KBr.

### **II.5.3. Chromatographie liquide haute performance (HPLC) :**

La concentration de substrat et des produits de dégradation a été suivie par un appareil HPLC (Waters, modèle 717) équipé de deux pompes (type 510), d'un passeur d'échantillon et injecteur automatique (type 717), d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrettes de diodes (type 996).

La colonne utilisée était à polarité de phase inverse silice greffé C<sub>8</sub>, de granulométrie 5 µm, de longueur 250 mm et de diamètre interne 4,6 mm (Agilent. Eclipse XDB-C8).

Les séparations ont été effectuées suivant les conditions opératoires présentées dans le tableau (II.4). La précision de la méthode est évaluée à ± 5% et les injections ont été en général effectuées au moins deux fois.

Tableau II.4 : Conditions opératoires de séparation en HPLC.

Conditions	MBTU	MBT
<b>Volume d'injection</b>	30 µl	30 µl
<b>Phase mobile (v /v)</b>	Méthanol /Eau milli Q (60/40, v/v)	Méthanol /Eau milli Q + 0,1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) (55/45, v/v)
<b>Débit</b>	1 ml/min	1 ml/min
<b>λ (détection)</b>	268 nm	320 nm

### **II.5.4. Chromatographie ionique :**

La cinétique de formation des ions minéraux (sulfate, nitrate,...) au cours de minéralisation de substrat, a été réalisé par un appareil de chromatographie ionique (Dionex DX 320, colonne AS11 pour les anions; Dionex ICS 1500, colonne CS16 pour les cations).

### **II.5.5. Chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par spectrométrie de masse (HPLC-MS) :**

L'identification des photoproduits a été effectuée par LC-MS. Les études ont été réalisées avec une HPLC Waters (Alliance 2695) couplée à un spectromètre de masse Q-ToF équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) ; la détection en spectrométrie de masse a été faite en mode positif et/ou en mode négatif en fonction du composé étudié. Le système HPLC était aussi équipé d'un détecteur à barrettes de diodes (Waters type 996). La séparation chromatographique a été obtenue en utilisant un programme d'élution à partir d'un mélange eau (acidifiée à 0,2% acide acétique) et méthanol, 95/5 (v/v) à un mélange final après 15 min d'élution des mêmes solvants 5/95 (v/v) ; ces conditions isocratiques sont maintenues

pendant 10 min supplémentaires. Le débit était de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le volume injecté était de  $3 \mu\text{L}$  et la colonne utilisée est distribuée par Waters (Xterra MS C<sub>18</sub>,  $3,5 \mu\text{m}$ ,  $100 \text{ mm}\times 2,1 \text{ mm}$ ). Les paramètres de la source d'électrospray était en mode positif: tension capillaire  $3000 \text{ V}$  ( $2100 \text{ V}$  en mode négatif), tension de cône  $35 \text{ V}$ , tension du cône d'extraction  $2 \text{ V}$ , la température de désolvatation  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , température de la source  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , énergie d'ionisation  $20 \text{ eV}$  et énergie de collision  $10 \text{ eV}$  ( $7 \text{ eV}$  en mode négatif).

## **II.6. Détermination de la composition minérale et de certaines propriétés physico-chimiques des argiles :**

Plusieurs techniques, décrites ci-dessous, ont été employées pour caractériser les différentes argiles (kaolinite et montmorillonite) utilisées au cours de cette étude ainsi que les argiles naturelles (A, B et C).

### **II.6.1.La granulométrie laser :**

La distribution de la taille des particules a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser, modèle Mastersizer S distribué par Malvern Instruments ; la voie sèche nous a permis d'analyser l'ensemble des échantillons sur une échelle de taille comprise entre  $200 \text{ nm}$  et  $900 \mu\text{m}$ . Les échantillons ont été au préalable mis dans une étuve à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $48 \text{ h}$  et ensuite placés dans un dessiccateur à température ambiante durant  $24 \text{ h}$ .

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et également leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser convient donc particulièrement aux suspensions de polymères et à tout type de poudres minérales.

### **II.6.2.L'adsorption en phase gazeuse:**

Un appareil de la marque Beckman Coulter BET modèle SA 3100 a été utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la tailles de pores des échantillons. Les échantillons ont été préalablement dégazés durant  $24 \text{ h}$  sous vide sous une pression de  $10^{-4}$  torr à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les mesures d'adsorption ont été faites avec de l'azote à  $77 \text{ K}$ .

### **II.6.3.La fluorescence X :**

Le spectromètre de fluorescence X de la marque Bruker AXS, modèle S4 Pioneer a été utilisé pour déterminer la composition chimique des solides. Cet appareil est équipé d'une anode au Rhodium (Rh) et de deux détecteurs, un compteur à gaz proportionnel et un

scintillateur. Les mesures ont été faites sous atmosphère d'hélium. Les échantillons étaient placés directement dans un porte-échantillon sur un film de Mylar ce qui nous a permis d'appliquer une méthode semi-quantitative ou alors ils ont été préparés sous forme des pastilles après mélange et broyage de 1 g d'argile avec 9 g d'acide borique.

L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X, les électrons des couches profondes (K et L) des atomes des éléments constitutifs sont excités. L'émission correspondante comprend les spectres caractéristiques de chacun des éléments.

#### **II.6.4. La diffraction des rayons X (DRX) :**

La caractérisation par DRX a été utilisée pour identifier les phases cristallisées contenues dans les trois argiles. Les échantillons sont fixés sur un support cylindrique en PVC avec une surface la plus lisse possible et ils sont ensuite placés entre une source de rayon X et un détecteur.

Les diffractogrammes sont enregistrés entre 20° et 60° en 2 $\theta$  avec un pas de comptage de 0,02° et un temps de comptage sur pas de 2 s.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre D5000 de Siemens équipé d'une source de rayonnement du CuK<sub>2</sub> (1,543 Å) et d'un filtre de nickel qui supprime la raie de K $\beta$  du cuivre.

#### **II.6.5. Technique de dosage du carbone (TOC solide et liquide) :**

Les mesures du carbone organique total ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A équipé d'un module permettant d'analyser des échantillons sous forme liquide et sous forme solide (module SSM 5000A).

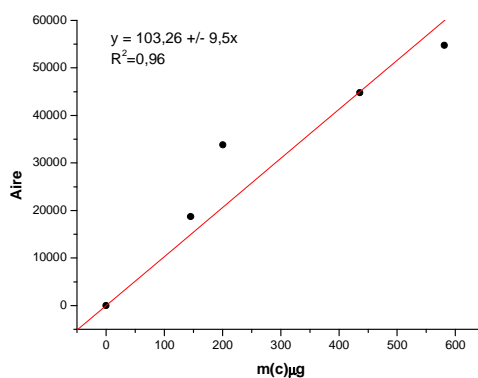
Les analyses des échantillons liquides valeurs de TOC sont obtenues par soustraction du Carbone Inorganique (IC) au Carbone Total (TC) ; le TC correspond à tout le carbone présent en solution et les carbonates sous forme de carbonates et de bicarbonates correspondent à l'IC. Les analyses ont été effectuées trois fois, la valeur moyenne est annoncée ; un écart inférieur ou égal à  $\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  peut être accepté dans notre domaine de concentrations (inférieur à 12 mg L<sup>-1</sup>). Un étalonnage a été au préalable réalisé en IC et en TC en utilisant des solutions de NaHCO<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sur le domaine de concentration souhaité (entre 1 et 15 mg L<sup>-1</sup>).

La détection du CO<sub>2</sub> formé se fait dans la cellule NIDR (Non Dispersif Infra-Red gaz). Dans cette cellule, une source de lumière émet des radiations infrarouges ( $\lambda = 4,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) et permet de mesurer le CO<sub>2</sub> dans l'échantillon par la déflexion d'un diaphragme métallique de microphone entre deux chambres de détection (échantillon et référence) ; cette déflexion est



proportionnelle à la concentration en CO<sub>2</sub>. Pour le suivi de la minéralisation, la détection a été réalisée dans la cellule longue (200 mm), donc de trajet optique plus grand, de façon à pouvoir travailler à très faibles concentrations.

L'analyse des solides se fait à l'aide d'un four placé à très haute température (900 °C) qui permet la combustion de toute la matière organique naturelle en CO<sub>2</sub> qui est entraîné vers le détecteur par un gaz vecteur (air ultra-pure reconstitué) vers la cellule de détection NIDR la plus courte (0,4 mm) du fait de la plus grande quantité d'échantillons. Nous avons, de la même façon, établi préalablement une courbe d'étalonnage (Aire = f(masse de carbone (m<sub>C</sub>))) à l'aide de glucose (m<sub>G</sub>) ; cette droite d'étalonnage est présentée ci-dessous :



*Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de TOC solide réalisé avec du glucose.*

## *Chapitre III*

# *Photodégradation de MBT et MBTU sur argiles*

L'ensemble des argiles a été caractérisé de façon à obtenir le plus de propriétés physico-chimiques nous permettant de comprendre leur influence sur la photodégradation de MBT et de MBTU en milieu hétérogène ou sur support solide.

### III.1.1. Analyse chimiques :

A l'aide d'analyses par fluorescence X, nous avons pu déterminer la composition chimique des différentes argiles et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. La présence des différents éléments chimiques exprimée en oxydes ne tient pas compte de la réelle structure de ces éléments dans les argiles et leurs pourcentages correspondent à des valeurs semi-quantitatives, les pourcentages absolus n'ayant pas été déterminés.

Tableau III.1 : Composition chimique des argiles modèles et naturelles.

Argile	(A)	(B)	(C)	Kaolinite	Montmorillonite
%SiO <sub>2</sub>	62,66	62,48	29,05	48,21	66.33
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,9	21,17	27,25	50,01	13.18
%K <sub>2</sub> O	5,972	5,043	0,759	1,062	2.77
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,064	5,88	36,26	0,03659	1.34
%MgO	3,37	3,52	0,61	0,26	0.12
%TiO <sub>2</sub>	0,8204	0,674	0,6215	0,215	0.32
%Na <sub>2</sub> O	0,698	0,941	1,26	0,033	1.52
%CaO	0,361	0,154	0,0322	0,0197	0.50
%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,043	0,634	0,141	0.01
%S	0,052	0,022	2,999	0,015	0.06
%Cl	0,02	0,094	0,576	0	-

D'après les valeurs présentées dans le tableau (III.1), nous pouvons dire que la kaolinite présente un pourcentage légèrement plus élevé de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à ce qui est décrit dans la littérature ( $\text{SiO}_2$  (46,5 %) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39,5 %)) où le pourcentage de  $\text{SiO}_2$  est en général plus élevé que celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de quelques pourcents (7 %). Néanmoins, la plus forte proportion de silice et d'aluminium (environ 98,2% de l'ensemble des oxydes) confirment la composition classique de la kaolinite.

Pour la montmorillonite, on retrouve un pourcentage de  $\text{SiO}_2$  identique à celui cité dans la littérature mais une quantité plus faible d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , environ la moitié de celle attendue. Ce résultat semble indiquer que des substitutions seraient intervenues entre  $\text{Al}^{3+}$  et d'autres cations tels que  $\text{K}^+$ . Par ailleurs, la présence de  $\text{K}_2\text{O}$  est en faveur de la participation de d'autres cations à la structure de la montmorillonite.

Les valeurs obtenues lors de l'analyse des argiles naturelles semblent suggérer une ressemblance importante entre les argiles A et B car leur composition sont proches quel que soit l'élément considéré. Par ailleurs, la proportion de ces éléments se rapproche de celle théorique de la montmorillonite  $\text{SiO}_2$  (66,7%) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (28,3 %).

L'argile C présente une composition bien distincte avec un taux d'oxydes de fer très important et égale à environ 37 %. Néanmoins, la proportion de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nous indique que l'argile C pourrait être composée de kaolinite.

### III.1.2 : Analyse spectroscopiques :

A l'aide d'analyses par spectroscopie infra-rouge en réflexion diffuse, nous avons pu obtenir les spectres IR des argiles naturelles qui sont présentées ci-après. Ces spectres ont été enregistrés en unité Kulbelka Munk qui est la correction à appliquer en mode réflexion diffuse. Ce mode de travail nous a permis d'enregistrer les spectres sur un domaine de nombres d'onde compris entre 4000 et 620  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les argiles A et B, on peut noter la présence d'une bande d'absorption assez large autour de 1000-1030  $\text{cm}^{-1}$  attribuable aux silicates et/ou aux aluminates plus précisément à l'élongation de la liaison Si-O et/ou Al-O dans le plan. On remarque par ailleurs, un épaulement vers 910  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la déformation des fonctions OH internes et deux

bandes de faible intensité autour de 800 et 700  $\text{cm}^{-1}$  qui sont dues à l'élongation des liaisons Si-O et/ou Al-O mais perpendiculairement au plan.

De plus, à plus grands nombres d'onde, il apparait une bande vers 3600  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuable à l'élongation des liaisons O-H des fonctions hydroxyles internes. Une autre bande beaucoup plus large est visible sur ces spectres avec un maximum centré autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande est à mettre en relation avec une bande de faible intensité vers 1640  $\text{cm}^{-1}$  qui est due à la présence d'eau.

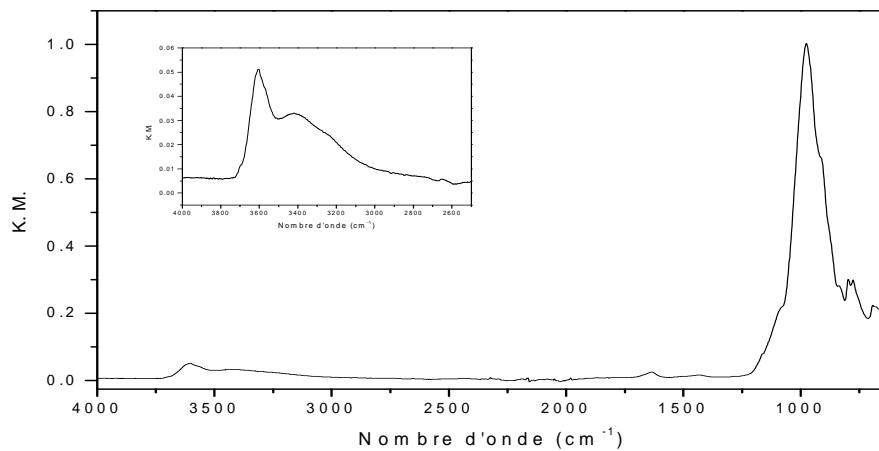


Figure III.1 : Spectres IR de l'argile A

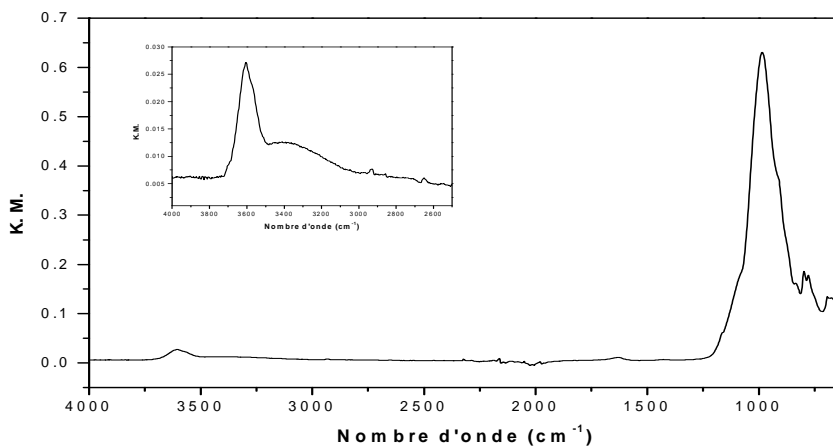


Figure III.2 : Spectres IR de l'argile B

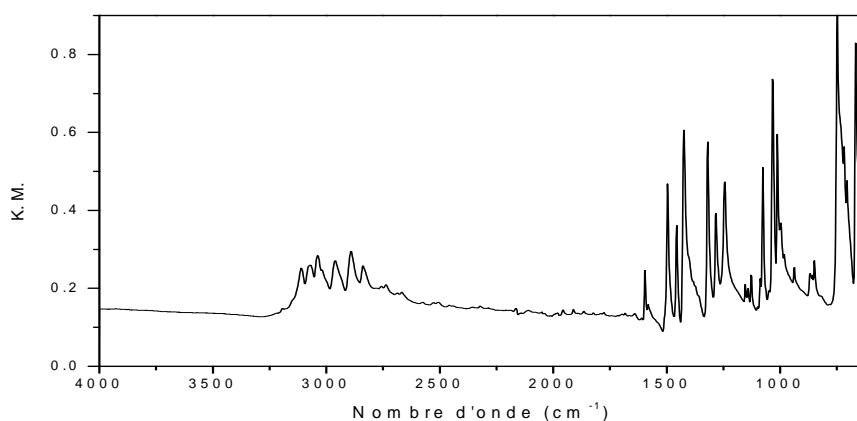


Figure III.3 : Spectres IR de l'argile C

La présence d'une seule bande vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  et vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer que les argiles A et B sont constituées en majorité d'un autre composé que la kaolinite. En effet, le spectre IR de la kaolinite contient davantage de bandes comme cela est décrit dans la littérature notamment autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $1098$ ,  $1033$  et  $1009\text{ cm}^{-1}$ ) et autour de  $3600\text{ cm}^{-1}$  ( $3694$ ,  $3669$ ,  $3653$ ,  $3618\text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre IR de l'argile C a une allure bien différente de ceux des deux autres argiles naturelles.

### III.1.3. Analyses par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des trois argiles naturelles sont représentés sur les figures (III.4), (III.5) et (III.6).

D'après les résultats des analyses par DRX, nous pouvons voir que la présence de silice notamment sous forme de quartz est bien confirmée dans les trois argiles naturelles; en effet, le quartz est caractérisé entre autre par les raies les plus intenses à  $20,5$  et  $26,3^\circ$ . On remarque, par ailleurs, que le quartz semble être présent en plus grande quantité dans les argiles A et B que dans l'argile C pour laquelle les raies du quartz ne sont pas les plus intenses.

Par ailleurs, des raies communes aux argiles A et B apparaissent sur les diffractogrammes et elles ont été attribuées à la muscovite  $K(Mg,Al)_{2.04}(Si_{3.34}Al_{0.6})$  avec des raies caractéristiques à 20, 35 et 46°. On note de nouveau la forte ressemblance entre les diffractogrammes des argiles A et B.

Le diffractogramme de l'argile C présente de nombreuses raies qui témoignent de la présence de kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  avec des raies à 12, 25 et 38,5°, de magnétite ou  $Fe_2O_3$  avec des raies à 17,8 et 30° et enfin d'oxyhydroxyde de fer(III) ou goethite ( $FeO(OH)$ ) avec des raies caractéristiques à 21, 33, 40,1 et 64°.

Enfin, l'étude des diffractogrammes montrent que le titane n'est pas présent sous forme cristalline car les raies spécifiques à  $TiO_2$  sous forme anatase et rutile ne sont pas détectables.

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus en spectroscopie infrarouge où la présence de liaisons Si-O et Al-O a été mise en évidence et sont en parfaite cohérence avec les compositions chimiques déterminées par fluorescence X.

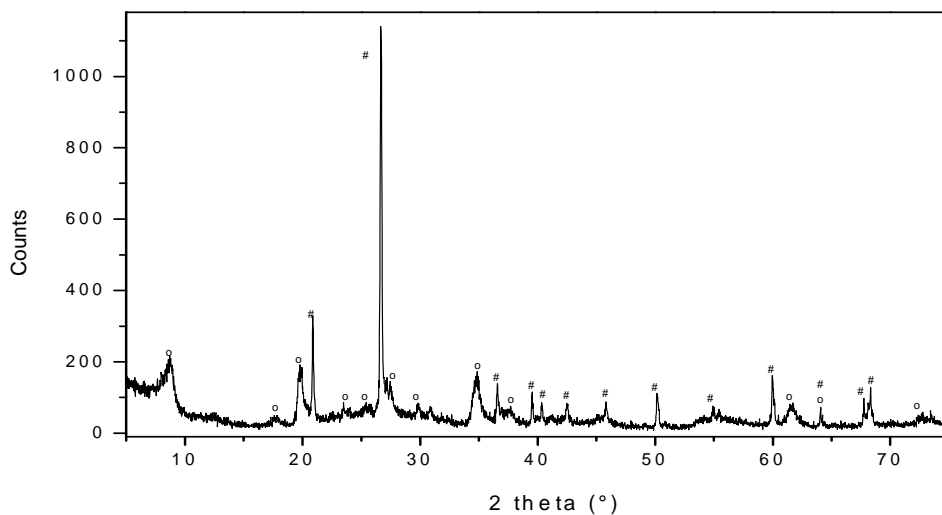


Figure III.4: Diffractogramme de l'argile A, (#) quartz et (o) muscovit

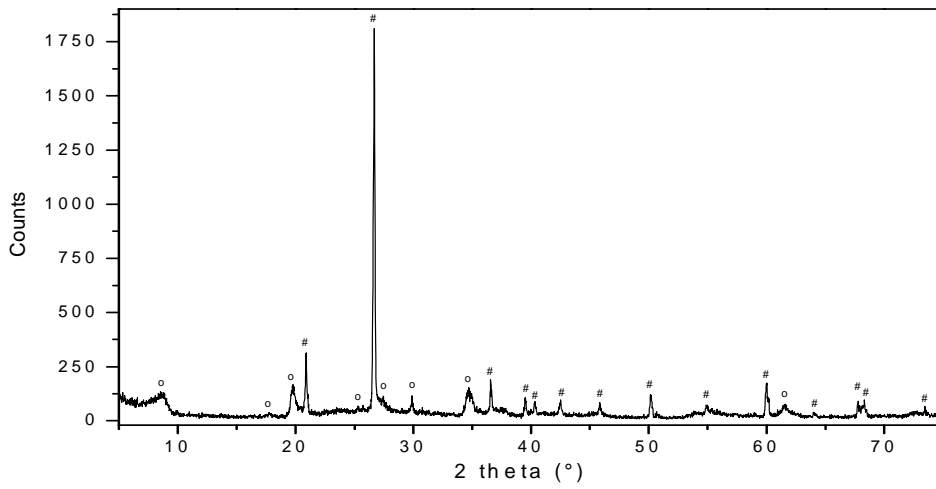


Figure III.5: Diffractogramme de l'argile B, (#) quartz et (o) muscovit

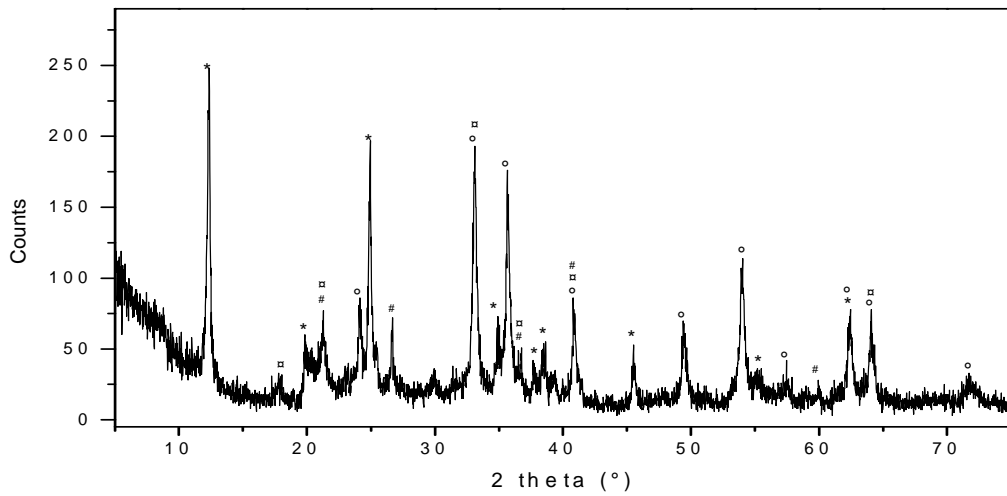


Figure III.6: Diffractogramme de l'argile C, (#) quartz, (o) magnétite, (⊠) goethite et (\*) kaolinite



### III.1.4. Analyses par adsorption gazeuse :

Les analyses par adsorption gazeuse ont été menées sur l'ensemble des supports solides (argiles modèles et naturelles) et elles ont permis de déterminer leur surface spécifique ( $S_{\text{spéc}}$ ) et la distribution de la taille des pores. Cette détermination a été possible en s'appuyant sur le modèle BET (Brunauer, Emmet et Taylor) utilisé pour la détermination de la surface spécifique et qui s'appuie sur la détermination de l'isotherme d'adsorption comme présenté sur la figure III.7 pour la kaolinite en utilisant comme adsorbant l'azote.

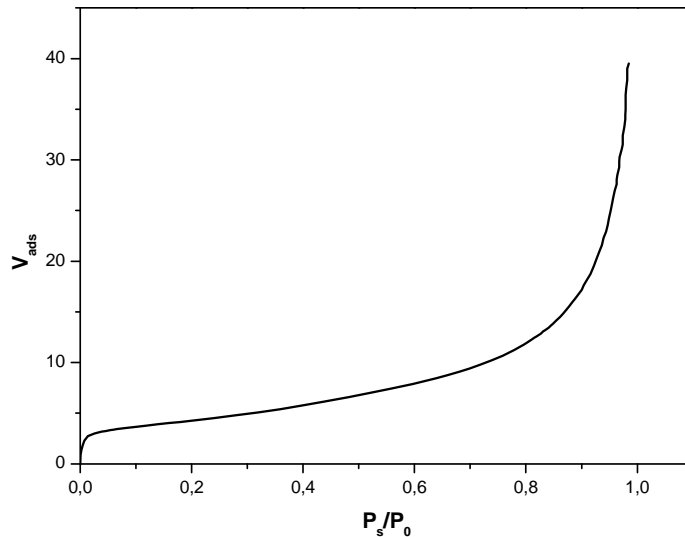


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Kaolinite

A partir de cette isotherme, la zone de pressions relatives comprise entre 0,05 et 0,3 permet en appliquant le modèle BET de considérer qu'une seule couche d'adsorbant est présente à la surface du support et autorise la détermination de la surface spécifique ( $S_{\text{spéc}}$ ). L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau (III.2).

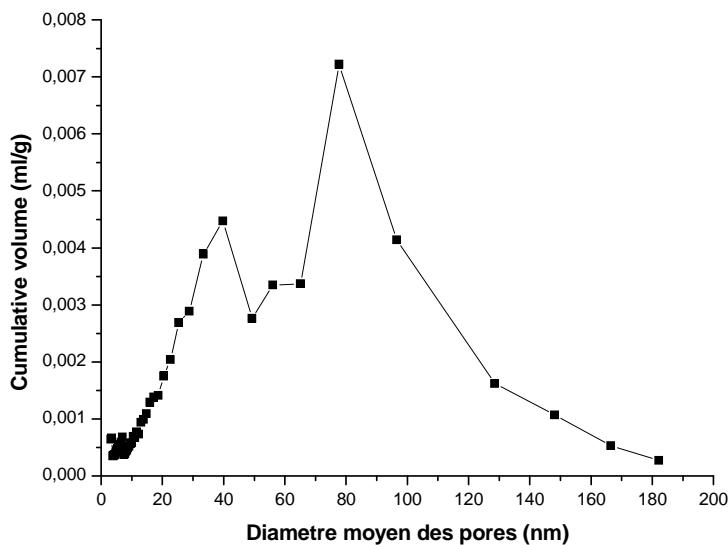


Figure III.8 : Répartition de la taille des pores Kaolinite

La détermination de la distribution de la taille de pores a été rendu possible en appliquant le modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda) qui repose donc sur une analyse de l'isotherme de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. Ensuite, à des intervalles de pression relative, il est admis que le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pores (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé. La figures (III.8), représentent la répartition de la taille des pores pour la kaolinite. La répartition des diamètres des pores est moins homogène comme le montre le tableau (III.8). Les tailles de pores retenues pour la kaolinite sont situées aux alentours des deux maxima à 40 et 80 nm. Le tableau suivant répertorie l'ensemble des résultats obtenus par adsorption gazeuse.

Tableau III.2 : Surface spécifique et diamètre des pores

Argile	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diamètre des pores (nm)
Argile A	91,5	39,8 – 65,1
Argile B	87,6	39,8 – 56,1
Argile C	22,3	39,8 – 96,6
Kaolinite	15,2	39,8 – 77,7
Montmorillonite	288,2	3,5 – 128,5

La surface spécifique de la montmorillonite est très importante (environ  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) alors que les autres argiles ont une surface spécifique inférieure à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La kaolinite présente la surface spécifique la plus faible et les argiles naturelles ont une surface comprise entre 22 et  $92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### III.1.5. Analyses par granulométrie laser :

Diamètres moyens des particules (granulométrie) à l'aide d'un appareil Mastersizer S, marque (MALVERN).

Tableau III.3 : Diamètres moyens des particules

Argile	Diamètre moyen particules (µm (%))
Argile A	4,9 (45%) ; 35 (21%) ; 200 (4%)
Argile B	4,2 (26%) ; 30,5 (20%) ; 351 (35%)
Argile C	0,9 (33%) ; 4,2 (21%) ; 26,2 (15%) ; 302 (34%)
Kaolinite	6 (68%) ; 250 (3%)
Montmorillonite	4,9 (45%) ; 35 (21) ; 200 (4)

Les diamètres moyens des particules jouent un rôle très important dans l'interaction lumière-matière, car d'un point théorique lorsque le diamètre des particules est plus petit, les particules seront assemblées d'une façon plus compacte et cela augmente la réflexion de la lumière incidente.

D'après les résultats présentés dans le tableau (III.3) on peut classer les argiles étudiés selon l'augmentation des diamètres de leurs particules sur l'ordre suivant :  $\text{argA} \leq \text{argB} < \text{mont} < \text{argC} \ll \text{kao}$ .

### III.1.6. Détermination de taux de carbone dans les argiles :

La détermination du carbone organique total (COT) nous permet d'évaluer la quantité de matière organique présente dans l'échantillon d'argiles. La matière organique amplifie grandement la capacité d'échange cationique d'argiles. Les résultats d'analyse sont montrés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Teneur en carbone dans les argiles A,B et C

Echantillons	M(C) µg	Taux (C)%
<b>Argile A</b>	285,15	0,14
<b>Argile B</b>	257,6	0,05
<b>Argile C</b>	442,7	0,44

On peut noter ici la teneur très faible en carbone, et donc en matière organique dans toutes les argiles étudiées avec des pourcentages inférieurs à 0,5%. Les argiles A et B sont comparables par contre l'argile C est très différente.

### III.2. Adsorption des polluants sur les argiles :

Cette étude préliminaire à toute irradiation avait pour but de s'affranchir de tout autre phénomène que les processus photochimiques pendant l'irradiation des suspensions d'argile en présence de MBT ou MBTU. Il s'agissait principalement de déterminer le temps nécessaire pour que l'équilibre concentration du composé dans l'eau / concentration du composé sur le solide soit atteint.

Les études d'adsorption de MBT et MBTU ont donc été menées sur la kaolinite, la montmorillonite et les trois argiles naturelles en phase aqueuse, à température ambiante et sous agitation magnétique pendant 20 h. Le pH et la force ionique n'ont pas été fixés durant ces expériences et la température était proche de 25°C. Le pH des suspensions a été systématiquement mesuré et il se situe entre 5 et 7 comme cela est indiqué dans le tableau (III.5) suivant :

Tableau III.5: pH des suspensions aqueuses de MBT et de MBTU en présence des différentes argiles

	Kaolinite	Montmorillonite	Argile A	Argile B	Argile C
MBT	7,0	6,5	6,9	6,5	5,6
MBTU	6,5	6,3	6,4	6,6	5,0

La variation de pH pour MBT est à considérer car ce composé a un pKa proche de 7 (pKa = 6,95). Ceci implique que pour un pH égale à 7, MBT sera présent en proportion quasi identique sous sa forme moléculaire (44%) et déprotonée (56%). Par contre, la proportion de forme moléculaire sera plus importante à plus faible pH et elle sera égale à environ 96% pour un pH = 5,6.

Les cinétiques d'adsorption de MBTU sur les différentes argiles sont présentées sur la figure suivante. Celles-ci sont données sur une période de temps assez restreinte car au-delà de 60 min aucune modification significative de la concentration de MBTU dans la phase aqueuse n'a été mesurée. On peut noter que les isothermes d'adsorption sont plutôt de type II c'est-à-dire avec une forte adsorption sur les premiers temps et ensuite l'obtention d'un plateau. Ce profil traduit l'obtention probablement d'une mono couche de MBTU à la surface des argiles.

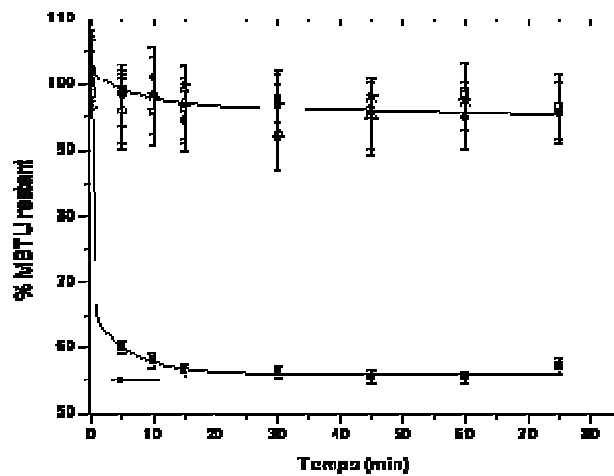


Figure III.9: Cinétiques d'adsorption de MBTU sur la kaolinite (O), la montmorillonite (■), Argile A (△), Argile B (★) et Argile C (□)

A partir de ces cinétiques, il nous a été possible de déterminer à la fois le temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint et aussi la quantité de MBTU adsorbé. L'ensemble de ces informations est rassemblé dans le tableau (III.6).

Tableau III.6 : Quantités de MBT and MBTU adsorbés après l'équilibre

Argiles	Temps d'équilibre (min)		Adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )	
	MBTU	MBT	MBTU	MBT
<b>Kaolinite</b>	15	60	0,88 ± 0,17	0,67 ± 0,13
<b>Montmorillonite</b>	15	30	8,85 ± 1,70	0,50 ± 0,10
<b>Argile A</b>	30	60	1,11 ± 0,25	1,0 ± 0,20
<b>Argile B</b>	15	60	0,55 ± 0,11	0,67 ± 0,15
<b>Argile C</b>	30	60	0,66 ± 0,13	0,42 ± 0,16

D'une façon générale, l'équilibre d'adsorption de MBTU est atteint au bout de 30 min quel que soit le support considéré. Par contre, la quantité de MBTU adsorbé varie considérablement en fonction du support. En fait, on peut distinguer deux tendances : le phénomène d'adsorption de MBTU sur la montmorillonite est important (45% de MBTU adsorbé) alors qu'il est beaucoup moins significatif sur les autres supports avec moins de 5% d'adsorption. La détermination des quantités de MBTU adsorbé par gramme de support solide mettent clairement en évidence une adsorption comparable de MBTU à la surface des argiles B et C ([MBTU adsorbé]  $\approx$  0,6 mg.g<sup>-1</sup>), de la même façon pour la kaolinite et l'argile A ([MBTU adsorbé]  $\approx$  1 mg.g<sup>-1</sup>) et enfin une forte adsorption sur la montmorillonite ([MBTU adsorbé]  $\approx$  9 mg.g<sup>-1</sup>).

Les cinétiques d'adsorption de MBT sur les différentes argiles sont présentées sur la figure (III.10). On peut noter que l'adsorption de MBT est beaucoup plus lente et beaucoup plus faible que celle de MBTU quel que soit le support considéré. D'une façon générale, les temps d'équilibre sont de l'ordre de 30 à 60 min et les quantités adsorbées de l'ordre de 2 à 5% ; ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (III.6).

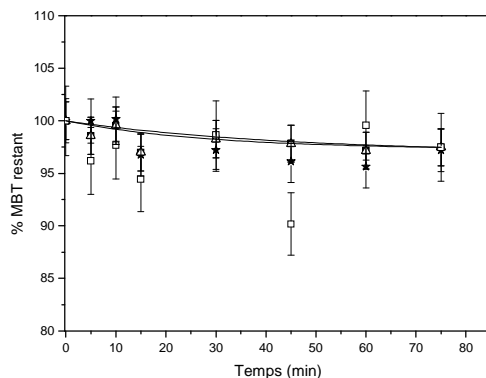


Figure III.10 : Cinétiques d'adsorption de MBT sur la kaolinite (O), la montmorillonite (■), Argile A (Δ), Argile B (★) et Argile C (□)

On peut remarquer que l'adsorption de MBT est de l'ordre de  $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$  pour l'ensemble des supports hormis l'argile A qui permet une adsorption deux fois plus importante de MBT.

### III.3. Photodégradation des polluants sur argiles en phase hétérogène :

La photodégradation de MBT et MBTU a été suivie lors de l'irradiation d'une suspension de composé organique et d'argile respectivement à une concentration de  $10^{-4} \text{ M}$  et de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  sous irradiation à  $365 \text{ nm}$  en milieu aéré. Les irradiations ont été entreprises après que le temps d'équilibre d'adsorption soit atteint et les cinétiques, sur plusieurs heures d'irradiation, ont pu être établies par HPLC après une étape d'extraction. Cette étape d'extraction implique que l'on s'est intéressé à la fois à la photodégradation des composés adsorbés et des composés en solution aqueuse.

#### III.3.1. Photodégradation de MBTU :

##### III.3.1.1. Cinétiques de photodégradation :

Les cinétiques de dégradation de MBTU sur les différentes argiles sont présentées sur la figure suivante. Celles-ci sont données sur une période de temps de quelques heures car les processus sont en général assez lents.



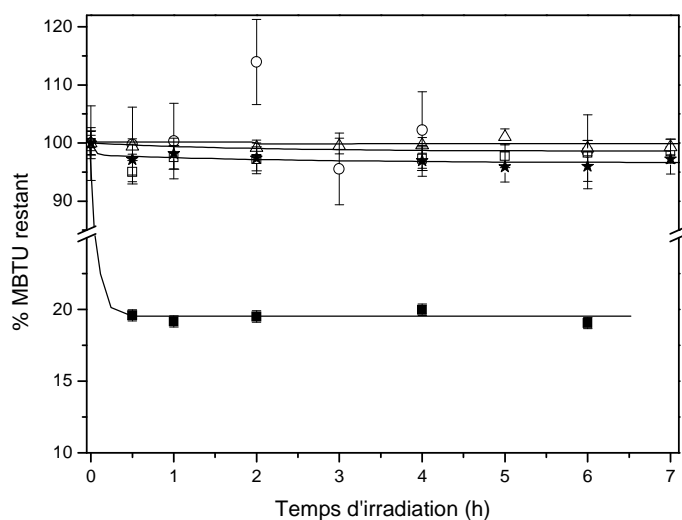


Figure III.11 : Cinétiques de dégradation de MBTU sur la kaolinite (O), la montmorillonite (■), Argile A (Δ), Argile B (★) et Argile C (□) sous irradiation à 365 nm

Deux comportements distincts apparaissent sur ces cinétiques en fonction du support solide utilisé. Pour la montmorillonite, on peut remarquer que la dégradation de MBTU est très efficace sur les trente premières minutes sous irradiation puis on atteint un plateau qui correspond à 80% de disparition de MBTU. Pour les autres argiles, la dégradation de MBTU est minime et comprise entre 0 et 5% après 6 h d'irradiation.

Il est à noter que dans les mêmes conditions expérimentales, MBTU subit une dégradation directe en absence d'argiles d'environ 6% après 6 h d'irradiation. Ceci semble indiquer que la faible dégradation de MBTU en présence des argiles A, B et C et de la kaolinite est probablement due à un effet d'écran, un effet de diffusion ou à une capacité de l'argile à désactiver par transfert d'énergie les états excités de MBTU. Par contre, dans le cas de la montmorillonite, on peut supposer que des espèces réactives sont générées par le support et qu'elles contribuent à la dégradation de MBTU.

### III. 3.1.2. Produits de de photodégradation :

Lors de l'étude de la photodégradation de MBTU à la surface des argiles, seuls deux photoproduits ont pu être détectés par HPLC en très faible concentration lors de l'étude en

présence de montmorillonite. La faible quantité de produits de dégradation s'explique probablement par une forte affinité de ces composés avec le support solide. Ces photoproduits, dont les spectres UV-visibles sont présentés ci-dessous, ont par ailleurs été mis en évidence lors de l'étude de la photolyse de MBTU.

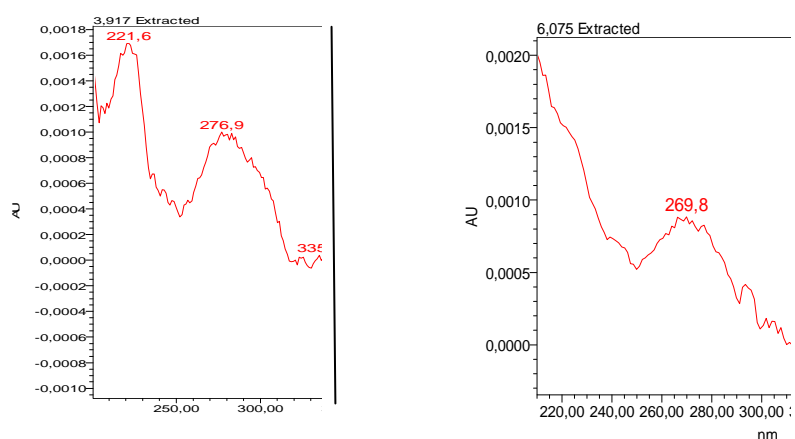


Figure III.12 : Spectres d'absorption UV-visibles des photoproduits de MBTU en présence de montmorillonite sous irradiation à 365 nm

Le produit à 3,9 min a été attribué à un dérivé hydroxylé de MBTU, vraisemblablement 6-OH-MBTU et le produit à 6,1 min a été attribué au benzthiazuron. Ces deux produits ne permettent pas d'élucider les processus de photodégradation induits car ils ont été aussi détectés par photolyse directe.

### III.3.2. Photodégradation de MBT :

#### III.3.2.1. Cinétiques de photodégradation :

Les cinétiques de dégradation de MBT sont représentées sur la figure suivante. On remarque que la disparition de MBT en présence de montmorillonite est comparable à celle observée pour MBTU avec une dégradation en deux étapes ; le plateau est atteint après 2 h d'irradiation et pour un pourcentage de disparition de MBT égale à environ 30%. Pour les autres argiles, la dégradation est continue et linéaire sur la durée totale de l'irradiation. Les pourcentages de disparition de MBT après 8 h d'irradiation en présence des différentes argiles et en absence d'argile sont regroupés dans le tableau. III.7.

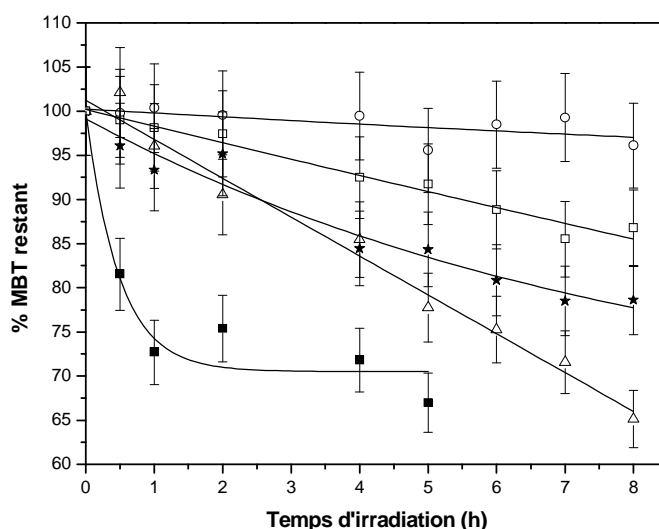


Figure III.13 : Cinétiques de dégradation de MBT sur la kaolinite (O), la montmorillonite (■), Argile A (Δ), Argile B (★) et Argile C (□) sous irradiation à 365 nm

Ces résultats montrent qu'en présence de kaolinite la dégradation de MBT est très faible et surtout inférieure à celle observée en absence d'argile. Ceci semble indiquer que la kaolinite inhibe la dégradation de MBT par effet d'écran, de diffusion ou par transfert d'énergie.

Tableau III.7 : Pourcentage de disparition de MBT en présence d'argile en milieu hétérogène après 8 heures sous irradiation à 365 nm.

Argile	Kaolinite	Argile A	Argile B	Argile C	Sans argile
% disparition après 8 h	4%	35%	22%	14%	12%

Pour les argiles naturelles, la disparition de MBT est supérieure à celle observée en photolyse directe de 2 à 23%. Ces argiles favorisent donc la disparition de MBT probablement par production d'espèces réactives sous irradiation.

### III.3.2.2. Produits de photodégradation :

La détection et l'identification de produits de dégradation n'ont été possible qu'en présence de certaines argiles (montmorillonite, argiles A et B) car dans les autres cas, l'avancement de la dégradation de MBT est insuffisant pour détecter un quelconque photoproduit. Les produits de dégradation de MBT ont été détectés en faible concentration et l'un d'entre eux a pu être identifié en injectant une solution commerciale. Ce photoproduit, le benzothiazole (BT), dont le spectre d'absorption UV-visible expérimental est représenté ci-dessous a été mis en évidence lors de l'irradiation de MBT en présence de la montmorillonite et des argiles A et B.

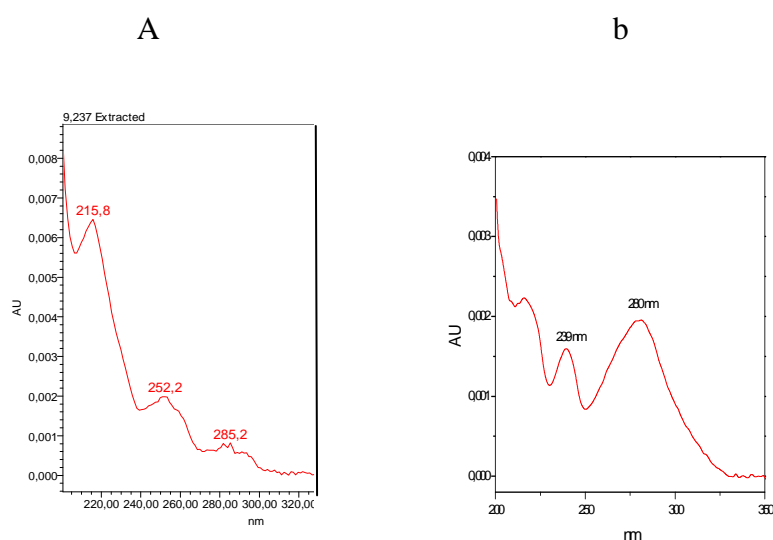


Figure III.14 : Spectres d'absorption UV-visibles des photoproduits de MBT en présence de Montmorillonite sous irradiation à 365 nm : (a) BT, (b) OH-BT

Un second produit de dégradation a pu être détecté lors de l'irradiation de MBT en présence de montmorillonite. D'après son spectre d'absorption UV-visible présenté en figure (III.4B), il pourrait s'agir de 2-hydroxybenzothiazole (OH-BT). Ces deux produits de dégradation sont aussi des produits issus de la photolyse directe de MBT mais la plus importante disparition de MBT en présence d'argiles suggère l'implication d'autres processus. Néanmoins, nos résultats ne nous permettent pas d'avancer des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu.

### **III.3.3. Discussion et conclusion :**

Au cours de cette étude en milieu hétérogène, deux phénomènes ont été pris en compte dans la dégradation des composés organiques en présence des argiles. D'une part, le phénomène d'adsorption avant irradiation et d'autre part, le phénomène de photodégradation.

D'après les résultats obtenus avec les argiles A, B, C et kaolinite, on peut déduire qu'il n'y a aucun effet photoinductif dans la disparition des polluants étudiés sur ces argiles car on n'a pas détecté des photoproduits différents de ceux observés par photolyse directe.

Le taux de disparition de polluants dans le cas de Montmorillonite dépasse la capacité d'adsorption (45%) et les photoproduits détectés sont les mêmes que ceux détectés lors de la photolyse directe. On peut suggérer qu'il y a de photodégradation induite suivie directement par l'adsorption des produits de transformation lors d'irradiation en raison de la capacité d'adsorption élevée de Montmorillonite ; ceci peut justifier, la non détection de ces photoproduits.

### III.4. Etude de la photodégradation de MBT et MBTU sur supports solides :

Afin de compléter l'étude de comportement photochimique des polluants (MBT et MBTU) en présence d'argile et après l'étude en milieu aqueux, on a effectué une étude en phase sèche c'est-à-dire sur la surface solide d'argiles pour évaluer son devenir à la surface de sol et déterminer les différents processus photochimiques responsables de dégradation.

Dans cette partie, des plaques d'argile (film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) contenant le polluant ont été exposés dans le Suntest qui possède un spectre d'émission similaire au spectre d'émission solaire afin d'être proche aux conditions naturelles d'exposition. Après l'extraction du polluant en phase liquide à l'aide d'un solvant approprié (le méthanol), la cinétique de disparition de polluant a été établie par HPLC. Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre (II).

#### III.4.1 Cinétique de dégradation de MBTU :

Pour la cinétique de dégradation de MBTU sur les supports solides, on peut noter la différence évidente entre la montmorillonite et les autres argiles ; cette différence peut être attribuée à la capacité d'adsorption élevée de la montmorillonite par rapport aux autres argiles utilisées, ces résultats sont montrés dans la figure (III.15).

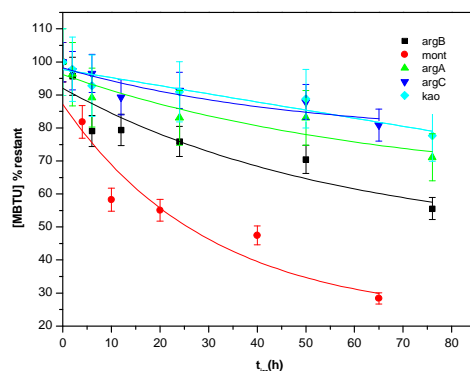


Figure III.15 : Cinétique de dégradation de MBTU sur argiles en phase sèche.

Les résultats de cinétique de dégradation de MBTU avec les argiles A, B, C et Kaolinite montrent des valeurs comparables comprises entre 20 % et 30% de disparition du MBTU après irradiation.

Il est très important de noter qu'entre les différentes caractéristiques structurales et spectroscopiques des argiles étudiées, Il n'y a que les données de surface spécifique et de diamètre des pores qui montre un large consensus avec les résultats de cinétique de dégradation. Ceci confirme l'approche proposée et expliquée dans la dégradation en milieu hétérogène. Bien que l'importante disparition de MBTU en présence de montmorillonite aucun photoproduit n'a été détecté.

#### III.4.2 Cinétique de dégradation de MBT :

Pendant l'étude de dégradation de MBT on a rencontré un problème lors de préparation des plaques d'argiles qu'après séchage la plaque contient des fissures de telle sorte qu'on a pas pu obtenir des plaques cohérentes même si on augmente l'épaisseur de plaque, ça ce produit uniquement avec la montmorillonite et l'argile C en présence de MBT. Pour cela on a été obligé de travailler seulement sur le reste des argiles (kaolinite, argile A et argile B).

Comme il est montré au figure (III.16), sous l'irradiation en Suntest les argiles étudiées présente une grande capacité dans la dégradation MBT ; la vitesse de disparition de polluant avec l'argile B et C atteint sa valeur maximale au cours de dix premiers heures d'irradiation, alors le taux de dégradation allant jusqu'à 75% avec l'argile B après 10 h d'irradiation et le composé complètement disparu après 100 heures d'irradiation. Les résultats de kaolinite n'ont été pas loin de ces valeurs, avec kaolinite le taux de disparition se fixe à une valeur maximale après 10 h d'irradiation, 95% de concentration initial de MBT se disparaître au bout de 10 h.

Ces résultats sont résumés dans le tableau (III.8).

Tableau III.8 : Taux de disparition de MBT et MBTU sur argiles en phase sèche

[composé] % restant	Temps d'irradiation (h)	Kao	Mont	A	B	C
<b>MBTU</b>	80	78	28	70	56	80
<b>MBT</b>	80	5	-	7	2	-
	100	5	-	4	0	-
	10	5	-	19	25	-

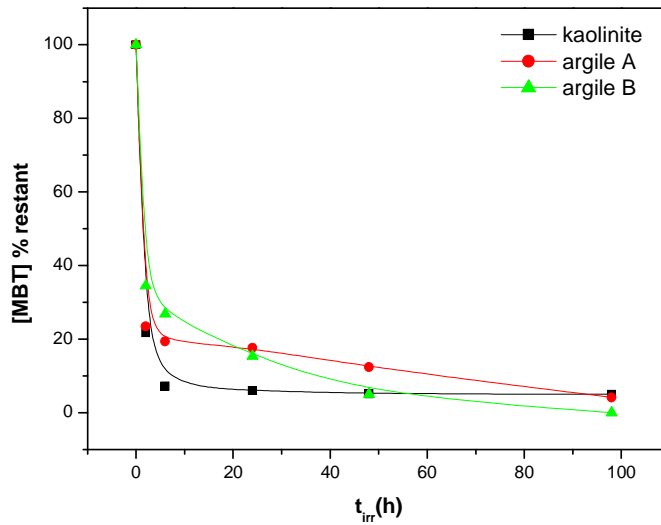


Figure III.16 : Cinétique de dégradation de MBT sur argiles en phase sèche.

### III.4.2.1. Photoproduits détectés :

#### III.4.2.1.1. En présence de Kaolinite :

##### a) Cinétique des photoproduits :

Lors de la dégradation de MBT sur kaolinite on a détecté quatre photoproduits principaux à de faibles concentrations. La cinétique de ces quatre photoproduits montre qu'ils prennent leurs valeurs maximales de concentration dans les cinq premiers heures.

On peut noter aussi la présence significatif d'un photoproduit majeur qui apparaitre à 13,2 minute avec une concentration très élevé par rapport aux autre photoproduits qui ne dépassent pas l'un cinquième en concentration de ce dernier.



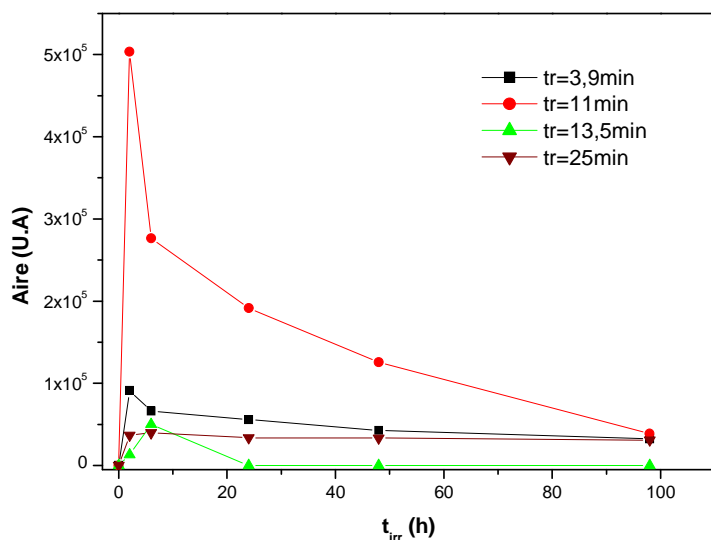


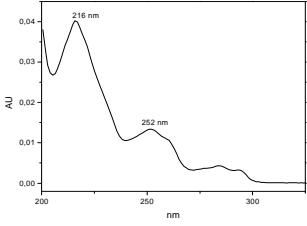
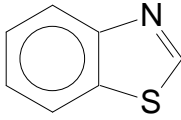
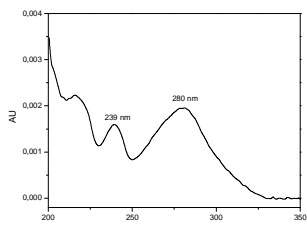
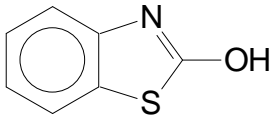
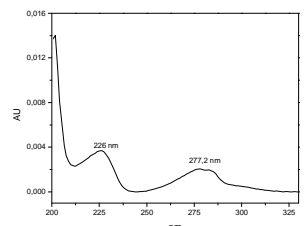
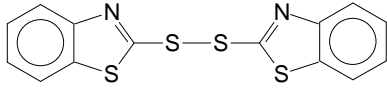
Figure III.17 : cinétique des photoproduits de MBT sur kaolinite irradié en suntest.

**b) Identification des photoproduits :**

En raison de très faibles concentrations des photoproduits détectés même après reconcentration, on n'a pas pu identifier ces composés par LC /MS et les structures proposées dans ce chapitre basés sur la méthode de co-injection ou par comparaison des spectres d'absorption en UV.

Tableau III.9 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur kaolinite irradié en suntest

Temps de rétention (min)	Spectre UV	Structure proposée
4,7		<p>P1 : acide benzothiazol-2-sulfonique</p>

<p>13,1</p>		 <p>P2 : Benzothiazol (BT)</p>
<p>16,2</p>		 <p>P3 : 2-hydroxy-benzothiazol (OH-BT)</p>
<p>25,7</p>		 <p>P4 : Dimer bis-(2-benzothiazolyl) disulfure</p>

#### III.4.2.1.1. En présence de l'argile (A) :

##### a) Cinétique des photoproduits :

Sur l'argile A on a détecté six photoproduits, deux entre eux sont des produits majeurs, l'un apparait à 4,4 min et semble photochimiquement stable dans les conditions expérimentale et l'autre à 14,8 min ne se forme qu'après 20 heures d'irradiation prend sa valeur maximale de concentration à 52-55 h puis disparaît complètement après 100 h d'irradiation, les quatres autres photoproduits commence à former dès les premiers cinq heures d'irradiation.

MBT argile(A)

MBT argile(A) sans 14,8 et 4,4 min

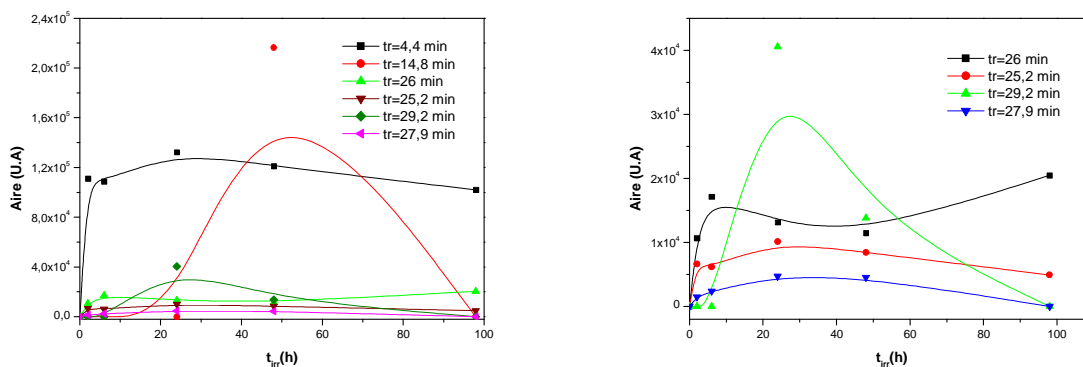


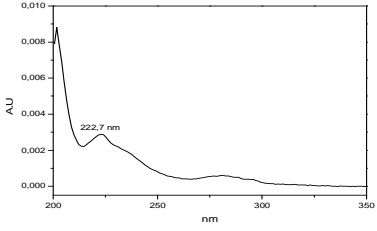
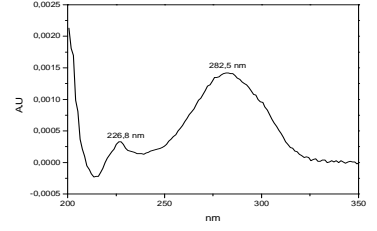
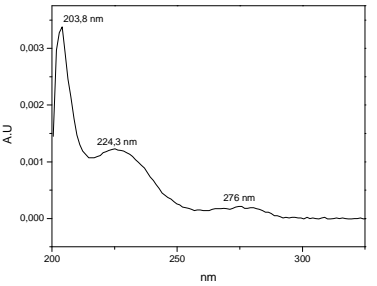
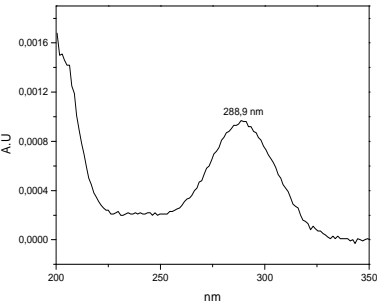
Figure III.18 : Cinétique des photoproduits de MBT sur argile (A) sous irradiation en suntest.

Le photoproduit à 14,8 min est un produit secondaire

**b) Identification des photoproduits :**

Tableau III.10 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur argile (A) irradié en suntest

Temps de rétention (min)	Spectre UV	Structure proposée
4,4		<chem>O=S(=O)c1nc2ccccc2s1</chem> acide benzothiazol-2-sulfonique
14,8		<chem>Oc1nc2ccccc2s1</chem> 2-hydroxy-benzothiazol OH-BT

<p>25,2</p>		<p>Non identifier</p>
<p>26</p>		<p>Non identifier</p>
<p>27,9</p>		<p>Non identifier</p>
<p>29,2</p>		<p>Non identifier</p>

### III.4.2.1.1. En présence d'argile (B) :

#### a) Cinétique des photoproduits :

Sur l'argile B on a détecté quatre photoproduits, deux entre eux sont des produits majeurs appariés successivement à 4,4 et 11,5 minutes, la cinétique de ces photoproduits montre que les quatre composés sont des produits primaires.

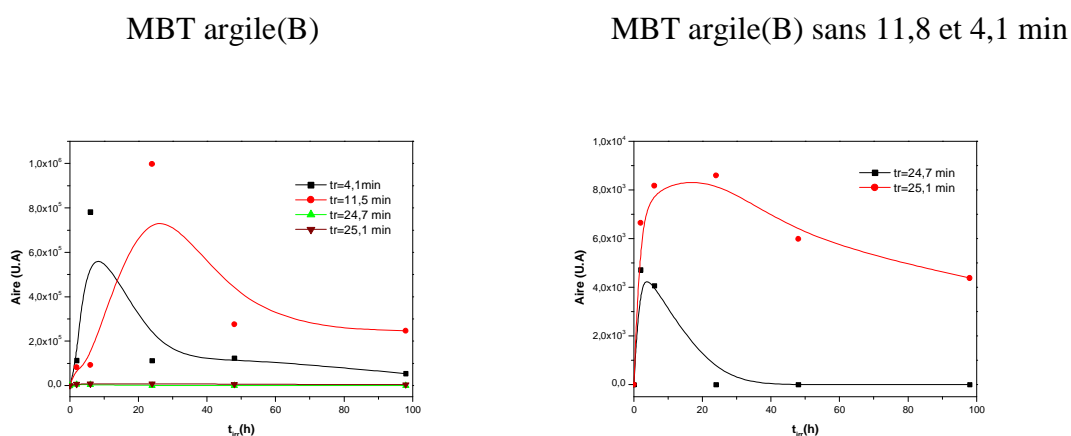
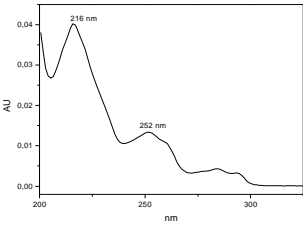
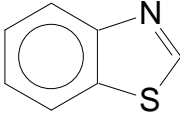
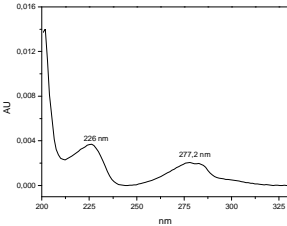
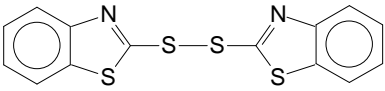


Figure III.19 : Cinétique des photoproduits de MBT sur argile sous irradiation en suntest.

#### b) Identification des photoproduits :

Tableau III.11 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur argile (B) irradié en suntest.

Temps de rétention (min)	Spectre uv	Structure proposée
4,1		<p>acide benzothiazol-2-sulfonique</p>

11,5		 <p>Benzothiazole (BT)</p>
24,7	-	Non identifier
25,1		 <p>Dimer bis-(2-benzothiazolyl) disulfure</p>

### III.9.3. Mécanisme réactionnel proposés :

L'apparition de benzothiazol (BT) confirme que le site (C-2) carbone de cycle hétérogène est photochimiquement actif et valide l'intervention de radicaux hydroxyles formés à la surface des argiles utilisés. La production d'oxygène singlet sur la surface du sol qui a été confirmée par les travaux de Gohre et Miller [91] pendant l'irradiation en suntest, peut être proposée comme voie réactionnel qui conduit à la formation de l'acide 2-benzothiazolylsulfonique. Il paraitre d'après la présence majoritaire de l'acide 2-benzothiazolylsulfonique que l'attaque de l'atome de soufre par les radicaux hydroxyles qui conduit à l'arrachement d'un atome d'hydrogène est une voie privilégiée.

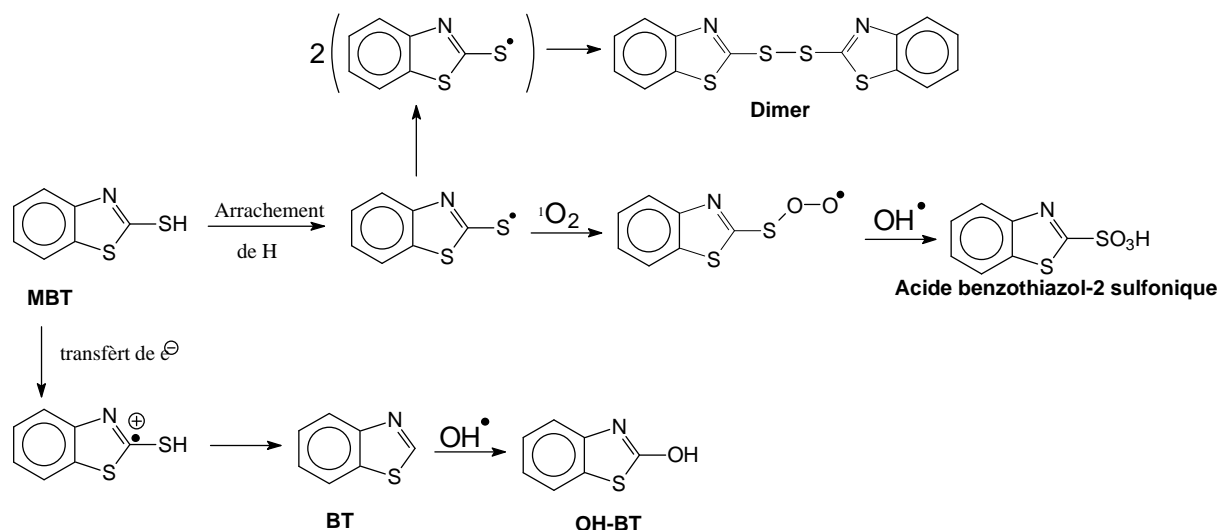


Figure III.20 : Mécanisme réactionnel proposés

#### III.4.4. Conclusion :

D'après l'ensemble des résultats, l'élimination des polluants étudié sur les argiles en phase sèche est efficace, particulièrement dans le cas de MBT pour lequel le taux de disparition (élimination) de polluant est considérable ; celle-ci est observée sur l'argile A après 100 h d'irradiation.

Les résultats d'analyse des photoproduits (détermination des cinétiques et identification) ont montrés la présence très importante d'une dégradation photoinduite en raison de la production d'espèces très oxydantes telles que les radicaux hydroxyles ou l'oxygène singulet qui permettent d'expliquer certaines voies de dégradation des polluants étudiés.

# *Chapitre IV*

## *Photodégradation de MBT et MBTU en présence de DTA*



#### IV.1. Photodégradation de MBT en présence de DTA :

Afin d'étudier la phototransformation d'un produit en solution aqueuse, il est indispensable de connaître un certain nombre de paramètres tels que la solubilité du produit dans l'eau, le pKa de la forme acide lorsqu'il s'agit d'un couple acide/base et le spectre d'absorption UV-visible des différentes formes dans l'eau. D'ailleurs le spectre d'absorption est utile pour déterminer le pKa et la solubilité quand ils ne sont pas connus. Il permet également de choisir les longueurs d'ondes d'irradiation, de détection en HPLC et de suivre l'évolution de la transformation de façon qualitative.

Dans la suite de ce paragraphe nous allons donner les principales caractéristiques spectroscopiques de 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

##### IV.1.1. Propriétés spectroscopiques du MBT :

Le 2-mercaptobenzothiazole peut exister sous trois formes différentes dans l'eau et sur le domaine pH environnemental : deux formes moléculaires tautomères (thiol-thione) et une forme anionique (S<sup>-</sup>).

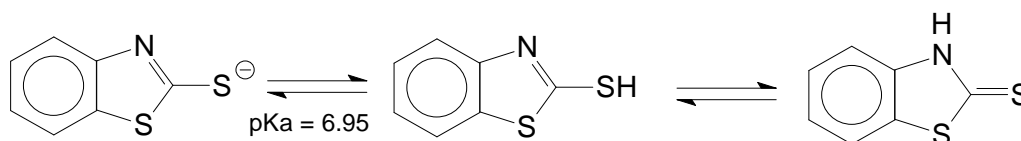


Figure IV.1 : Equilibre entre différentes formes de MBT

La prédominance de l'une ou de l'autre de ces formes dépend de la valeur du pH du milieu ( $pK_a = 6,95 \pm 0,05$ ). Les études sur l'équilibre tautomérique du MBT ont montré que la forme thione est la forme dominante [100,101].

Le spectre UV d'absorption UV-visible dans l'eau de la forme moléculaire ( $pH = 3,9$  et  $[MBT] = 10^{-4} M$ ) présente deux bandes caractéristiques l'une à 230 nm ( $\epsilon = 1300 M^{-1} cm^{-1}$ ) et l'autre à 320 nm ( $\epsilon = 26500 \pm 200 M^{-1} cm^{-1}$ ). Cette dernière est susceptible de jouer un rôle dans la phototransformation de MBT en lumière solaire naturelle ou simulée car elle donne un lieu à un faible recouvrement avec le spectre de la lumière solaire en été et en hiver. La forme anionique montre également deux bandes caractéristiques entre 200 et 400 nm. La plus intense est à 308 nm ( $\epsilon = 26500 \pm 200 M^{-1} cm^{-1}$ ) avec un effet bathochromique et hypsochromique par rapport à la forme moléculaire. La valeur du pKa de MBT montre bien

que les deux formes peuvent jouer un rôle dans sa phototransformation en milieu aquatique naturel.

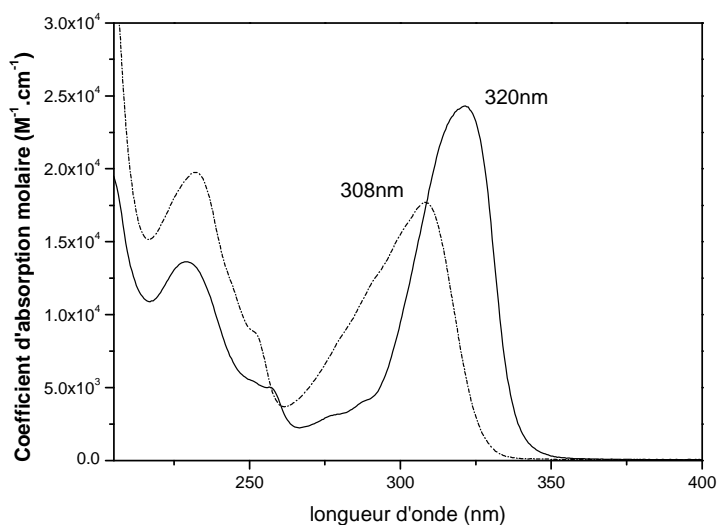


Figure IV.2 : Spectres d'absorption UV-visible de MBT ( $1 \times 10^{-4} M$ ) dans l'eau en fonction du pH (----) pH = 11,7 and (—) pH = 3,9

En règle générale, les benzothiazoles absorbent à plus courtes longueurs d'onde excepté le MBT ce qui explique clairement pourquoi lui seul subit significativement le processus de photodégradation directe (photolyse) par rapport aux autres composés benzothiazoliques.

Cependant, il a été signalé antérieurement que les formes de MBT se distinguent par leur comportement en termes de photodégradation et en termes d'espèces primaires de courte durée de vie impliquées dans le processus photochimique [24]. Il apparaît donc clairement que le pH aura un rôle important dans cette étude. Dans nos conditions expérimentales, la forme moléculaire sera majoritaire car le pH des solutions est voisin de 4,4.

### IV.1.2. Cinétique de dégradation du MBT sous irradiation :

La dégradation de MBT ( $10^{-4}$  M) a été étudiée en présence du DTA ( $2 \times 10^{-4}$  M) sous irradiation à 365 nm dans différentes conditions : solutions aérées, saturées en oxygène ou désoxygénées. Il nous a paru important de mesurer l'impact d'un tel paramètre sur la dégradation de MBTU compte-tenu de la photochimie particulière de DTA. La dégradation a été évaluée par les rendements de disparition initiale et les paramètres cinétique de disparition ( $k$  et  $t_{1/2}$ ) et les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.1) et la figure (IV.3).

Par ailleurs, il est bien connu que la spéciation et la stabilité des anions polytungstates sont très dépendantes du pH de la solution aqueuse. Il a été aussi montré que la photoréactivité de DTA est bien préservée pour des valeurs de pH entre 4,2 et 6,9. Pour des valeurs supérieures de pH, l'inhibition totale de la photoréactivité est observée. Cette disparition de réactivité est attribuable à la formation des espèces type Keggin ( $H_2W_{12}O_{46}^{-6}$ ) qui absorbent à des plus courtes longueurs d'onde (260-265 nm) [20, 30]. De ce fait, le pH de la solution a été contrôlé afin de s'assurer que l'espèce majoritaire présente en solution soit bien l'anion DTA. Dans nos conditions expérimentales le pH était centré sur 4,4, valeur optimale pour l'efficacité du photocatalyseur.

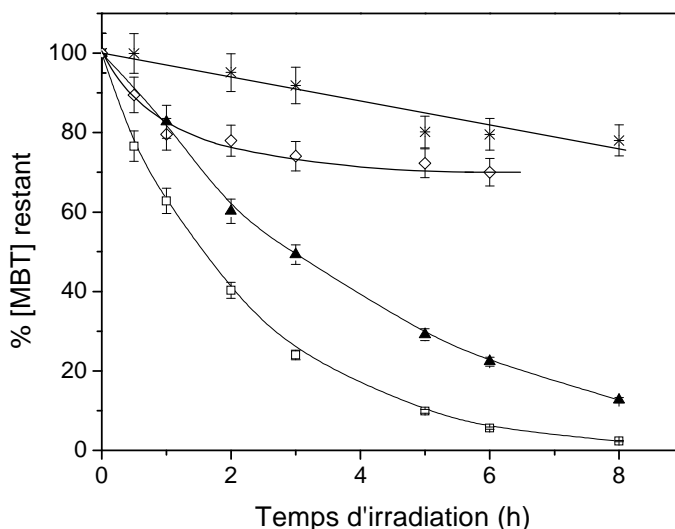


Figure IV.3 : Evolution de la concentration de MBT ( $1 \times 10^{-4}$  M) en solution aqueuse sous irradiation à 365 nm: (\*) sans  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , en présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  (0,5 g/l): (▲) solution aérée, (◇) solution désoxygénée, (□) solution saturée en oxygène.

Avant d'étudier le comportement photochimique de MBT en présence de DTA, une étude préliminaire a été réalisée sur la dégradation directe de MBT dans nos conditions expérimentales. Sur la figure (IV.3), la cinétique de disparition de MBT en absence de DTA montre que le composé de départ disparaît au cours du temps ; on peut noter qu'environ 20% de MBT ont disparu après 8 h d'irradiation. Dans nos conditions expérimentales, MBT se trouvant essentiellement sous sa forme moléculaire (99,7%), il peut absorber à 365 nm ce qui permettrait de justifier cette dégradation non négligeable ; en effet, le coefficient d'absorption molaire de MBT sous sa forme moléculaire est égal à environ  $10 \pm 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à la longueur d'onde d'irradiation. Par ailleurs, le système d'irradiation utilisé n'émettant pas exclusivement à 365 nm (97%), les autres raies du mercure non totalement filtrées (313 et 323 nm) peuvent conduire à une dégradation directe du composé même si elles sont de plus faibles énergies car MBT absorbe d'une façon importante à ces longueurs d'onde ( $\epsilon_{323 \text{ nm}} = 24000 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{313 \text{ nm}} = 21500 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

A l'issue de cette étude, la dégradation de MBT en présence de DTA a été suivie en faisant varier la concentration en oxygène. Les constantes de vitesse ainsi que les temps de demi-vie n'ont pu être déterminés qu'en conditions aéré et saturé en oxygène car les cinétiques sont dans ces cas des cinétiques de pseudo-ordre 1. Ceci s'explique par le fait que la réoxydation de  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$  est suffisamment efficace pour permettre de travailler avec une concentration de DTA quasi constante. Cette considération ne peut être prise en compte en condition désoxygéné car l'apparition d'une coloration bleue témoigne de l'inefficacité de la réoxydation. Par contre, les rendements quantiques de disparition de MBT ont pu être évalués dans toutes les conditions car on considère qu'au début de l'irradiation la concentration en DTA ne varie que faiblement.

Sur la figure (IV.3), nous pouvons noter que la disparition de MBT en milieu aéré et en présence de DTA est de l'ordre de 90% après 8 h d'irradiation. Ce premier résultat montre clairement que la présence de DTA améliore nettement la dégradation de MBT comparée à celle obtenue en photolyse directe dans les mêmes conditions. De plus, il est à noter que la vitesse initiale de dégradation est 6 fois plus rapide en présence de DTA (tableau IV.1) et que sa durée de vie est inférieure à 3 h. Ces résultats mettent en évidence le rôle catalytique majeur de DTA dans l'étape primaire de la dégradation ainsi qu'une faible implication de la photolyse directe dans l'élimination de 2-mercaptobenzothiazole dans nos conditions expérimentales.

Tableau IV.1 : Constantes de vitesse initiale, temps de demi-vie et rendements quantiques de la dégradation de MBT ( $1 \times 10^{-4} M$ ) en présence de DTA ( $2 \times 10^{-4} M$ ) sous irradiation à 365 nm dans différentes conditions expérimentales, \* sous irradiation à 313 nm [9].

Conditions	k ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$\Phi$
Photolyse directe sans DTA	0,03	23	0,02*
Milieu aéré	0,25	2,8	0,032
Milieu saturé en oxygène	0,47	1,5	0,047
Milieu désoxygéné	-	-	0,022

En effet, le rendement quantique de disparition de MBT est deux fois plus élevé que celui rapporté dans la littérature en absence de DTA [24]. Ces résultats suggèrent que DTA pourrait être utilisé de façon efficace pour l'élimination de DTA. Cependant, il semble que l'efficacité de la réaction photocatalytique avec DTA dépend fortement de plusieurs paramètres tels que la concentration en oxygène dissous.

#### IV.1.3. Effet de l'oxygène sur la dégradation de MBT :

Comme le montre la figure (IV.3), la dégradation de 2-mercaptobenzothiazole est significativement inhibée en solution désoxygénée ; la disparition maximale de MBT semble être atteinte après 3-4 h d'irradiation et correspond à 25% de dégradation. Au-delà de cet intervalle de temps, la disparition de MBT ralentit fortement. Par contre, lorsque la solution est saturée en oxygène, la dégradation totale est atteinte en 8 h d'irradiation alors qu'en condition aérée, cette dégradation correspond à 87% du composé de départ. On peut donc dire que la présence d'oxygène favorise l'effet photocatalytique des sels de decatungstate comme cela est schématiquement représenté sur la figure (IV.4).

En absence d'oxygène, l'inhibition de la dégradation pourrait être expliquée par la limitation de la réoxydation de la forme réduite du photocatalyseur  $W_{10}O_{32}^{5-}$ , et ainsi l'interruption du cycle photocatalytique (figure IV.4). Après un certain temps (environ 5 h), la dégradation du MBT atteint une valeur plateau mais inférieure à celle mesurée dans un milieu oxygéné.

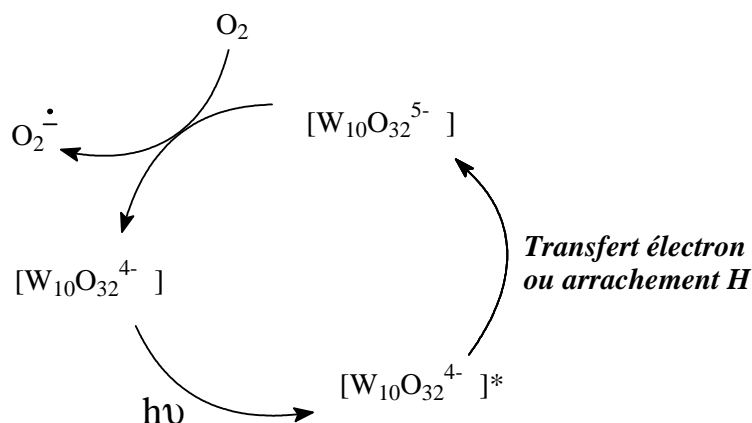


Figure IV.4 : Cycle photocatalytique de DTA

Il est bien connu qu'un tel comportement aura lieu par accumulation des espèces réduites  $W_{10}O_{32}^{5-}$  dans la solution conduisant à la rupture du cycle catalytique et justifiant l'apparition de la coloration bleue durant l'irradiation anaérobie du mélange réactionnel. La disponibilité de DTA lors des premières minutes de la réaction pourrait expliquer la dégradation initiale relativement rapide avant qu'un plateau ne soit atteint après la consommation totale de DTA initial et de l'oxygène résiduel. Cette valeur plateau correspond assez singulièrement à la concentration restante observée lors de la photolyse directe.

De toute évidence, la saturation en oxygène favorise la réoxydation de  $W_{10}O_{32}^{5-}$  et par conséquent renforce la dégradation photocatalytique. Le temps de demi-vie est divisé par 2 alors que la constante de vitesse initiale est multipliée par un facteur 2 pour des concentrations élevées en oxygène (tableau IV.1). La valeur trouvée pour le rendement quantique en milieu suroxygéné vient renforcer ce point de vue.

#### IV.1.4. Cinétiques et identification des photoproduits de MBT :

Des solutions de mélange MBT/DTA ont été analysées par CLHP tout au long d'irradiation dans le but de détecter les produits de dégradation, d'établir leurs cinétiques de formation et de procéder à leur identification par la suite. L'étude a été réalisée dans les trois conditions expérimentales citées précédemment (en milieu aéré, désoxygéné ou saturé en oxygène).

Les photoproduits majoritaires ont été identifiés par analyse en LC-ESI-MS en mode positif et négatif après irradiation pendant un temps adéquat. Les produits de dégradation sont donnés dans le tableau (IV.3).

#### IV.1.4.1 Identification des photoproduits de MBT :

Des solutions aérées de MBT/DTA irradiées 2 et 4 h correspondant respectivement à un taux de conversion de 40 et 60% ont été analysées par LC-ES-MS en mode positif et négatif. Les photoproduits obtenus sont supposés issus essentiellement de la dégradation du MBT en présence de DTA. Ce processus photocatalytique prédomine de loin le processus de photolyse directe (seulement 10% de conversion après 4 h) : la compétition en termes d'absorbance à 365 nm entre MBT et DTA est en faveur de ce dernier ( $\epsilon_{DTA} = 1800 \pm 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{MBT} = 10 \pm 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{DTA} \approx 180 \times \epsilon_{MBT}$ ).

Quelques résultats de calcul obtenus par la méthode B3LYP/6-21G dans le logiciel Gaussian 4.1 sont regroupés dans le tableau (IV.2). Il est à remarquer que la présence du groupement OH sur le cycle aromatique déplace en règle générale le maximum d'absorption dans la région UV et augmente la polarité par rapport à la molécule mère.

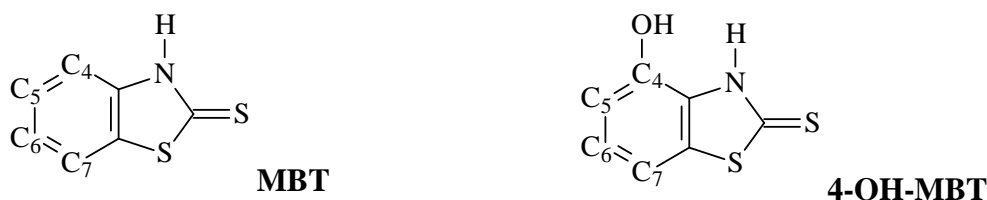


Figure IV.5 : Structure de MBT et 4-OH-MBT

Un effet bathochrome est observé pour MBT hydroxylé attribué à la diminution de l'énergie de l'état excité  $\pi^*$  due vraisemblablement à l'augmentation de la délocalisation favorisée par l'existence d'un doublet d'électrons sur l'atome d'oxygène. Cet effet est nettement remarquable pour 5-OH-MBT et 6-OH-MBT.

Tableau IV.2: Maximum d'absorption et moment dipolaire calculés avec la méthode B3LYP/6-21G du logiciel Gaussian 4.1 pour MBT et MBT hydroxylés.

Nom	MBT	4-OH	5-OH	6-OH	7-OH
$\lambda_{\max}$ (nm)	299,3	297	310,9	305,2	298,5
$\mu$ (D)	5,11	6,57	5,79	6,20	6,47

Cependant, les deux isomères 4 et 7-OH-MBT montrent pratiquement le même maximum absorption, relativement proche de celui de MBT. Ceci est probablement dû à la possibilité qu'ont ces composés à former une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement hydroxyle et l'atome de soufre ou entre l'amine et le groupement hydroxyle.

De plus, la présence du groupement OH sur le cycle aromatique contribue à l'augmentation de la polarité par rapport à la molécule mère. L'accroissement du moment dipolaire (d'au moins 0,6 D) après l'hydroxylation du cycle indique clairement que l'ordre d'éluion pourrait être contrôlé par le niveau de l'hydroxylation. En outre, si l'on considère le MBT monohydroxylé, il apparaît que le moment dipolaire croit dans l'ordre suivant 5-OH < 6-OH < 7-OH < 4-OH. Néanmoins, il est intéressant de noter que le 4-OH et 7-OH-MBT présentent des polarités calculées quasi similaires.

Durant la dégradation de MBT en présence de DTA, six produits ont pu être clairement détectés et identifiés (figure IV.6).

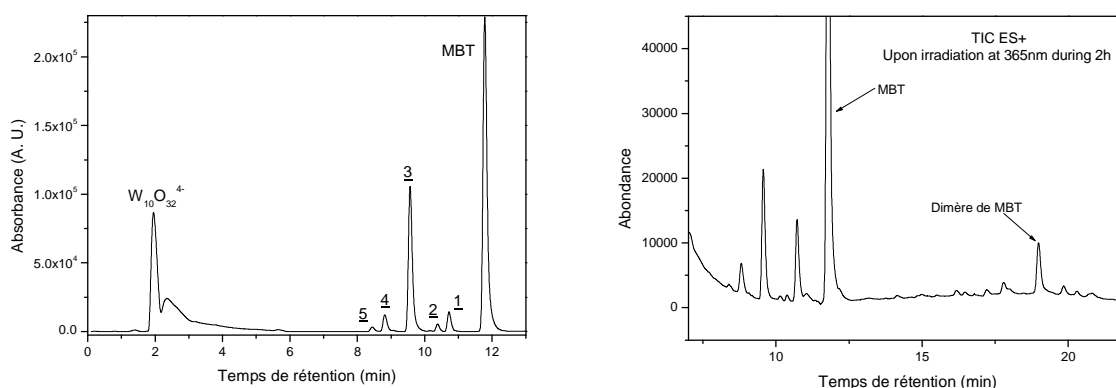


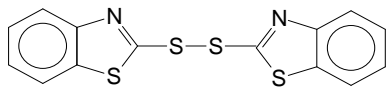
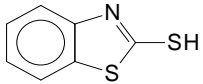
Figure IV.6 : Chromatogrammes d'une solution aqueuse de MBT/DTA irradiée 2 h à 365 nm en condition aérée,  $\lambda_{det} = 340$  nm,  $[MBT] = 10^{-4}$  M,  $[W_{10}O_{32}^{4-}] = 0,5$  g/l, conditions d'analyses LC-MS-DAD.

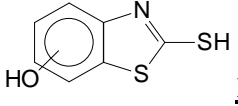
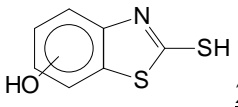
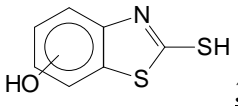
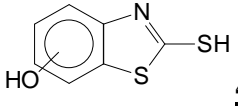
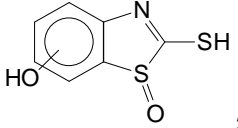


Parmi eux, quatre isomères hydroxylés de MBT (**1**, **2**, **3** et **4**) ont été mis en évidence (tableau IV.3). Ces composés correspondent évidemment aux différents isomères attendus pour OH-MBT. La caractérisation des dérivés hydroxylés de MBT est basée sur l'analyse par LC-MS en mode négatif et positif, avec des ratio  $m/z$  respectivement égaux à 182 et 184 correspondant à l'anion moléculaire ( $[M - H]^-$ ) et au cation ( $[M + H]^+$ ). En outre, les dérivés hydroxylés de MBT ont déjà été observés dans la biodégradation de MBT en présence de *R. rhodochrous* par Haroune et al [43]. Les résultats obtenus pour l'identification de ces composés confirment bien nos hypothèses. Une corrélation entre les temps de rétention calculés et expérimentaux nous a permis d'attribuer les photoproduits **1**, **2**, **3** et **4** respectivement à 5-OH, 6-OH, 7-OH et 4-OH-MBT.

Un composé oxydé supplémentaire (**5**) a été observé avec un temps de rétention inférieur et des rapports  $m/z$  égaux à 200 et à 198 respectivement en modes positif et négatif. Le composé **5** a été considéré comme un dérivé sulfoxyde de OH-MBT. L'hypothèse d'une telle structure a été faite en se basant sur le temps de rétention et la forme de son spectre UV (avec un maximum situé à 336 nm) qui impliquent une augmentation de la polarité et une monohydroxylation du cycle aromatique. La présence d'un atome d'oxygène sur le cycle thiazolique a été envisagée car la possibilité d'avoir deux groupements OH sur le cycle aromatique a été rejetée. En fait, il a été démontré que les composés à deux groupements OH sur le noyau aromatique pourraient rapidement conduire à un dérivé d'ouverture du cycle qui n'est pas détecté dans nos conditions expérimentales [44].

Tableau IV.3: Structures proposées pour les photoproduits de MBT analysés par LC-ESI-MS.

$t_{ret}$ (min)	M (g/mol)	$m/z$ (%) en mode positif	$m/z$ (Abondance %) en mode négatif	Structure propose
19,1	332	333 (100): $[M+H]^+$		 Dimère (Forme disulfide)
11,8	167	168 (100): $[M+H]^+$	166 (100): $[M-H]^-$ 134 (10): $166-32 [-S]^-$	 MBT

10,8	183	184 (100): [M+H] <sup>+</sup>	182 (100): [M-H] <sup>-</sup>	 <b><u>1</u></b>
10,4	183	184 (100): [M+H] <sup>+</sup>	182 (100): [M-H] <sup>-</sup>	 <b><u>2</u></b>
9,9	183	184 (100): [M+H] <sup>+</sup>	182 (100): [M-H] <sup>-</sup>	 <b><u>3</u></b>
9,6	183	184 (100): [M+H] <sup>+</sup>	182 (100): [M-H] <sup>-</sup>	 <b><u>4</u></b>
8,9	199	200 (100): [M+H] <sup>+</sup>	198 (100): [M-H] <sup>-</sup>	 <b><u>5</u></b>

Un autre produit, avec un temps de rétention plus élevé (19,1 min) que celui du produit de départ avec un ratio  $m/z$  égal à 333 en mode positif, a été attribué à un dimère de MBT. La faible polarité du produit est en accord avec un temps de rétention élevé et égale à 19,1 min (par élution en mode isocratique avec 95% de MeOH) et la détection exclusive de ce produit en mode positif confirment bien cette attribution.

#### IV.1.4.2 Cinétiques de formation de photoproduits de MBT :

L'apparition et la cinétique des photoproduits reflètent clairement l'impact de conditions expérimentales et l'implication majeure de la dégradation photoinduite.

En milieu oxygéné, cinq produits principaux sont détectés lors de l'irradiation de MBT à 365 nm et ils ont été attribués aux quatre produits hydroxylé de MBT (**1**, **2**, **3**, et **4**) et au produit **5** à partir de leur temps de rétention et de leur spectre UV. Toutes les cinétiques sont représentées sur la figure (IV.7).

Seules trois cinétiques de OH-MBT isomères ont été établies en raison de la polarité quasi similaire de 7 et 4-OH-MBT qui n'a pas permis les séparer convenablement par CLHP. Il est à noter que l'hydroxylation de MBT a lieu dès le début de l'irradiation. La formation des

isomères OH-MBT est suivie de leur disparition après différents temps d'irradiation suivant l'isomère OH-MBT considéré. 5-OH-MBT est dégradé après 1 h sous irradiation et la dégradation des autres isomères se produit plus tard (2 ou 3 h). L'apparition du produit 5 après 1 h d'irradiation implique que c'est un produit secondaire et qu'il est probablement formé à partir de l'oxydation des isomères OH-MBT.

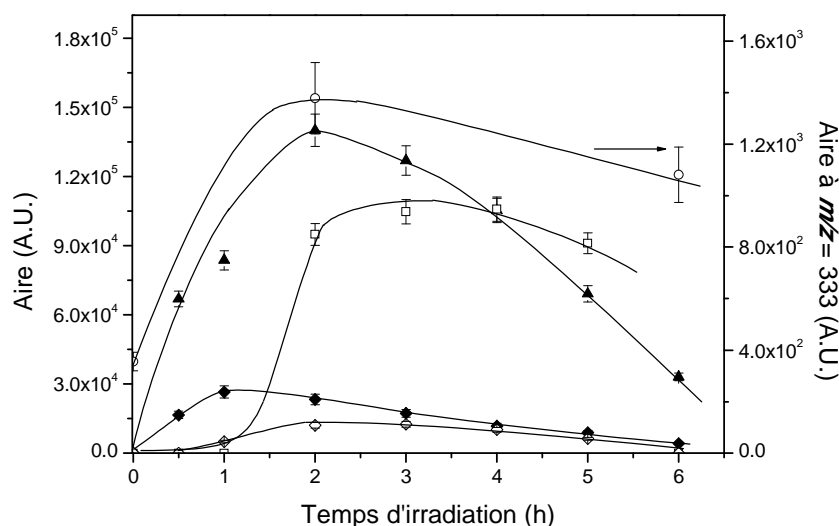


Figure IV.7 : Cinétique des photoproduits de MBT ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) en présence du DTA (0,5 g/l) et sous irradiation à 365 nm: ( $\blacktriangle$ ) 7 et 4-OH-MBT, ( $\bullet$ ) 5-OH-MBT, ( $\diamond$ ) 6-OH-MBT, ( $\square$ ) produit 5 en milieu oxygéné et avec les conditions d'analyse en LC-DAD, et ( $\circ$ ) dimère de MBT en milieu aéré et dans les conditions d'analyse en LC-MS.

Dans les solutions aérées, les mêmes cinétiques ont été observées pour les isomères hydroxylés de MBT mais sur une échelle de temps plus étendue. Leur disparition s'est produite deux fois plus tard que dans des conditions de saturation en oxygène. Ceci peut être expliqué par la réoxydation continue de la forme réduite de DTA en milieu saturé en oxygène qui permet une oxydation plus efficace de MBT et de ses photoproduits primaires. Par voie de conséquence, la formation du produit 5 est négligeable dans des conditions aérées. Les résultats obtenus par analyse LC-MS ont montré que la forme disulfure semble être présente dans la première étape de l'irradiation et disparaît pour des temps plus longs dans des conditions aérées figure (IV.7).

Dans des conditions de désoxygénation, le produit 5 n'a pas été détecté et l'apparition des isomères OH-MBT a eu lieu sur des plus longs temps. Après 6 h sous irradiation, leurs concentrations sont toujours en augmentation probablement à cause de l'oxygène dissous

résiduel. Aucun autre photoproduit n'a été observé durant le temps d'irradiation ce qui implique que la dégradation directe est effectivement négligeable.

#### IV.1.4.3. Mécanismes de la photodégradation de MBT en présence du DTA

D'après les photoproduits de MBT identifiés, la cinétique et le rôle d'oxygène, un mécanisme réactionnel a pu être proposé (figure .IV.8).

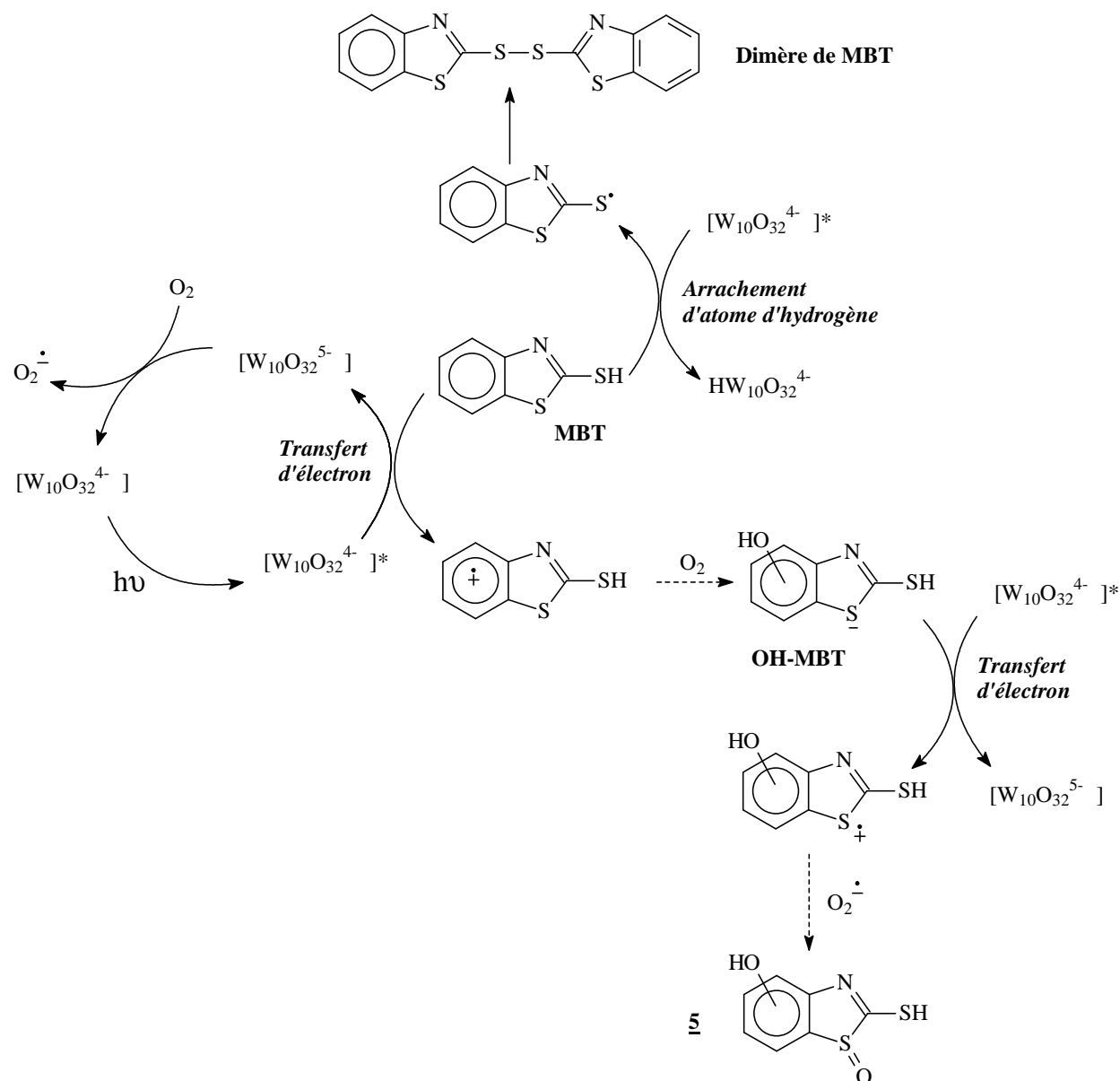


Figure IV.8: Mécanisme de dégradation de MBT en présence de DTA sous irradiation à 365 nm.

Le mécanisme décrit dans la figure IV.8 présente, dans une première étape, deux processus concomitants. Le premier processus, concerne un transfert d'électron avec l'état excité ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ )\* qui conduit à la formation d'un radical cation de MBT localisé sur le cycle aromatique et le second, implique l'arrachement d'un atome H par l'état excité ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ )\* conduisant à un autre radical de MBT situé sur l'atome de soufre du thiol ( $-S^{\bullet}$ ).

Dans une deuxième étape, la formation des isomères OH-MBT peut être attribuée à une succession de réactions du radical cation de MBT avec l'oxygène présent dans la solution.

La formation des OH-MBT a été déjà mise en évidence dans différentes études antérieures [44, 55, 58]. Simultanément, la formation du dimère de MBT pourrait provenir de la recombinaison de deux radicaux thiobenzothiazolyde de MBT. Ce résultat est en accord avec des études antérieures réalisées sur l'oxydation du mercaptothiazole, en présence de peroxyde d'hydrogène et sur la photolyse directe du MBT dans des solutions organiques [101, 102].

Dans une troisième étape, des réactions similaires ont été envisagées. Un processus de transfert d'électrons impliquant l'état excité de DTA et un doublet d'électrons de l'atome de soufre du cycle thiazolique a lieu et un radical cation ( $S^{+\bullet}$ ) est ainsi formé. Une autre réaction avec l'ion superoxyde ou l'ion hydroxyde en solution aqueuse donne alors le dérivé sulfoxyde (produit **5**) comme cela est décrit dans la littérature [101]. Dans nos conditions, la réaction avec l'ion superoxyde pourrait être favorisée en raison de sa formation grâce à la réaction de réoxydation de la forme réduite de DTA et l'oxygène dissous.

#### **IV.1.4.4 Etude de la minéralisation de MBT :**

La minéralisation de MBT a été déterminée par la mesure du Carbone Organique Total (COT) et la quantification d'ions inorganiques formés au cours de l'irradiation de solutions aérées à 365 nm. Ces expériences ont été réalisées afin de mettre en évidence l'efficacité du photocatalyseur et son application potentielle dans l'élimination de ce dérivé benzothiazole reconnu comme biologiquement récalcitrant. La minéralisation et la cinétique de dégradation sont représentées sur la figure suivante :

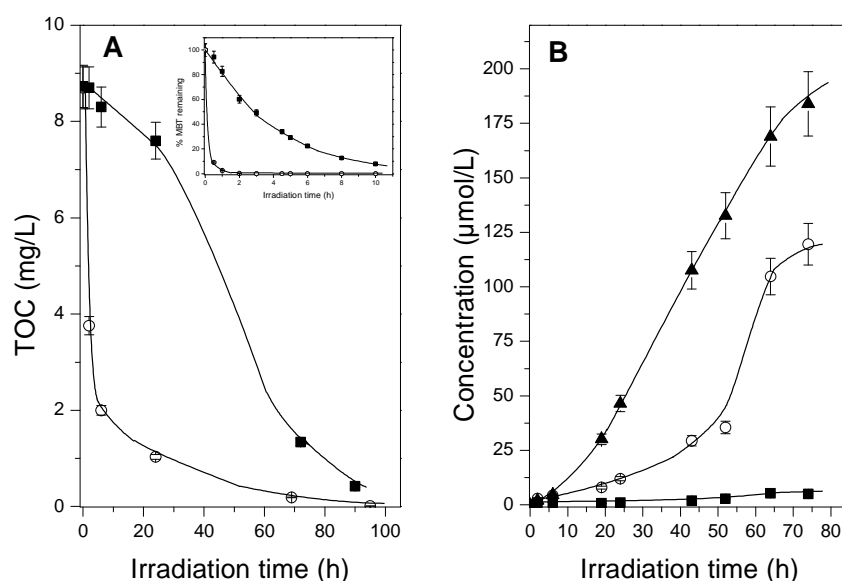


Figure IV.9 : (A) Evolution du TOC et de la dégradation de MBT (en insertion) en présence de DTA (■) et en présence du  $\text{TiO}_2$  (○); (B) Formation des ions inorganiques durant l'irradiation de MBT en présence de DTA: sulfate (▲), nitrate (■) et ions ammonium (○)  $[\text{MBT}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{DTA}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 0.2 \text{ g/L}$ ; en conditions aérées,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

Comme le montre la figure IV.9A, la dégradation d'un polluant organique n'est pas synonyme de sa minéralisation. En effet, la dégradation des composés organiques se déroule sur une échelle de temps plus courte que la minéralisation. La disparition totale de MBT est effective après 20 h d'irradiation alors que sa minéralisation totale n'est observée qu'après 100 h sous irradiation. Ce résultat indique que la minéralisation débute par l'élimination des photoproduits de MBT et la présence d'une courte période de latence lors de la formation des espèces inorganiques ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ) confirme cette hypothèse (figure IV.9B). La corrélation entre la diminution de la concentration en carbone organique dissous et la formation d'ions inorganiques est prouvée par les cinétiques correspondantes. Après 90 h d'irradiation, la minéralisation de MBT est quasi totale (92% de disparition) et la concentration des ions sulfate est égale à  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , soit 95% du soufre présent initialement dans la solution. Cette valeur est très proche de celle attendue soit de  $1,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Pour le même temps d'irradiation, la concentration en ions ammonium atteint une valeur d'environ  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  comparable à la valeur attendue ( $0,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ); les ions nitrates ont été détectés dans des concentrations très faibles (de valeur maximale égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ). Tous les résultats prouvent parfaitement la minéralisation totale de MBT en présence de DTA.

Par ailleurs, par comparaison aux résultats obtenus par Haroune et al. [43] lors de la biodégradation de MBT en présence des bactéries *Rhodococcus rhodochrous*, la présence de DTA améliore très significativement l'élimination de MBT. En effet, Haroune et al avaient mis en évidence que seulement 30% de MBT est minéralisée après 128 h d'incubation, soit une efficacité quatre fois moins importante que celle observée avec DTA. Des études plus récentes réalisées avec du dioxyde de titane dopé utilisé comme photocatalyseur ont mis en évidence la minéralisation d'environ 50% de MBT en moins de 80 min. Afin de comparer l'efficacité de DTA et  $\text{TiO}_2$  dans les mêmes conditions, nous avons également réalisé quelques expériences de dégradation et de minéralisation avec du dioxyde de titane Degussa P25, un photocatalyseur, à une concentration égale à 0,2 g/L. Les résultats présentés sur la figure II.9A montrent que la dégradation de MBT en présence de dioxyde de titane est cinq fois plus efficace qu'avec DTA (insertion de la figure. 9A) et que la minéralisation est atteinte en moins de 70 h, soit avec une efficacité environ deux fois plus importante que celle de DTA.

Néanmoins, nous pouvons conclure que DTA est un bon candidat pour l'élimination induite de 2-mercaptobenzothiazole dans les solutions aqueuses homogènes.

#### **IV.I.5. Conclusion:**

Tout au long de cette étude, nous avons démontré que les sels de decatungstate ont prouvé leur efficacité dans la dégradation de 2-mercaptobenzothiazole en milieu aqueux homogène sous irradiation UV. En fait, la disparition de MBT, les cinétiques COT, les constantes de vitesse et aussi les rendements quantiques illustrent clairement la dégradation importante de MBT et l'élimination totale possible de MBT par rapport à la photolyse directe et/ou la biodégradation.

L'ensemble du processus s'est avéré dépendant de la concentration en oxygène en raison de l'étape limitante de réoxydation de  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ . La dégradation de 2-mercaptobenzothiazole a lieu par un processus de transfert d'électrons et d'arrachement d'un atome H par l'espèce très oxydante  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-*}$ . Les photoproduits principaux formés dans l'étape primaire de la dégradation sont les dérivés monohydroxylés, le dérivé sulfoxyde et le dimère de MBT. Les calculs par le logiciel Gauss 4.01 nous ont permis de confirmer l'identification des photoproduits MBT compte tenu de leur moment dipolaire et de leur spectre d'absorption UV-visible. La minéralisation totale de MBT a été atteinte en présence de

DTA attestant la possibilité de ses applications potentielles pour l'élimination de différents polluants organiques et en particulier des dérivés benzothiazoliques.



## IV.2. Photodégradation de MBTU en présence de DTA :

Afin d'étudier la phototransformation de MBTU en solution aqueuse, nous sommes tout d'abord intéressés à ses propriétés spectroscopiques afin de déterminer les meilleurs paramètres de travail de la même façon que pour MBT.

### IV.2.1 Propriétés spectroscopiques de MBTU :

Sur le spectre d'absorption UV-Visible de MBTU (figure.IV.1), une large bande apparaît dans la région UV avec une absorbance maximale à 268 nm ( $\epsilon = 16300 \pm 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); cette bande est attribuée à la transition  $\pi - \pi^*$  de l'hétérocycle aromatique. Par ailleurs, le spectre UV de MBTU présente un épaulement à 280 nm et une bande étroite en forme de doigt à 295 nm ( $\epsilon = 8800 \pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) attribuable à la transition  $n-\pi^*$ .

Le spectre d'absorption UV de MBTU montre également un chevauchement mineur avec le spectre d'émission solaire. Il peut être signalé que le substrat se photolyse difficilement voire présente une certaine photostabilité à la lumière solaire naturelle ou simulée en laboratoire. Cette stabilité a été observée pour des pH compris entre 2 et 10 lorsque MBTU se trouve sous sa forme moléculaire.

Aucun déplacement des bandes d'absorption n'est observé lors de variation de solvant (eau, méthanol). Le suivi de la stabilité thermique (obscurité et à température ambiante) de solutions de MBTU a montré qu'aucune dégradation n'était observable.

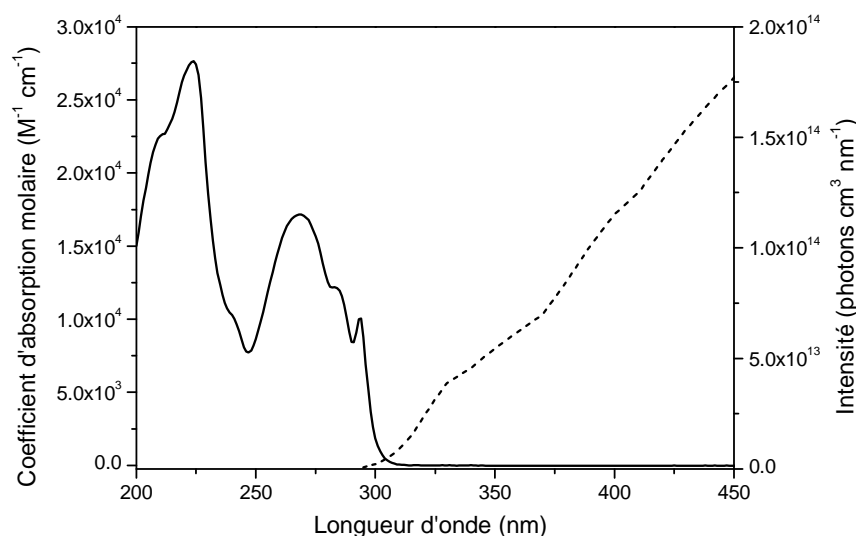


Figure IV.10 : Spectre d'absorption du MBTU (—) dans l'eau et flux d'émission solaire en été (---).

#### IV.2.2. Cinétique de dégradation de MBTU en présence de l'anion decatungstate

La dégradation d'une solution de MBTU ( $10^{-4}$  M) a été tout d'abord irradiée à 365 nm en absence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  pour évaluer la part de la photolyse directe dans le processus photochimique. Cette contribution de la transformation directe doit être prise en compte lors de la détermination de l'efficacité photocatalytique de DTA.

La dégradation de MBTU ( $10^{-4}$  M) a également été étudiée en présence de  $W_{10}O_{32}^{4-}$  (0,5 g/l) sous irradiation à 365 nm dans diverses conditions de concentration en oxygène: en solutions aérées, désoxygénées et saturées en oxygène. Le pH mesuré des solutions MBTU-DTA a été d'environ 4,2. Cette valeur du pH indique que l'espèce POM type Keggin ( $H_2W_{12}O_{46}^{6-}$ ) est négligeable et que l'espèce principalement présente en solution est l'anion  $W_{10}O_{32}^{4-}$  [64].

En outre, l'élimination directe de MBTU a été évaluée dans des conditions aérées et les cinétiques obtenues (figure. IV.11) nous ont permis de confirmer que ce processus est presque négligeable rapport à la dégradation induite par les ions decatungstate.

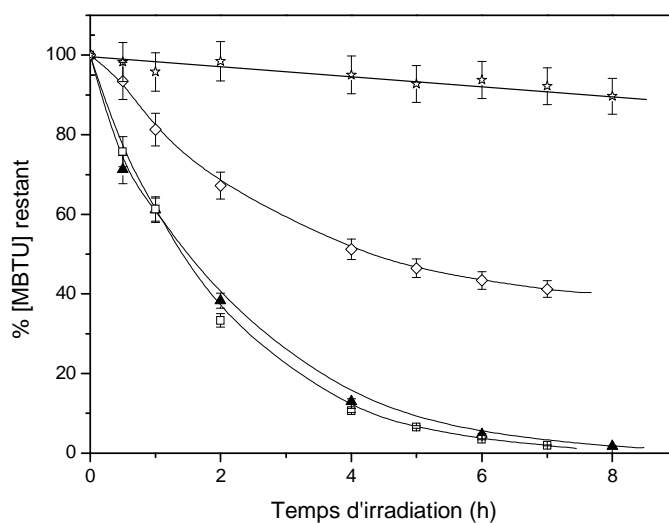


Figure IV.11. Evolution de la concentration en MBTU ( $10^{-4}$  M) dans l'eau sous irradiation à 365 nm: \* sans  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , en solution aérée, en présence des ions  $W_{10}O_{32}^{4-}$  (0,5 g/l): ▲ en solution aérée, ◇ en solution désoxygénée, □ en solution saturée en oxygène

Tout au long de ce travail, la dégradation de MBTU a été évaluée par la détermination des constantes de vitesse initiale, des temps de demi-vie et les rendements quantiques. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4.

Les constantes de vitesse de la disparition de MBTU ont été déterminées en solutions aérées et saturées en oxygène, car dans ces conditions les cinétiques peuvent être considérées comme étant du pseudo premier ordre si l'on suppose que la concentration en oxygène et en  $W_{10}O_{32}^{4-*}$  sont constantes.

Dans les conditions aérées, la disparition de MBTU a été presque totale après 8 h d'irradiation. Ceci démontre bien que le procédé de photocatalyse augmente la dégradation du MBTU d'un facteur de 10 par rapport à la photolyse directe (figure. IV.11). En outre, il est intéressant de noter que la constante de vitesse initiale de dégradation est 40 fois plus rapide pour MBTU en présence de DTA et dans les solutions aérées par rapport à la valeur obtenue en photolyse directe (tableau. IV.4).

*Tableau IV.4 : Constantes de vitesse initiale, temps de demi-vie et rendements quantiques de dégradation de MBTU ( $10^{-4} M$ ) en présence de DTA (0,5 g/l) sous irradiation à 365 nm.*

Conditions	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	Φ <sub>MBTU</sub>
Photolyse directe	0.011	53	-
Solution aérée	0.50	1.4	0.025
Solution saturée en oxygène	0.54	1.3	0.03
Solution désoxygénée	-	-	0.006

Les résultats précédents mettent en évidence le rôle important et principal du photocatalyseur dans la dégradation malgré une participation mineure de la photolyse directe dans l'élimination de MBTU dans nos conditions expérimentales. La diminution importante du temps de demi-vie témoigne clairement de l'influence de DTA sur l'élimination de MBTU. En effet, le temps de demi-vie de MBTU est 38 fois plus court en conditions aérées lors de l'ajout de DTA. Néanmoins, l'efficacité de la photoréactivité de DTA met en évidence une forte dépendance du processus avec la concentration en oxygène.

#### **IV.2.3. Effet de l'oxygène sur la dégradation de MBTU :**

Comme le montre la figure IV.11, la dégradation de MBTU est significativement inhibée dans des conditions désoxygénées (environ 50% d'inhibition) alors que dans une solution saturée en oxygène et aérée, des résultats identiques ont été obtenus.

En l'absence d'oxygène, l'inhibition de la dégradation pourrait être expliquée par la réoxydation restreinte du photocatalyseur réduit. Ce comportement bien connu peut se produire par accumulation de l'espèce réduite  $W_{10}O_{32}^{5-}$  dans la solution sous irradiation UV conduisant ainsi à la rupture du cycle photocatalytique avec l'apparition d'une coloration bleue. Néanmoins, la disponibilité des ions decatungstate initialement présents et la présence d'oxygène résiduel dans la solution peuvent expliquer la rapide dégradation initiale de MBTU jusqu'à l'obtention d'un plateau après 50% de conversion. Cette valeur limite est obtenue après la consommation totale de DTA initial et de l'oxygène résiduel. Pour des temps d'irradiation prolongés, la cinétique de disparition de MBTU est similaire à celle constatée lors de la photolyse directe.

Concernant la dégradation dans des solutions saturées en oxygène, le résultat suggère bien que la concentration en oxygène dans une solution aérée est probable suffisante pour permettre la réoxydation totale de l'anion  $W_{10}O_{32}^{5-}$ . En effet, on constate clairement que les temps de demi-vie, les constantes de vitesse et les rendements quantiques sont pratiquement identiques dans ces deux conditions. L'effet de l'oxygène est souligné par l'augmentation considérable des rendements quantiques en fonction de la concentration en oxygène selon l'ordre décroissant: désoxygéné < aéré ≤ saturé d'oxygène. Ceci met en valeur le rôle indispensable joué par l'oxygène dans le processus de réoxydation de l'anion réduit du decatungstate  $W_{10}O_{32}^{5-}$  ainsi que sa forte implication dans la réaction photocatalytique dans les premières étapes de la dégradation.

#### **IV.2.4. Cinétiques et identification des photoproduits de MBTU**

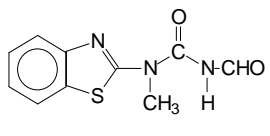
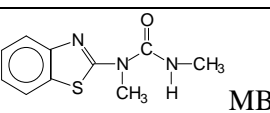
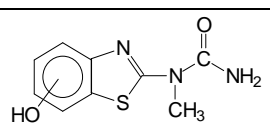
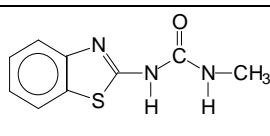
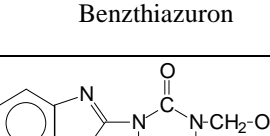
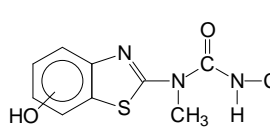
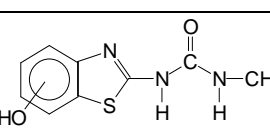
##### **IV.2.4.1. Identification des produits de dégradation de MBTU en présence de DTA:**

Des solutions de MBTU (0,1 mM) en présence de decatungstate ont été analysées par CLHP tout au long de la période d'irradiation afin de détecter les produits de dégradation et de procéder à leur identification ultérieure. Les photoproduits principaux ont été identifiés par LC-ESI-MS en mode positif après des temps d'irradiation adéquats. Les produits de dégradation sont rassemblés dans le tableau (IV.5).

Des solutions aérées MBTU-decatungstate, ont été irradiées pendant 2 et 4 h à 365 nm. Le taux de conversion était d'environ 60 et 85% respectivement. L'analyse a été accomplie par LC-MS en mode positif. Compte tenu du fait que la photolyse directe est très négligeable (3% après 4 h) et que l'absorbance est en faveur de DTA ( $\epsilon_{DTA} = 1800 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{MBTU} = 0 \pm 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), les photoproduits sont issus de toute évidence de la dégradation

photoinduite par  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . Sur la base des résultats obtenus en LC-ESI-MS, de nombreux photoproduits ont été détectés et neuf d'entre eux ont été clairement identifiés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Structures proposées pour les photoproduits de MBTU analysés par LC-MS.

Temps de rétention (min)	Poids moléculaire ( $g\ mol^{-1}$ )	Ion $m/z$ observé (Abondance) %	$\lambda_{max}$ absorbance (nm)	Structure proposée
12.8	235	258 (25): $[M+Na]^+$ 236 (100): $[M+H]^+$ 165 (100): 236 - 71 (- CONHCHO)	277; 298	 (1)
12.3	221	222 (100): $[M+H]^+$ 165 (80): 222 - 57 (- CONHCH <sub>3</sub> )	268; 295	 MBTU
11.6	223	224 (70): $[M+H]^+$ 181 (100): 224 - 43 (- CONH <sub>2</sub> )	250, 284	 (2)
10.9	207	230 (10): $[M+Na]^+$ 208 (100): $[M+H]^+$ 151 (50): 208 - 57 (- CONHCH <sub>3</sub> )	268; 295	 (3) Benzthiazuron
10.8	237	238 (8): $[M+H]^+$ 220 (100): 238 - 18 (- H <sub>2</sub> O)	268; 294	 (4)
11	237	238 (100): $[M+H]^+$ 181(40): 238 - 57 (- CONHCH <sub>3</sub> )	278 épaule 305	 (5, 6, 7)
10.3			227; 284	
10.1			269; 303	
9.8			227; 278	
8.7	223	224 (100): $[M+H]^+$ 167 (50): 224 - 57 (- CONHCH <sub>3</sub> )	242; 274	 (9)

Le photoproduit (1) avec un temps de rétention de 12,8 min devait être attribué à une forme oxydée du MBTU car les rapports  $m/z = 236$  et  $258$  respectivement pour les ions

moléculaires  $[M + H]^+$  et  $[M + Na]^+$  sont plus élevés que ceux observés pour le produit de départ. Le fragment spécifique obtenu avec un rapport  $m/z = 165$  correspondant à la perte de la partie CONHCHO indique la présence d'une fonction aldéhyde sur la chaîne urée (plus exactement porté par l'azote N' en bout de la chaîne urée) et confirme que la partie aromatique reste inchangée.

Un autre produit de dégradation, le produit (2), avec un rapport  $m/z$  égal à 224 et 181 respectivement pour les ions  $[M + H]^+$  et  $[M-CONH_2]^+$ , a été identifié comme étant une forme hydroxylée de la déméthylation de MBTU. En effet, l'ion fragment  $m/z = 181$  confirme la désalkylation en bout de la chaîne l'urée et l'augmentation de masse obtenue après cette fragmentation par rapport à celle observée pour les produits (1) ( $m/z = 165$ ) suggère la présence d'un groupement OH sur le cycle aromatique.

La présence du produit de MBTU déméthylé (3) a été proposé en regard des rapports  $m/z = 208$  et 230 respectivement des ions  $[M + H]^+$  et  $[M + Na]^+$  à 10,9 min. L'hypothèse de la formation de benzthiazuron a été confirmée par le fragment obtenu à  $m/z = 151$ , qui correspond à la perte du groupement  $CONCH_3$ . Ceci implique qu'il n'y a pas eu de modifications autour de l'azote N' de la chaîne urée. Par ailleurs, la similitude entre les spectres UV-Visible de benzthiazuron et de MBTU corrobore que la partie aromatique de MBTU n'a pas été modifiée.

Quatre isomères OH-MBTU (5, 6, 7 et 8) ont été affectés aux pics avec des temps de rétention respectivement égaux à 11, 10,3, 10,1 et 9,8 min et un rapport  $m/z = 238$  en mode positif qui correspond à  $[M + H]^+$ . L'ion fragment  $m/z = 181$  a été attribuée à la perte de la chaîne amide qui a été observée pour tous les isomères OH-MBTU. Par ailleurs, le maximum d'absorption à 300 nm et le temps de rétention inférieur à 11 min confirment l'hypothèse d'un composé avec une basse énergie de l'état excité  $\pi^*$  et une polarité plus grande par rapport au MBTU. En fait, la présence d'un groupement OH sur le cycle aromatique pourrait induire une augmentation de la délocalisation électronique. Par ailleurs, en s'appuyant sur le spectre UV-visible (forme et maximum) du produit (8), ce dernier a été clairement identifié comme étant l'isomère hydroxylé 6-OH-MBTU avec un temps de rétention égal à 9,8 min.

Un autre produit (4) présentant un rapport  $m/z$  comparable à celui de OH-MBTU égal à 238 (avec une intensité très faible : 8% et des fragmentations différentes) a été identifié à 10,8 min; l'hypothèse d'un isomère OH-MBTU a été rejetée en raison de la présence d'un fragment principal  $m/z = 220$  et de l'absence du fragment correspondant à la perte de la

chaîne amide  $m/z = 181$ . Par conséquent, une modification sur la chaîne urée a été envisagée. L'ion fragment à 220 est attribué à la perte d'une molécule d'eau. Une hydroxylation du groupement méthyle terminal sur la chaîne urée a donc été proposée.

À 8,7 min, la proposition de la structure du produit (9) s'est basée sur le pic  $m/z$  égal à 167 qui correspond à la perte de la chaîne amide par rapport au fragment à  $m/z = 224$ . Aucun de ces fragments n'est issu d'une déshydratation, ce qui implique qu'aucun groupement OH n'est présent sur la chaîne urée de MBTU. Le pic  $m/z = 224$  correspond alors à une addition d'un groupement OH sur le benzthiazuron ( $M + 16$ ) et plus précisément à une hydroxylation du cycle aromatique.

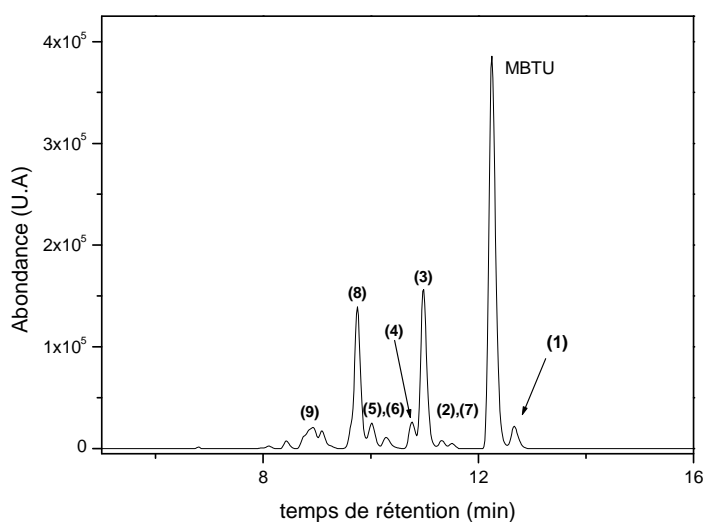


Figure IV.12 : Chromatogramme d'une solution aqueuse de MBTU et de DTA irradiée 2 h à 365 nm en condition aérée,  $\lambda_{det} = 280$  nm,  $[MBTU] = 10^{-4}$  M,  $[W_{10}O_{32}^{4-}] = 0,5$  g/l, conditions d'analyses LC-MS-DAD.

#### IV.2.4.2 Cinétiques de formation des photoproduits de MBTU :

D'après les cinétiques des produits de la dégradation photocatalytiques de MBTU en milieu aéré, on peut observer en premier temps la formation des produits (5), (6) et (7) attribués aux produits hydroxylés 4,5 et 7-OH-MBTU non séparés dans nos conditions d'analyse par CLHP (figure IV.13). L'apparition un peu tard du produit (3) par rapport aux produits hydroxylés confirme bien qu'il n'est pas un produit primaire. La formation de

produit (9) a lieu pour des temps plus longs et implique qu'il est un produit secondaire. Le produit (8) commence à se former dans les premiers temps de dégradation et il présente une grande stabilité que les autres produits hydroxylés.

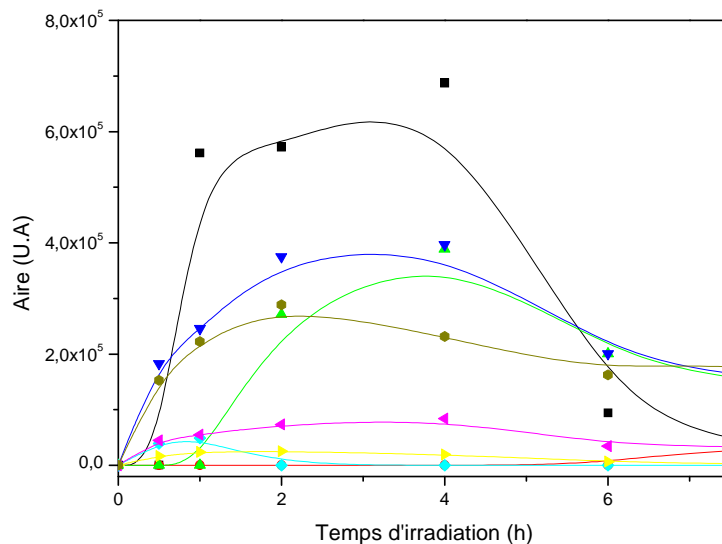


Figure IV.13 : Cinétique des photoproduits de MBTU ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) en présence de DTA (0,5 g/l) sous irradiation à 365 nm: (■) produit(3), (▼) produit (8), (●) produits (5,6 et 7), (▲) produit (9), (◆) produit(1), (◄) produit(2), (►) produit(4) en milieu aéré et avec les conditions d'analyse en LC-MS.

#### IV.2.4.3 Voies Mécanistiques de dégradation de MBTU en présence de DTA

Sur la base des photoproduits détectés dans cette étude, un mécanisme réactionnel de dégradation de MBTU en présence de DTA a pu être proposé ; ce mécanisme est décrit dans la figure (IV.14).

Deux voies différentes ont été envisagées dans les étapes primaires de la dégradation: l'arrachement d'un atome d'hydrogène (A, B) conduisant à des réactions d'hydroxylation et de déméthylation et le transfert d'électrons (C) conduisant à la réaction d'hydroxylation.

Le processus de désalkylation se fait principalement par arrachement d'un atome H par l'état excité  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . Le radical obtenu peut évoluer, en présence d'oxygène, pour donner le benzthiazuron par la formation de radicaux peroxydes et l'hydrolyse ou la décomposition après dismutation (voie A) [103].



Toutes tentatives d'élucider la formation d'aldéhyde et d'alcool dérivant de MBTU par cette voie ont échoué. Le benzthiazuron est également converti en produit (9) par le processus bien connu de transfert d'électrons et d'une réaction avec anion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  (ou sa forme protonée  $HO_2^{\bullet}$ ), produit par la réduction de la  $W_{10}O_{34}^{5-}$  avec  $O_2$  dissous, avec hydroxylation du noyau aromatique [68]. Deux voies peuvent être envisagées pour expliquer la formation des composés hydroxylés détectés: avec un groupement OH sur le cycle aromatique (quatre isomères) et aussi avec un OH sur le méthyle de l'atome d'azote N' terminal de la chaîne urée (produit (4)).

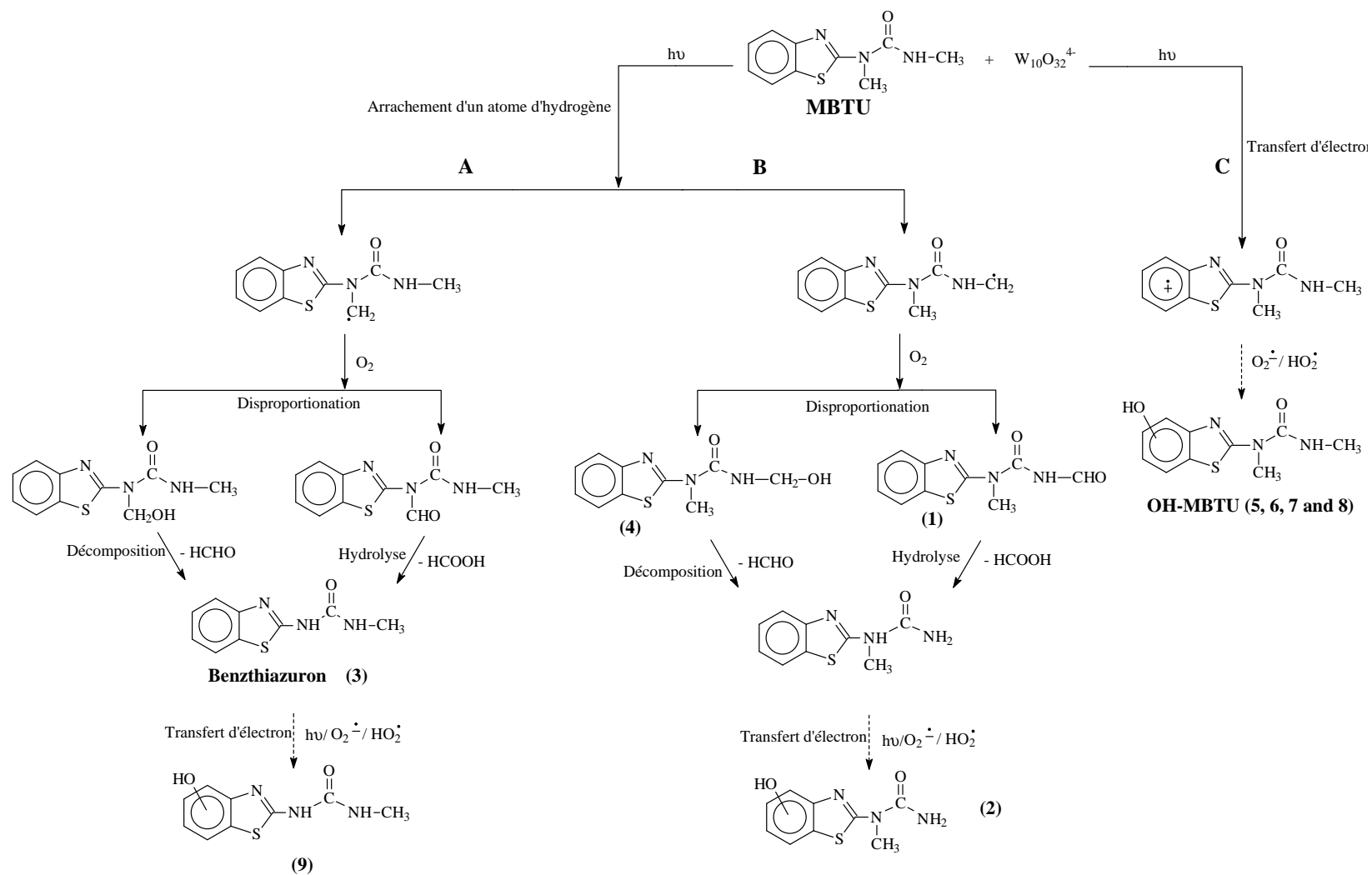


Figure IV.14 : Mécanisme de dégradation de MBTU ( $10^{-4}$  M) en présence de DTA (0,5 g/l) sous irradiation à 365 nm en conditions aérées

Les produits (1) et (4) sont issus d'un premier processus d'arrachement d'un atome H du méthyle terminal de la chaîne urée par l'état excité de DTA et d'une réaction secondaire de dismutation en présence d'oxygène (voie B). L'intermédiaire de déméthylation résultant de la décomposition du produit (4) ou de l'hydrolyse de produit (1) n'a pas été détecté. Cependant, sa formation a été supposée du fait de la présence de son dérivé hydroxylé: le produit (2). Les isomères OH-MBTU sont formés par un processus primaire de transfert d'électrons impliquant le noyau aromatique et l'état excité de DTA qui conduit à la formation d'un radical cation. Ce dernier se transforme alors en quatre isomères OH-MBTU en présence de  $O_2^{\bullet-}$  et / ou  $HO_2^{\bullet}$  (voie C).

#### IV.2.4.4 Minéralisation de MBTU en présence des anions décatungstate

La minéralisation de MBTU et la formation des espèces inorganiques ont été déterminées en fonction du temps d'irradiation en conditions aérées. La minéralisation et les cinétiques de dégradation sont représentées dans la figure IV.15a.

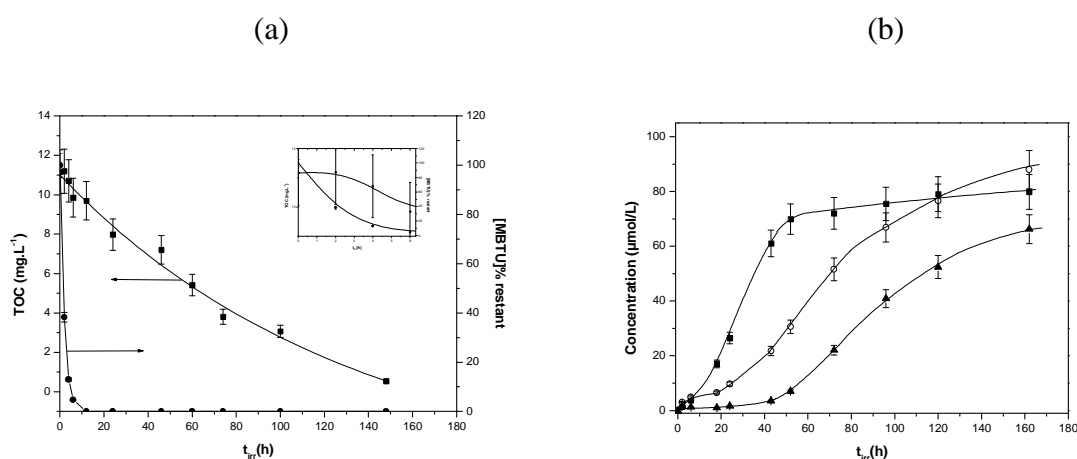


Figure IV.15 : Evolution de TOC, cinétiques de dégradation de MBTU (a) et formation des ions (b) en conditions aérées sous irradiation à 365 nm,  $[MBTU] = 10^{-4} M$ ,  $[DTA] = 0,5 g/L$ : ■ Sulfate, ○ ammonium et ▲ nitrate.

La disparition totale de MBTU a été obtenue après 12 h d'irradiation et 90% de minéralisation est observée après 170 h sous irradiation (7 jours environ). Les résultats indiquent que la minéralisation est initiée par l'élimination des photoproduits et la présence d'une courte période d'induction sur l'évolution COT confirme cette hypothèse (insertion figure IV.15a). La corrélation entre la diminution de la concentration en carbone organique

dissous et la formation d'ions inorganiques est mise en évidence dans les figures (IV.15a) et (IV.15b). Il est important de mentionner que la formation des ions nitrate, sulfate et d'ammonium commence après une courte période de latence (10 h environ) et augmente par la suite en continu pour les ions nitrate et sulfate. La cinétique des ions ammonium est plus complexe et deux comportements peuvent être distingués: jusqu'à 60 h d'irradiation, la concentration en ions ammonium augmente sans cesse alors que pour une irradiation prolongée, la formation ralentit et atteint une valeur égale à environ 89  $\mu\text{M}$ . Après 160 h sous irradiation, la concentration en ions nitrate et ammonium correspondant à 50% de la concentration d'azote initial. Cette valeur est inférieure à la disparition du COT (86%) car dans nos conditions expérimentales, il a été impossible de quantifier les autres formes de l'azote comme les ions nitrites qui pourrait expliquer le bilan de masse négatif observé. Pour le temps même d'irradiation, la concentration en ions sulfate est égale à environ 80  $\mu\text{M}$  ce qui représente la presque totalité des atomes de soufre libérés par MBTU ( $0,86 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

Concernant les résultats présentés dans la littérature sur la minéralisation de MBTU, une seule étude s'est intéressée à l'élimination totale de cet herbicide benzothiazolique. Les auteurs ont montré que 60% de MBTU est minéralisé après 7 jours sous irradiation [42]. DTA semble donc être un excellent candidat pour une élimination photoinduite efficace de MBTU en solutions aqueuses.

#### **IV.2.5 Conclusions**

Tout au long de cette étude, nous avons démontré l'efficacité de DTA dans la dégradation et l'élimination de MBTU en solutions aqueuses homogènes sous irradiation UV. En effet, la disparition de MBTU, les cinétiques de COT, les constantes de vitesse et aussi les rendements quantiques illustrent sans ambiguïté une dégradation et une élimination plus importante de MBTU en comparaison à la photolyse directe ou à la biodégradation. Le processus s'est avéré très dépendant de la concentration en oxygène à cause de l'étape limitante de réoxydation de  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$ . La dégradation a lieu dans les étapes primaires par arrachement d'un atome H et transfert d'électrons suivis par des réactions de déméthylation et d'hydroxylation.

*Conclusion générale  
et perspectives*

## **A. Conclusion générale:**

Au cours de ce travail, la dégradation de deux dérivés benzothiazoliques par des processus photochimique en milieu aqueux et sur support solide a été étudiée. Les résultats de ces études nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Dans un premier temps, nous avons caractérisés les argiles au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin d'obtenir des informations concernant leur morphologie, leur composition chimiques et leur structure.

Leur analyse chimique a montré d'une façon significative la richesse de l'argile C en oxyde de fer par rapport aux autres argiles. L'ensemble des résultats obtenus par la diffraction des rayons X et ceux obtenus par spectroscopie infrarouge sont en cohérence avec la composition chimique et confirment bien la présence de liaisons Al-O et Si-O dans les trois argiles naturelles. La Montmorillonite présente une surface spécifique relativement élevée (300 m<sup>2</sup>/g) plus de trois fois celle des argiles A et B, ainsi que la granulométrie qui possède un rôle très important dans l'interaction lumière-argile suit l'ordre suivant : argA ≤ argB < mont < argC << kao.

L'ensemble des résultats physico-chimiques et spectroscopiques obtenus, nous ont permis de mieux comprendre le comportement des polluants sur ces argiles et d'expliquer quelques phénomènes produits au cours de cette étude.

Au cours de l'étude de la photodégradation des polluants en suspension (phase hétérogène), deux phénomènes ont été pris en compte dans la dégradation des composés organiques en présence des argiles, d'une part, le phénomène d'adsorption avant irradiation et d'autre part, le phénomène de photodégradation.

On peut noter dans le phénomène d'adsorption le taux d'adsorption important de MBTU sur Montmorillonite (45%) et le plus élevé par rapport aux autres argiles (5%), l'adsorption de MBT est beaucoup plus lente et beaucoup plus faible que celle de MBTU quel que soit le support considéré. D'une façon générale, les temps d'équilibre sont de l'ordre de 30 à 60 min et les quantités adsorbées de l'ordre de 2 à 5%.

la similarité significative entre les photoproduits détectés au cours d'irradiation des polluant sur les argiles A, B, C et kaolinite et celles de la photolyse directe, confirme l'absence de toute processus photocatalytique et la concentration très faible de photoproduits peut être expliquer par la présence évidente de l'effet d'écran, Le taux de disparition de polluants dans le cas de Montmorillonite dépasse la capacité d'adsorption (45%) et les photoproduits détectés ont la même nature des photoproduits de photolyse directe, ce

comportement particulière expliqué par la capacité d'adsorption élevé de montmorillonite qui semble inclure les produit de dégradation.

En phase sèche, les résultats obtenu ont montré d'une façon très claire que les argiles présentent une efficacité non négligeable dans l'élimination des polluants étudiés, particulièrement dans le cas de MBT avec élimination totale sur l'argile A après 100 h d'irradiation. L'analyse des photoproduits ont permis de mettre en évidence la formation de l'acide-benzothiazol-2-sulfonique et le 2-hydroxybenzothizol. La présence de ces produits de dégradation prouve que des réactions de dégradation photoinduite sont possibles sur ces supports solides avec l'implication d'espèces très oxydantes telles que les radicaux hydroxyles et l'oxygène singulet.

En milieu aqueux, le decatungstate de sodium a démontré une efficacité très importante dans la dégradation photocatalytique de MBT et MBTU, dégradation supérieure à celles obtenues par photolyse directe. Le processus s'est avéré très dépendant de la concentration de l'oxygène dont la présence se traduit par une augmentation de la vitesse de dégradation de MBT et MBTU. Cet effet s'explique par l'importance de l'oxygène dans la réoxydation des ions  $W_{10}O_{32}^{5-}$  qui est une étape clef dans le processus photocatalytique et qui permet la régénération des ions  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . Les processus primaires impliqués dans la dégradation des polluants a lieu par transfert d'électrons et arrachement d'un atome H par l'espèce très oxydante  $W_{10}O_{32}^{4-*}$ .

La présence des dérivés hydroxylés et déméthylés entres les produits de photodégradation confirme bien les processus secondaire hydroxylation et déméthylation.

La minéralisation totale du MBT et MBTU a été atteinte en présence de DTA attestant la possibilité de ses applications potentielles pour l'élimination des différents polluants organiques et des dérivés benzothiazoliques en particulier.

## **B. Perspectives :**

Il serait intéressant de compléter les études réalisées sur la photodégradation de ce types de polluant en milieu naturel par la détermination de la photodégradabilité de MBT et MBTU à travers l'utilisation d'une cire naturelle, d'établir les cinétiques de disparition des polluant et d'apparition des photoproduits, de caractériser les produits de dégradation et suivre la minéralisation des composés.

Le taux de Fer relativement élevé dans l'argile C nous suscite de continuer le travail sur ces argiles pour étudier la dégradation des polluants par des réactions de type photo-

Fenton hétérogène qui repose principalement sur la présence de Fer et nous pousse de déterminer leur efficacité dans la dégradation de polluant par ce type de réaction.

En outre, la compréhension des mécanismes impliqués dans le devenir des polluants n'est pas suffisante pour évaluer mieux l'impact de ces polluants sur l'environnement. Il conviendrait également d'étudier la toxicité des produits de dégradation sur des microorganismes aquatiques.



*Références  
bibliographiques*

**Références bibliographiques :**

- [1] F. Sanchez-Rasero, M. Matallo, A. Pena, C. de la colina, G. C. Dios and E. Romero, *Journal of Chromatography A*, (1996), 733, 367-370.
- [2] M. A. Malouki, G. Giry, P. Besse, B. Combourieu, M. San,celme. F. Bonnemoy, C. Richard and A. M. Delort, *Environmental Toxicology and Chemistry*, (2003), 22, 9, 2013-2019.
- [3] M. A. Malouki, B. Lavédrine and C. Richard, *Chemosphere*, (2005), 60, 1523-1529.
- [4] H. H. Cheng, F.Fuehr, H. J. Jarczyk and W. Mittelstaedt, *J. Agric. Food Chem*, (1978), 26, 595-599.
- [5] J. Rouchaud, P. Ropucourt, M. Van Himme, F. Benoit, N. Ceustermans, J. Gillet, W. Plumier and G. Vulsteke, , *J. Agric. Food Chem*, (1988), 36, 642-645.
- [6] M. A. Malouki, C. Richard et A. Zertal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, (2004), 167, 121-126.
- [7] O. Fiehn, G. Wegener, J. Jochimsen and M. Jekel, *Wat. Res*, (1998), 32, 4, 1075-1084.
- [8] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li and S. Zhou, *Journal of Hazardous Materials*, (2008), 153, 426-433.
- [9] F. B. Li, X. Z. Li and M. F. Hou, *Applied Catalysis B: Environmental* (2004), 48, 185-194.
- [10] Info sur le mode d'action MBTU, INERIS ; N° CAS 18691-97-9
- [11] K. Anjou and E. V. Sydow, *Acta. Chem. Scand.*, (1967), 21, 2076-2082.
- [12] O. G.Vitzhum., P. Werkhoff and P. Hubert, *J. Agric. Food. Chem*, (1975), 23, 5, 999-1003.
- [13] K. E. Kress, *Anal. Chem.*, (1951), 23, 313-322.
- [14] H. Bujdaková, T. Kuchta, E. Sidoová and A. Gvozdjaková, *FEMS. Microbiol. Lett.* (1993), 112, 329-334.
- [15] S. Ohsawa, W. Suëtaka, *M Corros. Sci.*, (1979), 19, 709-722.
- [16] H. Yang, Y. Sun, J. Ji, W. Song, X. Zhu; Y. Yao et Z. Zhang, *Corros. Sci.* (2008), 50, 3160-3167.
- [17] H. De Wever et H. Verachtert, *Wat. Res.*, (1997), 31, 2673-2684.
- [18] A. Drotar, G. A. Burton, J. E. Tavernier and R. Fall, *Appl. Environ. Microbiol.* (1987), 53, 1626-1631.
- [19] A. J. Gregory, M. L. Games and A. H. Ronald, *Analytical chemistry*, vol. 48, No. 13, (1976).

- [20] S. F. Vogt, Fed. Regist, (1988), 53, 34514-34521.
- [21] J. H. Carey, M. E. Fox, B. G. Brownlee, J. L. Metcalfe, P. D. Mason and W. H. Yrex, Scientific Serie 135 I. W. D. Ontario, Canada, (1983).
- [22] P. J. Rennie, Chromatographia, (1988), 26, 297-299.
- [23] T. Reemtsma, O. Fiehn, G. Kalnowski and M. Jekel, Environ. Sci. Technol., (1995), 29, 478-485.
- [24] O. Fiehn, T. Reemtsma and M. Jekel, Anal. Chim. Acta, (1994), 295, 297-305.
- [25] I. Liska, E. R. Brouwer, A. G. L. Ostheimer, H. Lingeman, U. A. T. Brinkman, R.B. Geerdink and W.H. Mulder, Inter. J. Environ. Anal. Chem, (1992), 47, 267-291.
- [26] J. Rivera, F. Ventura, J. Caixach, M. De Torres and A. Figueras, Inter. J. Environ. Anal. Chem, (1987), 29, 15-35.
- [27] E. Fries, Analytica Chimica Acta, (2011), 689, 65-68.
- [28] S. Irace-Guigand, J. J. Aaron, P. Scribe and D. Barcelo, Chemosphere, (2004), 55, 973-981.
- [29] H. De Wever, S. Van Den Neste and H. Verachtert, Environ.Toxicol. Chem., (1997), 16, 843-848.
- [30] A. J. Hendriks, J. L. Maas-Diepeveen, A. Noordsu, and M. A. van der Gaag. Water Res. (1994), 28, 581-598.
- [31] M. A. Malouki, C. Richard and A. Zertal, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, (2004), 167, 121-126.
- [32] A. K. Adams and E. M. Warshaw, Dermatitis, (2006), 17, 56-70.
- [33] M. H. Whittaker, A. M. Gebhart, T.C. Miller and F. Hammer, Toxicol. Ind. Health.(2004), 20,149-163.
- [34] S. Irace-Guigand, J. J. Aaron, P. Scribe and D. Barcelo, Chemosphere, (2004), 55, 973-981.
- [35] C. D. Tomlin, *The Pesticide Manual*, ,12th ed. British Crop Protection Council, Farnham, UK, (2000), 110-548.
- [36] H. H. Cheng, F. Fuehr, J. Agric. Food Chem., (1976), 24, 421-424,.
- [37] H. Geissbühler, H. Martin, G. Voss, P. C. Kearney, D. D. Kaufman, *Herbicides chemistry degradation and mode of action*, 2<sup>nd</sup> ed, New York, N. Y, (1975), 209.
- [38] T. Pütz, W. Mittelstaedt and F. Führ, Chemosphere, (1998), 37, 1531-1545.
- [39] F. Azam, F. Fuhr and W. Mittelstaedt, Plant and soil, (1988), 86, 130-132.
- [40] H. Printz, P. Burauel, and F. Fuhr, Journal of Environmental Science and Health, (1995), 30, 435-456.

- [41] B. M. Berger, *J. Agr. Food. Chem.*, (1999), 47, 3389-3396.
- [42] P. Wallnöfer, G. Tillmanns, R. Thomas, C. Wünsche, J. Kurz and H. J. Jarczyk, *Chemosphere*, (1976), 5, 377-382.
- [43] J. Goettfert, H. Parlar and F. Korte, *J. Agric. Food Chem*, (1978), 26, 628-632.
- [44] W. Sakriss, S. Gäb, and F. Korte, *Chemosphere* (1976), 5, 339-348.
- [45] F. Lagarde, T. Puetz, J. Dressel and F. Fuehr, *J. Agric. Food Chem*, (2006), 54, 7450-7459.
- [46] N. Haroune, B. Combourieu, P. Besse, M. Sancelme, A. Kloepfer, T. Reemtsma, H. De Wever, and A-M. Delort, *Applied and Environmental Microbiology*, (2004), 6315-6319.
- [47] A. Drotar, G. A. Burton Jr., J. E. Tavernier and R. Fall, *Appl. Environ. Microbiol*, (1987), 53, 1626-1631.
- [48] M. A. Gaja and J. S. Knapp, *Wat. Res*, (1998), 32, 3786-3789.
- [49] H. De Wever and H. Verachtert, *Wat. Res.*, (1997), 31, 2673-2684.
- [50] C. Párkányi and A. O. Abdelhamid, *Heterocycle*, (1985), 23, 2917-2926.
- [51] B. G. Brownlee, J. H. Carey, G. A. Mac-Innis and I. T. Pellizzari, *Environ. Toxicol. Chem.*, (1992), 11, 1153-1168.
- [52] R. Andreozzi, A. D'Apuzzo and R. Marotta, *J. Hazard. Mat*, (2000), 80, 241-257
- [53] R. Andreozzi, V. Caprio and R. Marotta, *J. Chem. Biotechnol*, (2001), 76, 196-202.
- [54] J. Sarasa, T. Labrés, P. Ormad, R. Mosteo and J. L. Ovelleiro, *Journal of Hazardous Materials*, (2006), 136, 874-881.
- [55] C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang and Y. Kuang, *Journal of molecular catalysis A : Chemical* (2006), 252, 40-48.
- [56] M. H. Habibi, S. Tangestaninejad and B. Yadollahi, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2001), 33, 57-63.
- [57] F.B. Li, X. Z. Li, M. F. Hou, K. W. Cheah and W.C.H. Choy, *Applied Catalysis A: General*, (2005), 285, 181-189.
- [58] F. B. Li, X. Z. Li, and M. F. Hou, *Ind. Eng. Chem. Res*, (2006), 45, 1-7.
- [59] F. Li, C. Liu, C. Liang, X. Li and L. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, (2008), 154, 1098-1105.
- [60] C. Tanielian, *Coordinaton Chemistry Review*, 178 – 180 (1998) 1165 – 1181.
- [61] Y. Nosaka, T. Taakei, N. Fuji, *J. Photochem. Photobio A: Chemistry*, (1995), 92, 173-179.
- [62] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter and J. Delaire, *Catalysis today*, (1999), 54, 297-307.

- [63] A. Mylanos, E. Papacontantinou and V. Roussis. *Polyhedron*, (1996), 19, 3211-3217.
- [64] S. Rafqah, P.Wong-Wah-Chung, C. Forano and M. Sarakha. *J. Photochem. Photobio A: Chemistry*, (2008), 199, 297- 302.
- [65] C. Tanielian, I. N. Lykakis, R. Seghrouchni, F. Cougnon and M. Orfanopoulos, *J. Mol. Cata. A: Chemical*, (2007) 262, 170- 175.
- [66] I. Moriguchi, K. Orichikida, Y. Tokuyama, H. Watabe, S. Kagawa and Y. Teraoka. *Chem. Mater*, (2001), 13, 2430-2435.
- [67] I. N. Lykakis, G. C. Vougioukalakis and M. orfanopoulos, *J. Org. Chem*, (2006), 71, 8740-8747.
- [68] A. Mylanos, Papaconstantinou, *J. Photochem. Photobiol. A: chem*, (1996), 94, 77-82.
- [69] A. Mylanos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1996), 114, 191-200.
- [70] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani and J. Delaire, *J. Chim. Phys.* (1999), 96, 430-436.
- [71] T. Katagi, *Rev. Environ Contam Toxicol*, (2004), 182, 1–195.
- [72] A. Caillière, J. Hénin and C. Rautureau, *Minéralogie des argiles. Classification et nomenclature*. Masson, (1982).
- [73] R. Morel, *Les sols cultivés*. Lavoisier, Paris. (1996)
- [74] T. Shichi and K. Takagi, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2000), 1, 113-130.
- [75] F. Karine, *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques*. Thèse de Doctorat Université de Reims, (2004), 13-14.
- [76] Z. Dikla, N. Shlomo, R. Adi and G. M. Yael, *water research*, (2009), 43, 677-683.
- [77] M. Emmanuelle, A. Moreau, J. M. Laurent, *Applied Clay Science*, (1998), 13, 165-185
- [78] S. G. Susmita, G. B. Krishna, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006), 295, 21-32.
- [79] M. Eugenia, G. Boscov, I. L. Ieda and T. S. Roberto, *The Science of the Total Environment*, (2001), 266, 259-264.
- [80] A. Ciani, K. Goss, and R. P. Schwzenbach, *J. Environmental Science and Technology*, (2005), 39, 6712-6720.
- [81] E. B. Marianne, K. Goss, and R. P. Schwzenbach, *J. Envirmental Science and Technology*, (2000), 34, 1240-1245.

- [82] V. R. Hebertt and G. C. Miller, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (1990) 38, 913-918.
- [83] B. Misra, P. W. Graebing and J. S. Chib, *J Agric Food Chem*, (1997), 45, 1464–1467.
- [84] M. P. Frank, P. G. Graebing, J. S. Chib, *J Agric Food Chem* (2002) 50:2607–2614.
- [85] P. Kubelka, *J. Optical Society of America* (1948).
- [86] R. Calvet, M. Tercé and J. C. Arvieu, *Ann. Agron*, (1980), 31, 125-162.
- [87] C. D. Ercegovich and D. E. Frear, *J. Agric. Food. Chem*, (1964), 12, 26-29.
- [88] P. Benoit, E. Barriuso, P. Vidon and B. Réal, *J. Environ Qual*, (1999), 28, 121-129.
- [89] E. Morillo, J. L. Pérez-Rodríguez and C. Maqueda, *Clay Miner*, (1991), 26, 269-279.
- [90] L. Clausen, I. Fabricius and L. Madsen, *J. Environ. Qual*, (2001), 30, 846-857.
- [91] K. Gohre and G. C. Miller, *J. Agric. Food. Chem*, (1983), 31, 1104-1108.
- [92] V. R. Hebertt and G. C. Miller, *J. Agric. Food Chem*, (1990), 38, 913-918
- [93] N. Takahashi, N. Mikami, H. Yamada and J. Miyamoto, *Pestic. Sci*, (1985), 16, 119-131.
- [94] R. Mathew and S. U. Kha, *J. Agric. Food Chem*, (1996), 44, 3996-4000.
- [95] T. Katagi, *J. Agric. Food Chem*, (1990), 38, 1595-1600.
- [96] D. M. Sherman, *American Chemical Society*, (1989), 284-309.
- [97] R.F. Renneke, M. Pasquali and C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 6585-6594.
- [98] D. C. Duncan., T. L. Netzels and L. H. Craig, *Inorg. Chem*, (1995), 34, 4640-4646.
- [99] J. G. Calvet and J. N. Petts., *Photochemistry*. Wiley, New York, (1966).
- [100] A. K. Rai, K .N. R. Singh and V. B. Singh, *Spectrochim. Acta A*, (2006), 63, 483-490.
- [101] E. R. Buchman, A. O. Reims and H. Sargent, *J. Org. Chem*, (1941), 6, 764-773.
- [102] C. Parkanyi and A. O. Abdelhamid, *Heterocycles*, (1985), 23, 2917-2926.
- [103] K. Macounová, H. Krýsovà, J. Ludvík and J. Jirkovský, *J. Photochem. Photobio. A*, (2003).

# *Annexes*

## Annexe 1 :

Publication de travail sur MBT en milieu aqueux :

**Homogeneous photodegradation study of 2-mercaptobenzothiazole photocatalysed by sodium decatungstate salts: Kinetics and mechanistic pathways**, A. Allaoui, M.A. Malouki, P. Wong-Wah-Chung, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212 (2010) 153–160.


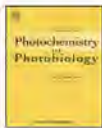
Author's personal copy

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212 (2010) 153–160

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)

**Homogeneous photodegradation study of 2-mercaptobenzothiazole photocatalysed by sodium decatungstate salts: Kinetics and mechanistic pathways**

A. Allaoui<sup>a,b</sup>, M.A. Malouki<sup>a</sup>, P. Wong-Wah-Chung<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Mentouri, 25000 Constantine, Algeria  
<sup>b</sup> Clermont Université, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France  
<sup>c</sup> Clermont Université, ENSCF, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

---

**ARTICLE INFO**

**Article history:**  
 Received 6 January 2010  
 Received in revised form 12 April 2010  
 Accepted 15 April 2010  
 Available online 22 April 2010

**Keywords:**  
 2-Mercaptobenzothiazole  
 Decatungstate salt  
 Photodegradation  
 UV light  
 Oxygen  
 Photocatalysis

**ABSTRACT**

The photochemical degradation of a benzothiazole derivative, 2-mercaptobenzothiazole (MBT) has been studied in aqueous solution in the presence of a polyoxometalate (POM): sodium decatungstate salts Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> (DTA). In aerated conditions, the photodegradation rate of MBT clearly increased in the presence of DTA by a factor six when compared with the direct photolysis with  $k_{app} = 0.25 \text{ h}^{-1}$  and  $t_{1/2}(\text{MBT}) = 2.8 \text{ h}$ . For the total comprehension of the degradation mechanism, the oxygen influence has been investigated. Oxygen appeared essential for DTA regeneration, its absence induced a three times inhibition of MBT disappearance and completely stopped the photocatalytic cycle. The main photoproducts were identified with LC-ESI-MS and LC-DAD techniques and using some calculations obtained by B3LYP/6-21G method in Gaussian 4.1 software. All the results allowed to propose a mechanistic pathway. Electron transfer and H atom abstraction processes involving W<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup> excited state species were involved in the degradation. In the primary step of the degradation, the hydroxylation of the aromatic ring leading to four OH-MBT isomers and the formation of disulfide form of MBT were observed. For longer irradiation time, a secondary electron transfer permitted the oxidation of OH-MBT isomers and the formation of sulfoxide derivatives. For prolonged exposure (around 100 h), the complete mineralization was noticed in the presence of sodium decatungstate salts.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The pollution of the environment by organic compounds is always of great concern because the occurrence of these compounds and their increasing concentration pointed out the toxicity risks for aquatic organisms and human. As a consequence, many researchers have focused their studies on different purposes: (i) the pollution assessment in a large wide of compartments (rivers, soils, lakes, ...), (ii) the organic pollutants fate in natural environment, their impacts on different populations, (iii) the elimination processes or advanced oxidized processes' (AOPs) improvement. Among the organic pollutants, the benzothiazole derivatives and particularly 2-mercaptobenzothiazole (MBT) is of great interest regarding all previous studies.

MBT is widely used in industries as rubber vulcanization accelerator, fungicide, bactericide, conservator or corrosion inhibitor [1,2]; this leads the Environmental Protection Agency of United

States (EPA) to estimate that over 450 tons of MBT (3% of the US production) may be lost annually into the environment [3]. As a consequence, MBT has been measured in different compartments and was found in surface waters, in roads dusts and in wastewater effluents from tanneries, sewage treatment plants and rubber additive manufactories. This obviously confirms the prospective pollution of environmental compartments [4]. Moreover, many previous studies have proved that MBT is a strong pollutant of aquatic compartments, allergen and potentially mutagen for human that means a non-negligible impact of MBT on environment and on human health [5,6].

Some studies on the environmental behavior and the biodegradation of MBT showed that it is rather recalcitrant and it is not completely mineralized [7]. The biodegradation studies put in evidence the formation of different metabolites. Among them, 6-hydroxybenzothiazole (6-OH-MBT), dihydroxybenzothiazole, demethylated MBT (2-methylthiobenzothiazole) and the diacid derivative of MBT have been identified [8]. Other studies focused on the direct phototransformation proved that MBT is photoreactive under irradiation at 313 nm with a quantum yield equal to 0.02 and photostable under sunlight irradiation with a quantum yield equal to 0.002 [9,10]. The main degradation products

\* Corresponding author. Tel.: +33 473407172.  
 E-mail address: [pascal.wong-wah-chung@univ-bpclermont.fr](mailto:pascal.wong-wah-chung@univ-bpclermont.fr)  
 (P. Wong-Wah-Chung).



observed were benzothiazole (BT) and 2-hydroxybenzothiazole (OBT) and the process occurred from the triplet and singlet excited states through the formation of  $\text{BTS}^*$  radical.

All these results demonstrating that MBT was very stable in environmental conditions, lead many researchers to work on its elimination. For example, the ozonation process and the photoinduced degradation (in the presence of iron oxides/UV irradiation,  $\text{TiO}_2$ , ...) were tested to reach the total elimination of MBT. In the presence of  $\text{O}_3$ , MBT disappearance was effective in less than 10 min, the mineralization was partial and the formation of BT, benzothiazole-2-sulfite ( $\text{BTOSO}_2$ ) and OBT was observed [11]. In addition, systems combining iron-oxalate complexes and UVA irradiation showed that MBT is adsorbed on the support and photo-Fenton reactions are responsible of MBT induced degradation. The authors put into evidence that the degradation rate depends on different parameters: the oxalate and iron oxides concentrations and the photonic flux intensity [12]. In more recent studies, titanium dioxide doped with neodymium, cerium or lanthanum allowed the efficient elimination of MBT under irradiation by  $\text{OH}^*$  radical attack with the formation of BT, OBT,  $\text{BTOSO}_2$  and aniline sulfonate (ASA) as degradation products [13,14].

Regarding the remaining of MBT in natural compartments, its established toxicity and its low biodegradability, we focused our study on the potential elimination of this benzothiazole derivative under UV irradiation in the presence of a polyoxometalate (POM): the decatungstate anion  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  (DTA). The system using decatungstate anion and UV irradiation was considered because of DTA photocatalytic activity and its efficient induced degradation of many organic pollutants in water (chlorinated phenols, pesticides, aromatic and aliphatic alcohols, alkenes, ...) [15,16]. It is well known that the DTA reactivity under irradiation comes from the formation of a very oxidative specie in the excited state  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-*}$ , which allows the degradation of organic pollutants by H atom abstraction or by electron transfer. DTA reduced species ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$ ) is then regenerated in the presence of oxygen and the obtained catalytic cycle could also lead to the continuous degradation of organic molecules and to their total elimination [17–20]. Papaconstantinou and Mylanos put into evidence, for the first time, the total decomposition of chlorinated phenols into  $\text{CO}_2$  and chlorine in the presence of inorganic POMs under irradiation [15]. The total mineralization was reached in 600 min under irradiation in aerated aqueous solution. During the photocatalytic degradation of chlorinated phenol, Mylanos et al. supposed that the disappearance occurs through  $\text{OH}^*$  radical formation, dechlorination, hydroxylated compounds oxidation, open ring reaction regarding the photoproducts detected [21]. All the mechanistic pathways described by Mylanos and coworkers have also been confirmed in different studies realized on the organic pollutants' degradation in the presence of DTA (chlorinated phenol, atrazine, metsulfuron methyl, ...) but some authors described also demethylation reaction and bond scission [19,20]. Moreover, the same authors, who worked on 4-nitrophenol degradation in the presence of POMs, showed that the decatungstate anion leads to a higher 4-nitrophenol disappearance than with  $\text{PW}_{10}\text{O}_{40}^{3-}$  and  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}^{4-}$  [21]. Nevertheless, in almost all studies realized on the photoinduced degradation of organic pollutants, the authors established that titanium dioxide catalyst is generally a more powerful candidate than POMs [22,23]. Only a few studies demonstrated that POMs and particularly  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  is more capable to mineralize organic pollutants and more precisely small molecules like acetic acid, 1,1,2-trichlorinated ethane or formulated compounds such as the pesticide imidachloprid [24,19]. Moreover, like DTA polyoxoanions absorbs in the UV region, it has been considered with great interest in water detoxification processes because of the large overlap of its absorption spectrum with that of the solar UV emission spectrum and its low toxicity [25]. In fact, some experiments with

solar irradiation showed the potential applications of DTA in the degradation of many compounds among them chlorinated phenol, imidachloprid or atrazine [19,26].

Regarding the decatungstate salts properties and the environmental stability of MBT, the present work is dealing with its photodegradability in the presence of DTA under UV irradiation and in aqueous solution. Our purpose was to evaluate the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole through the determination of disappearance kinetics, the initial rate constants and the quantum yields considering the influence of oxygen. In addition, with reference to the photoproducts' identification, the mechanistic pathways involved in the degradation will be proposed in order to have a better insight into the MBT degradation scheme.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Sodium decatungstate  $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  was prepared and purified according to the published procedure [27]. The decatungstate ion obtained after recrystallisation gave an UV-vis absorption maximum at 323 nm in acetonitrile and the IR spectrum, realized by diffuse reflexion, showed main vibration bands at 1004, 962, 912 and  $800\text{ cm}^{-1}$  in agreement with the literature values [17,27].

2-Mercaptobenzothiazole (benzothiazolethiol, m.p. 178–181 °C) was purchased from Fluka (99% purity) and was used without further purification. Titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 was 80:30 anatase:rutile with a surface area of  $44\text{ m}^2/\text{g}$ . Methanol was from Carlo Erba (HPLC grade) and the other chemicals were of purest grade commercially available and used without further purification.

Solutions were prepared with water purified by a Millipore Milli-Q device and the pH was adjusted with NaOH or HCl and controlled with an ORION pHmeter to 0.1 pH unit. The ionic strength was not controlled.

The deaeration and the oxygenation of the solutions were accomplished respectively by bubbling  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  for a maximum of 30 min at room temperature prior to irradiation and all along the irradiation period.

### 2.2. Procedures

Two irradiation setups with emission at 365 nm were used all along the study. The quantum yields were calculated from the results obtained after monochromatic irradiation at 365 nm. These irradiations were conducted with a xenon lamp (1000 W) equipped with a LOT Oriel grating monochromator. The beam was parallel and the reactor was a quartz cell of 1 cm or generally 2 cm path length. The photonic flux at 365 nm measured by ferrioxalate actinometry was equal to  $2.4 \times 10^{14} \pm 0.2 \times 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$  [28].

The kinetics' establishment and the photoproducts' identification were realized by using a cylinder reactor made in stainless steel. The container was equipped with three high-pressure mercury lamps (black lamp, Mazda MAW 125 W) emitted selectively at 365 nm (97% of the emission) and symmetrically installed in the down part of the cylinder. The reactor, a water-jacketed Pyrex tube ( $\varnothing = 2.8$  cm) containing a maximum of 100 mL solution, was located in the centre. The solutions were continuously stirred during irradiation experiments by a magnetic stirrer. This irradiation set up allowed us to determine the initial rate constants and the half-life times; these values were exclusively determined in aerated and oxygen saturated conditions in the presence of DTA because in these conditions the kinetics were corresponding to first order kinetics.

The concentration evolutions of the initial and the degradation products were determined by HPLC experiments using a Waters liquid chromatography system equipped with two Waters 510 pumps, an automatic injector model Waters 717 and a Waters 996 diode array detector. An Agilent reverse phase column (Eclipse XDB-C8, 5  $\mu\text{m}$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm) and mixtures of water with 0.1% of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and methanol (45/55, v/v) were used to obtain a correct elution of MBT. The flow rate was 1 mL  $\text{min}^{-1}$  and the injected volume was 30  $\mu\text{L}$ .

Absorption spectra were recorded on a Cary 3 double beam spectrophotometer. Ions were measured by ionic chromatography (Dionex DX320, column AS11 for anions, eluent KOH; Dionex ICS1500, column CS16 for cations, eluent hydroxymethanesulfonate), while the mineralization was monitored by total organic carbon measurements with a Shimadzu TOC 5050 equipped with an automatic sample injector. The concentration in total organic carbon was obtained from three injections and accordingly to a calibration curve established the day of the measurements.

The photoproducts' identification were carried out by LC-MS studies realized with a Waters HPLC system (Alliance 2695) coupled to a Q-ToF mass spectrometer equipped with a pneumatically assisted electro spray ionization source (ESI). The HPLC system was also coupled with a Waters 996 diode array detector. The chromatographic separation was reached by using an elution program from 95% water (with 0.2% acetic acid) and 5% methanol to 5% water (with 0.2% acetic acid) and 95% methanol after 15 min; the obtained isocratic conditions were maintained during 10 min. The flow rate was 0.2 mL  $\text{min}^{-1}$ , the injected volume 30  $\mu\text{L}$  and the column was distributed by Waters (Xterra MS C18, 3.5  $\mu\text{m}$ , 100 mm  $\times$  2.1 mm). The electro spray source parameters were in positive mode: capillary voltage 3000 V (2100 V in negative mode), cone voltage 35 V, extraction cone voltage 2 V, desolvation temperature 250  $^\circ\text{C}$ , source temperature 100  $^\circ\text{C}$ , ion energy 2 V and collision energy 10 eV (7 eV in negative mode).

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Degradation of 2-mercaptobenzothiazole under direct irradiation

First, the degradation of MBT ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) was studied in the absence of  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  upon irradiation at 365 nm in order to evaluate the direct photodegradation process. This contribution has to be considered for the precise determination of the decatungstate photocatalytic efficiency and mechanism.

2-Mercaptobenzothiazole may exist under three different forms in the environmental pH range: two molecular tautomer forms (thiol or thione) and an anionic form ( $\text{S}^-$ ). Their presence depends on the pH ( $\text{p}K_a = 6.95 \pm 0.05$ ). Studies on the tautomeric equilibrium of MBT gave the evidence that the thione form of MBT is the prevailing species [29]. Moreover, differences have been evidenced previously in the behavior of MBT forms in terms of photodegradation and primary species [9]. This points out the main role of the pH in the study. In our experimental conditions, the molecular form is the dominant form present in the solutions because the pH was around 4.4.

At very low pH, the UV-visible absorption spectrum of the molecular form presents a maximum at 320 nm ( $\epsilon = 26,500 \pm 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and since the molecular form is the main form present in the solutions, this implies a minor recovery with the emission spectrum of the solar light.

Nevertheless, the direct elimination could be assumed with the irradiation device because of the MBT basic form tail beyond 365 nm and because of the two incompletely filtered rays of the mercury lamps at lower wavelengths (313 and 334 nm). As a conse-

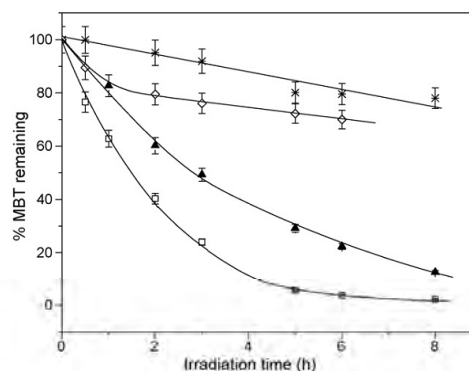


Fig. 1. Evolution of MBT ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) concentration in water under irradiation at 365 nm: (\*) without  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ , in the presence of  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  ( $2.0 \times 10^{-4}$  M): (▲) aerated solution, (◊) deoxygenated solution, (□) oxygen saturated solution.

quence, the MBT direct degradation was evaluated and the kinetics obtained are represented in Fig. 1. We observed a weak disappearance equal to 25% for MBT after 8 h under direct irradiation.

The kinetics obtained for the direct degradation of MBT under irradiation at 365 nm is in agreement with the previous quite low quantum yield determined when studying the MBT direct photolysis under irradiation at 313 nm [9]. The initial rate constants were exclusively determined in aerated and oxygen saturated conditions in the presence of DTA because in these conditions the kinetics were corresponding to first order kinetics. In addition, the low rate constant and the high half-life time value, determined in this study under direct irradiation at 365 nm, confirm the low direct photodegradability of MBT and it suggests that MBT could be present for long period of time in the environmental water compartments.

#### 3.2. Degradation kinetics of 2-mercaptobenzothiazole in the presence of decatungstate salts

The degradation of MBT ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) was studied in the presence of  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) under irradiation at 365 nm in different conditions: aerated, oxygenated and deoxygenated solutions. During the study, the degradation of MBT was evaluated by the initial quantum yields determination in all experimental conditions and under monochromatic irradiation at 365 nm. The results are gathered in Table 1.

The pH was controlled to confirm that the main species in solution is  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ . In fact, the stability and the speciation of polytungstates in aqueous solution is very pH dependent. It has been showed for a pH between 6.9 and 4.2 that the decatungstate ions photoactivity was preserved and entirely inhibited at higher pH. This has been attributed to the formation of species like Keggin-type POMs ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{6-}$ ) with an absorption at lower wavelength ( $\lambda = 260\text{--}265$  nm) and also a weak photoactivity under our irradiation.

Table 1  
Initial rate constants, half-life times and quantum yields of MBT ( $1 \times 10^{-4}$  M) degradation in the presence of DTA ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) under irradiation at 365 nm in different experimental conditions.

Conditions	$k$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$\Phi$
Direct photolysis	0.03	23	0.02 <sup>a</sup>
Aerated	0.25	2.8	0.032
Oxygen saturated	0.47	1.5	0.047
Deoxygenated	–	–	0.022

<sup>a</sup> Under irradiation at 313 nm [9].

Author's personal copy

tion conditions [20,30]. The pH measured for solutions of MBT-DTA was equal to 4.4 implying that the conditions involved optimal photocatalyst efficiency.

In aerated conditions (Fig. 1), MBT differently disappeared with a conversion of 90% after 8 h irradiation. This demonstrates that the photocatalysis process increases by a factor of 4 the MBT degradation when compared to the direct photodegradation.

Moreover, it is worth noting that the initial degradation rate is 6 times faster in the presence of DTA (Table 1). These results put into evidence the major catalytic role in the primary step of the degradation and also suppose a minor involvement of direct photolysis in the 2-mercaptobenzothiazole elimination under our experimental conditions. The remarkable decrease of the half-life times clearly illustrated the influence of DTA. In fact, the MBT half-life time is divided by a factor of 8 in aerated conditions (Table 1). In addition, the photocatalyst efficiency is evidenced by the quantum yields determined in aerated solutions compared to those measured in the absence of decatungstate and cited in the literature: the quantum yields are almost 2 times higher in the presence of  $W_{10}O_{32}^{4-}$  whatever the experimental conditions are [9]. Nevertheless, the efficient photocatalysis reaction with DTA appeared to be very dependent on several parameters among them oxygen concentration.

### 3.2.1. Effect of oxygen on 2-mercaptobenzothiazole degradation

As shown in Fig. 1, 2-mercaptobenzothiazole degradation was significantly inhibited in deaerated conditions (around 50%) while in oxygen saturated solution the total degradation was reached in 8 h. The presence of oxygen increased the photocatalytic effect of decatungstate salts.

In the absence of oxygen, the degradation inhibition could be explained by the limited reoxidation of the reduced catalyst. This well known behavior occurs by the accumulation of the reduced species  $W_{10}O_{32}^{3-}$  in the solution leading to the catalytic cycle opening and justifies the observation of the blue coloration during the irradiation of the mixture. Nevertheless, in the first step of the reaction, the availability of DTA salts could explain the initial fast degradation of MBT until a plateau is reached. This plateau value is reached after the total consumption of initial DTA and residual oxygen and it is also corresponding to the remaining MBT concentration noted with the direct photolysis process. Concerning the degradation in the oxygen saturated conditions, the oxygen concentration increase is in favor of  $W_{10}O_{32}^{3-}$  reoxidation and also improves the photocatalytic degradation. The half-life time is divided by a factor of 2 and the initial rate constant is multiplied by a factor of 2 with higher oxygen concentration (Table 1).

Moreover, the oxygen effect is underlined by the considerable increase of the quantum yields as a function of oxygen concentration according to the decrease order: deoxygenated < aerated < oxygen saturated. These results confirm the major role of oxygen in the reoxidation process of reduced decatungstate  $W_{10}O_{32}^{3-}$  and also its significant involvement in the photocatalytic reaction.

## 4. Kinetics and identification of 2-mercaptobenzothiazole photodegradation products in the presence of decatungstate salts

Solutions of decatungstate salts and 2-mercaptobenzothiazole were analyzed by HPLC all along the irradiation period in order to detect the degradation products formation, to establish their kinetics and to allow their identification. The study has been realized in the three experimental conditions previously cited (aerated, deoxygenated and oxygen saturated). The main degradation products have been identified by LC-ESI-MS analysis in positive and

**Table 2**  
Maximum of absorbance and dipole moment calculated with B3LYP/6-21G method in Gaussian 4.1 software for MBT and hydroxylated MBT.

Name	MBT	4-OH	5-OH	6-OH	7-OH
$\lambda_{max}$ (nm)	299.3	297	310.9	305.2	298.5
$\mu$ (D)	5.11	6.57	5.79	6.20	6.47

negative modes after convenient irradiation times. The degradation products are listed in Table 3.

### 4.1. Identification of 2-mercaptobenzothiazole photoproducts

Aerated solutions of MBT and decatungstate salts irradiated 2 and 4 h correspond to a conversion extent of 40% and 60%, respectively have been analyzed by LC-ESI-MS in positive and negative modes. The obtained photoproducts have been considered as degradation products essentially resulting from MBT induced degradation in the presence of  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . This process is predominant because of a negligible MBT direct photodegradation (10% of conversion after 4 h) and particularly because of the competitive absorbance between MBT and DTA at 365 nm favorable for DTA ( $\epsilon_{DTA} = 1800 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and  $\epsilon_{MBT} = 10 \pm 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Some calculated results obtained by B3LYP/6-21G method in Gaussian 4.1 software are gathered in Table 2. It is worth noting that the presence of an OH group on the aromatic ring generally modified the maximum of absorbance in the UV region and the polarity when compared to MBT.

A bathochromic effect was observed for the hydroxylated MBT attributed to the decrease of the  $\pi^*$  excited state energy due to the electronic delocalization growth favored by the presence of an electron doublet on the oxygen atom. This is clearly noted for 5 and 6-OH-MBT. Nevertheless, for 4 and 7-OH-MBT isomers, almost the same maximum of absorbance is observed compared to the one of MBT. This is probably due to the presence of intramolecular hydrogen bond between the hydroxyl function and S atom or between the amine and the hydroxyl group.

In addition, the presence of the OH group on the aromatic ring confers an additional polarity to the initial molecule. The dipole moment increase after the hydroxylation of MBT clearly indicates that the elution order should be controlled by the hydroxylation level. Moreover, considering the monohydroxylated MBT, it appears that the dipole moment increases as following: 5-OH < 6-OH < 7-OH < 4-OH. Nevertheless, it is worth noted that 4-OH and 7-OH-MBT present quite similar calculated polarities.

During the degradation of MBT in the presence of DTA, six products have been clearly detected and identified (Fig. 2). Among them, four hydroxylated MBT (**1**, **2**, **3** and **4**) have been put in evidence (Table 3). These compounds evidently correspond to the different isomers expected for OH-MBT. The OH-MBT assignment was based on the LC-MS-ESI analysis in negative and positive mode with a ratio  $m/z$  respectively equal to 182 and 184 which match with the molecular anion ( $[M-H]^-$ ) and cation ( $[M+H]^+$ ). In addition, hydroxylated MBT have already been observed in the biological degradation of MBT in the presence of *Rhodococcus rhodochrous* by Haroune and coworkers and the results obtained for the identification of those compounds confirm our hypothesis [7]. Correlations between calculated and experimental retention times allowed us to attribute the photoproducts **1**, **2**, **3** and **4** to respectively 5-OH, 6-OH, 7-OH and 4-OH-MBT.

An additional oxidized compound (**5**) have been observed with a lower retention time and a ratio  $m/z$  equal to 200 and to 198 respectively in positive and negative modes. The compound **5** was considered to be a sulfoxide derivative of OH-MBT. The hypothesis of such a structure was done according to the retention time and to the UV-spectrum shape (located at 336 nm) which imply an

## Author's personal copy

A. Allaoui et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212 (2010) 153–160

157

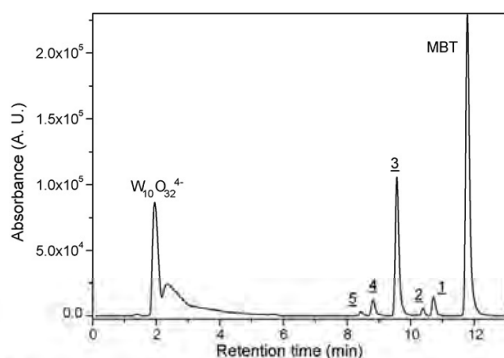


Fig. 2. Chromatogram of MBT and DTA irradiated 2 h at 365 nm in aerated solution,  $\lambda_{\text{cut}} = 340 \text{ nm}$ ,  $[\text{MBT}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , LC-MS-DAD analysis conditions.

increase of the polarity and a monohydroxylation of the aromatic ring. The presence of an O atom on the benzothiazole part has been considered because we rejected the possibility of two OH groups on the aromatic ring. In fact, it has been shown that compounds with two OH groups on the aromatic ring could rapidly lead to an open ring derivative which is not detected in our experiments [8]. Another product, with a high retention time and a ratio  $m/z$  equal

to 333 in positive mode, has been attributed to the MBT dimer. The low polarity of the product is in agreement with a retention time equal to 19.1 min (isocratic elution mode with 95% of MeOH) and the exclusive detection of this product in positive mode confirms also the attribution.

#### 4.2. Kinetic of 2-mercaptobenzothiazole photoproducts

The photoproducts occurrence and kinetics clearly showed the major consequence of experimental conditions and put in evidence the main involvement of induced degradation.

In oxygenated conditions, four main products are detected during the irradiation of MBT and they have been attributed to hydroxylated MBT and to product **5** according to their retention time as well as their UV-spectrum. All the kinetics are represented in Fig. 3. No more than three kinetics of OH-MBT isomers have been established because of the really close polarity of **7** and 4-OH-MBT which did not permit their correct separation by HPLC. It is worth noting that the hydroxylation of MBT takes place at the beginning of the irradiation. The formation of OH-MBT isomers are followed by their disappearance after different irradiation times as a function of OH-MBT isomers. 5-OH-MBT is degraded after 1 h under irradiation and the degradation of the other isomers occurs later (2 or 3 h). The product **5** appears after 1 h under irradiation implying that it is a secondary product and is obviously formed from OH-MBT isomers degradation.

In aerated solutions, the same kinetics have been observed for hydroxylated MBT but on a higher time scale. Their disappearance

Table 3  
Proposed structures for MBT photoproducts by LC-ESI-MS analysis.

Retention time (min)	Molecular weight (g/mol)	Observed ion $m/z$ (abundance %) in positive mode	Observed ion $m/z$ (abundance %) in negative mode	Proposed structure
19.1	332	333 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$		Dimer (disulfide form)
11.8	167	168 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	166 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$ 134 (10); $166-32  -\text{S} ^-$	MBT
10.8	183	184 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	182 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$	<b>1</b>
10.4	183	184 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	182 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$	<b>2</b>
9.9	183	184 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	182 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$	<b>3</b>
9.6	183	184 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	182 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$	<b>4</b>
8.9	199	200 (100); $[\text{M}+\text{H}]^+$	198 (100); $[\text{M}-\text{H}]^-$	<b>5</b>

unauthenticated copy

158

A. Allanau et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212 (2010) 153–160

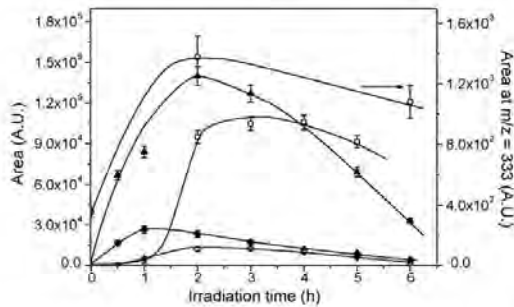


Fig. 3. Kinetics of MBT ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) photoproducts in the presence of DTA ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) and under irradiation at 365 nm: (▲) 7 and 4-OH-MBT, (●) 5-OH-MBT, (○) 6-OH-MBT, (□) product 5 in oxygenated and LC-DAD analysis conditions, and (○) MBT dimer in aerated and LC-MS analysis conditions.

occurred two times later than in oxygen saturated conditions. This can be explained by the continuous reoxidation of reduced DTA in oxygenated conditions which permits the more efficient oxidation of MBT and of its primary photoproducts. As a consequence, the formation of product 5 was negligible in aerated conditions. In deoxygenated conditions, product 5 was not detected and the appearance of OH-MBT isomers took place on longer time. After 6 h under irradiation, their concentrations are always increasing probably because of residual diffused oxygen. The results obtained by LC-MS analysis showed that the disulfide form seems to be present

in the first step of the irradiation and disappears for higher time in aerated conditions (Fig. 3). No other photoproduct was observed within the irradiation time implying that the direct degradation was negligible.

According to MBT photoproducts identification and kinetics and the oxygen role, a mechanism described in Fig. 4 has been proposed. The mechanism described below implies, in a first step, two concomitant processes. First, an electron transfer process with  $W_{10}O_{32}^{4-}$  excited state to give rise to a MBT radical cation located on the aromatic ring and second, a H atom abstraction with  $W_{10}O_{32}^{4-}$  excited state leads to another MBT radical located on the S atom of the thiol group ( $-S^*$ ).

In a second step, the formation of OH-MBT isomers can be attributed to a successive reaction of MBT radical cation with oxygen present in the solution. Such OH-MBT formations have been previously put in evidence in different previous studies [8,13,14]. Simultaneously, the MBT dimer formation could occur by the radical recombination of MBT radicals ( $-S^*$ ). This result is relevant considering previous studies on the oxidation of mercaptothiazoles in the presence of hydrogen peroxide and on the MBT photolysis in organic solutions [31,32].

In a third step, similar reactions have been expected. An electron transfer process involving DTA excited state and an electron doublet of S atom on benzothiazole ring takes place and a radical cation ( $S^{*+}$ ) is formed. A further reaction with superoxide or hydroxide ion in aqueous solution gives then rise to the sulfoxide derivative (product 5) as described in the literature [33]. In our conditions, the reaction with  $O_2^{\cdot-}$  could be favored because of its formation through the reoxidation reaction involving the reduced DTA and dissolved oxygen.

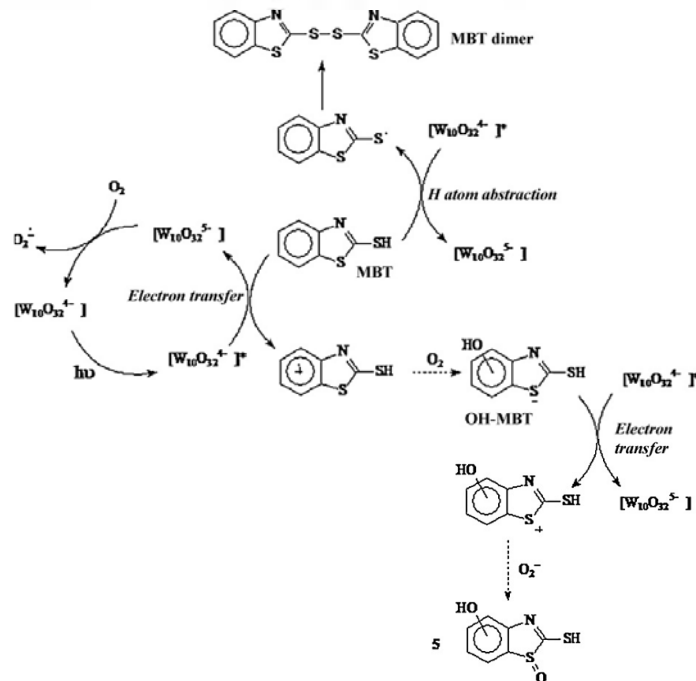


Fig. 4. Degradation mechanism of MBT in the presence of DTA under irradiation at 365 nm.

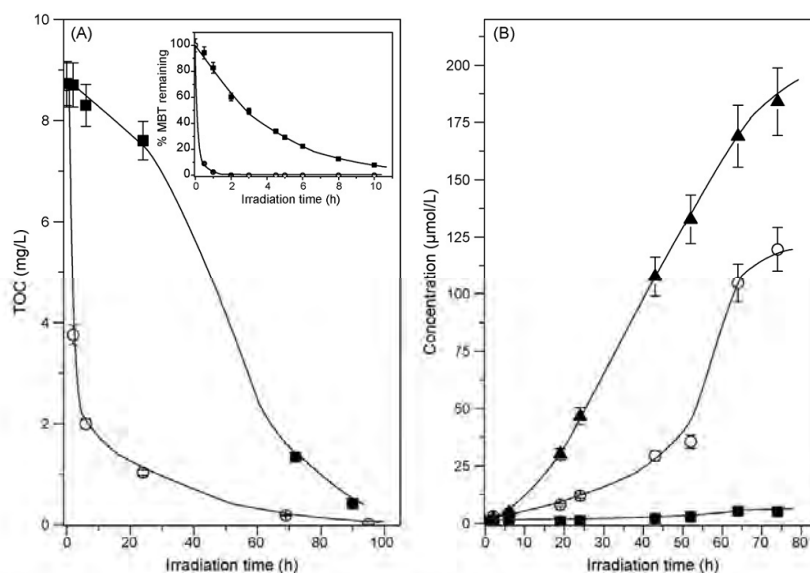


Fig. 5. (A) TOC evolution and degradation of MBT (insert) in the presence of DTA (■) and in the presence of  $\text{TiO}_2$  (○); (B) formation of inorganic ions upon irradiation of MBT in the presence of DTA: sulphate (▲), nitrate (■) and ammonium ions (○) [MBT] =  $1.0 \times 10^{-4}$  M, [DTA] =  $2.0 \times 10^{-3}$  M, [ $\text{TiO}_2$ ] = 0.2 g/L; aerated conditions,  $\lambda_{\text{irr}} = 365$  nm.

## 5. Mineralization

The mineralization of MBT has been determined by dissolved organic carbon (or total organic carbon, TOC) measurements and the formation of inorganic ions has been quantified as a function of time in aerated solutions and under irradiation at 365 nm. This set of experiments was done in order to put into evidence the photocatalyst efficiency and also the potential application of  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  in the elimination of this benzothiazole derivative. The mineralization and the degradation kinetics are represented in Fig. 5A.

As shown in Fig. 5A, the organic compounds degradation takes place on a shorter time scale than the mineralization. The total disappearance of MBT is effective in 20 h when its total mineralization is observed after 100 h under irradiation. This result indicates that the mineralization is initiated by the MBT photoproducts' elimination and the presence of a short induction period during the formation of inorganic species ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ ) confirms this hypothesis (Fig. 5B). The correlation between the decrease in organic dissolved carbon concentration and the formation of inorganic ions is evidenced by the corresponding kinetics presented in Fig. 5A and B. After 90 h upon irradiation, the mineralization of MBT is almost total (92% of disappearance) and the concentration of sulphate ions is equal to  $1.9 \times 10^{-4}$  M, which corresponds to 95% of the sulphur atom present in the molecule also very similar to the expected value of  $1.84 \times 10^{-4}$  M. For the same irradiation time, the concentration of ammonium ions reaches a value around  $1.1 \times 10^{-4}$  M which is comparable to the nitrogen atoms expected value ( $0.92 \times 10^{-4}$  M); the nitrate ions were detected in very low concentration (maximum equal to  $5 \times 10^{-4}$  M). All the results are in complete agreement with the total mineralization of MBT in the presence of DTA.

Moreover, compared with the results obtained during the biodegradation of MBT in the presence of *R. rhodochrous*, the presence of DTA enhanced the elimination of MBT. In fact, the authors put into evidence that only 30% of MBT is mineralized after 128 h of incubation, this is four times less efficient than with DTA [7]. More

recent studies realized with doped titanium dioxides like photocatalyst put in evidence that around 50% of MBT are mineralized in less than 80 min [34]. In order to compare the efficiency of DTA and  $\text{TiO}_2$  in the same conditions, we also realized some degradation and mineralization experiments with Degussa P25, a conventional  $\text{TiO}_2$  photocatalyst, at a concentration equal to 0.2 g/L. The results presented in Fig. 5A show that the degradation of MBT in the presence of titanium dioxide is five times more efficient than with DTA (insert Fig. 5A) and the mineralization is reached in less than 70 h also about two times more efficiently than with DTA.

Nevertheless, we can also conclude that DTA seems to be a good candidate for the induced elimination of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous homogeneous solutions.

## 6. Conclusion

All along the study, we demonstrated the decatungstate salts were efficient in the degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous homogeneous conditions under UV irradiation. In fact, the MBT disappearance and TOC kinetics, the rate constants and also the quantum yields clearly illustrated the more important degradation and the possible total elimination of MBT when compared to direct and/or biological degradations.

The whole process revealed to be oxygen dependent because of the restricted  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  reoxidation step. The degradation of 2-mercaptobenzothiazole occurred by electron transfer and H atom abstraction processes with the very oxidative specie  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  and the main photoproducts formed were monohydroxylated products, sulfoxide derivatives and the dimer of MBT. The calculations by Gaussian 4.01 software allowed us to confirm MBT photoproducts identification considering their dipole moment and their UV-vis absorption spectrum. The total MBT mineralization was reached in the presence of DTA attesting the potential applications for the elimination of different organic pollutants and particularly benzothiazole derivatives.

## Author's personal copy

160

A. Allaoui et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212 (2010) 153–160

## Acknowledgement

Financial support (Programme National Exceptionnel (PNE) no. 148) for the PhD work by Algerian government is gratefully acknowledged.

## References


- [1] K.E. Kress, Spectrophotometric analysis of accelerator-rubber mixtures, *Anal. Chem.* 23 (1951) 313–322.
- [2] H. Yang, Y. Sun, J. Ji, W. Song, X. Zhu, Y. Yao, Z. Zhang, 2-Mercaptobenzothiazole monolayers on zinc and silver surfaces for anticorrosion, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3160–3167.
- [3] S.F. Vogt, 2-Mercaptobenzothiazole: final test rule, *Fed. Regist.* 53 (1988) 34514–34521.
- [4] C.M. Reddy, J.G. Quinn, Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2847–2853.
- [5] Y. Yoshioka, Y. Ose, A quantitative structure–activity relationship study and ecotoxicology risk quotient for the protection from chemical pollution, *Environ. Toxicol. Water Qual.* 8 (1993) 87–100.
- [6] L.S. Gold, T.H. Slone, B.R. Stern, L. Bernstein, Comparison of target organs of carcinogenicity for mutagenic and non-mutagenic chemicals, *Mutat. Res.* 296 (1993) 75–100.
- [7] N. Haroune, B. Combourieu, P. Besse, M. Sancelme, A. Kloepfer, T. Reemtsma, H. De Wever, A.M. Delort, Metabolism of 2-mercaptobenzothiazole by *Rhodococcus rhodochrous*, *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (2004) 6315–6319.
- [8] A. Drotar, G.A. Burton, J.E. Tavernier, R. Fall, Widespread occurrence of bacterial thiol methyltransferases and the biogenic emission of methylated sulfur gases, *Appl. Environ. Microbiol.* 53 (1987) 1626–1631.
- [9] M.A. Malouki, C. Richard, A. Zertal, Photolysis of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous medium. Laboratory and field experiments, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 167 (2004) 121–126.
- [10] B.G. Brownlee, J.H. Carey, G.A. MacLinnis, I.T. Pellizzari, Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles, *Environ. Toxicol. Chem.* 11 (1992) 1153–1168.
- [11] O. Fiehn, G. Wegener, J. Jochimsen, M. Jekel, Analysis of the ozonation of mercaptobenzothiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid- and gas chromatography and capillary electrophoresis, *Wat. Res.* 32 (1998) 1075–1084.
- [12] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, S. Zhou, Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxalate suspension under UVA light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 426–433.
- [13] M.H. Habibi, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO<sub>2</sub> suspension, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 57–63.
- [14] F.B. Li, X.Z. Li, K.H. Ng, M.F. Hou, Photocatalytic degradation of odorous pollutant: 2-mercaptobenzothiazole in aqueous suspension using Nd<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1–7.
- [15] A. Mylonas, E. Papaconstantinou, On the mechanism of photocatalytic degradation of chlorinated phenols to CO<sub>2</sub> and HCl by polyoxometalates, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 94 (1996) 77–82.
- [16] C. Tanielian, I.N. Lykakis, R. Seghrouchni, F. Coughnon, M. Orfanopoulos, Mechanism of decatungstate photocatalyzed oxygenation of aromatic alcohols. Part I. Continuous photolysis and laser flash photolysis studies, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 170–175.
- [17] C. Tanielian, K. Duffy, A. Jones, Kinetic and mechanistic aspects of photocatalysis by polyoxotungstates: a laser flash photolysis, pulse radiolysis and continuous photolysis study, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4276–4282.
- [18] C. Tanielian, Decatungstate photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1165–1181.
- [19] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire, Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate, *Catal. Today* 54 (1999) 297–307.
- [20] S. Rafiqah, P. Wong-Wah-Chung, C. Forano, M. Sarhaka, Photocatalytic degradation of metsulfuron methyl in aqueous solution by decatungstate anions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 199 (2008) 297–302.
- [21] A. Mylonas, E. Papaconstantinou, V. Roussis, Photocatalytic degradation of phenol and *p*-cresol by polyoxotungstates. Mechanistic implications, *Polyhedron* 15 (1996) 3211–3217.
- [22] A. Troupis, D. Tsipi, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photolytic and photocatalytic decomposition of fenitrothion by PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> and TiO<sub>2</sub>: a comparative study, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 175–183.
- [23] P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalysis by polyoxometalates and TiO<sub>2</sub>: a comparative study, *Catal. Today* 124 (2007) 149–155.
- [24] A. Mylonas, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 114 (1996) 191–200.
- [25] D. Sattari, C.L. Hill, Photochemical dehalogenation of carbon tetrachloride by alcohols catalysed by polyoxotungstates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 8 (1990) 634–635.
- [26] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani, J. Delaire, Potential application of solar reactions photocatalysed by the decatungstate anion, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 430–436.
- [27] R.F. Renneke, M.I. Pasqual, C.L. Hill, Polyoxometalate systems for the catalytic selective production of nonthermodynamic alkenes from alkanes. Nature of excited-state deactivation processes and control of subsequent thermal processes in polyoxometalate photoredox chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6585–6594.
- [28] J.G. Calvert, J.M. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, 1996, pp. 783–786.
- [29] A.K. Rai, K.N.R. Singh, V.B. Singh, FTIR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole, *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 483–490.
- [30] J.J. Hastings, O.W. Howarth, A <sup>183</sup>W, <sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2 (1992) 209–215.
- [31] F.R. Buchman, A.O. Reims, H. Sargent, mercaptobenzothiazoles: oxidation and alkylation studies, *J. Org. Chem.* 6 (1941) 764–773.
- [32] C. Parkanyi, A.O. Abdelhamid, Photodegradation of pesticides: photolysis of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole, *Heterocycles* 23 (1985) 2917–2926.
- [33] B.L. Miller, T.D. Williams, C. Schöneich, Mechanism of sulfoxide formation through reaction of sulfur radical cation complexes with superoxide or hydroxide ion in oxygenated aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11014–11025.
- [34] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> suspension for odour control, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 185–194.

## Annexe 2 :

Publication de travail sur MBTU en milieu aqueux :

*Efficient degradation of methabenzthiazuron photoinduced by decatungstate anion in water: Kinetics and mechanistic studies*, A. Allaoui, M.A. Malouki , P. Wong-Wah-Chung, Chemosphere, 85. (2011) 558–564.


Chemosphere 85 (2011) 558–564



Contents lists available at ScienceDirect

**Chemosphere**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)



---

**Efficient degradation of methabenzthiazuron photoinduced by decatungstate anion in water: Kinetics and mechanistic studies**

A. Allaoui<sup>a,b,d</sup>, M.A. Malouki<sup>a</sup>, P. Wong-Wah-Chung<sup>c,d,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire des Techniques Innovantes pour la Préservation de l'Environnement, Université Mentouri, 25000 Constantine, Algeria  
<sup>b</sup>Clermont Université, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France  
<sup>c</sup>Clermont Université, ENSCCF, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France  
<sup>d</sup>CNRS, UMR 6505, LPMM, F-63173 Aubière, France

---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
Received 31 January 2011  
Received in revised form 16 June 2011  
Accepted 17 June 2011  
Available online 14 July 2011

*Keywords:*  
Methabenzthiazuron  
Herbicide  
Decatungstate anion  
Photoinduced degradation  
UV light  
Mineralisation

**ABSTRACT**

This study concerns the elimination of methabenzthiazuron (MBTU) photocatalysed by sodium decatungstate salts  $W_{10}O_{36}^{4-}$  (DTA) in aqueous solution under irradiation at 365 nm. Ninety percentage of MBTU ( $10^{-4}$  M) is mineralised in the presence of the photocatalyst ( $2 \times 10^{-4}$  M) after 7 d under exposure and the formation of nitrate, sulphate and ammonium confirmed this phenomenon. In aerated conditions, the photodegradation rate of MBTU clearly increased in the presence of DTA by a factor of 40 when compared to direct photolysis with  $\Phi_{MBTU} = 2.5 \times 10^{-2}$  and  $t_{1/2}$  (MBTU) = 1.4 h. Oxygen appeared essential since 2 times inhibition of MBTU disappearance and the photocatalytic cycle interrupt were observed in the absence of oxygen. The degradation mechanism has been elucidated through the photoproducts identification by LC-ESI-MS analysis. Two processes were implied in the degradation: electron transfer and H atom abstraction reactions both involving  $W_{10}O_{36}^{4-}$  excited state species. In the primary steps of the degradation, the aromatic ring hydroxylation was observed by electron transfer leading to OH-MBTU isomers and H atom abstraction reaction gave benzthiazuron and a supposed demethylated product. Secondary oxidations permitted the hydroxylation of both products.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Methabenzthiazuron (1-(1,3-benzothiazol-2-yl)-1,3-dimethylurea or MBTU) is a selective herbicide widely used to control the broad-leaved weeds and grasses in the winter corn culture and the spring wheat (Tomlin, 2000). This herbicide has been distributed for more than 30 years and it is still used in Europe. MBTU has also been classified as a potential aquatic pollutant because of its strong toxicity on aquatic microorganisms and because it has been detected in surface water (Vanneuïn river) in France with a concentration equal to  $2200 \text{ ng L}^{-1}$  (Jrace-Guigand et al., 2004). This concentration significantly exceeds the acceptable maximal dose for the drinking water which is  $100 \text{ ng L}^{-1}$  (Official Journal of European Communities, directive 80/778/EEC, 1980).

As a consequence, the fate and the elimination of this herbicide in various environmental compartments become of a great concern. One of the first studies on MBTU fate in soils provided that MBTU is almost totally degraded after 6 months (Cheng and

Führ, 1976). Similar studies have been realized in pea crops soils and in environmental conditions (Cheng et al., 1978; Rouchaud et al., 1988; Pütz et al., 1998). All the authors confirmed that MBTU remained in soils during few months and they also showed that MBTU disappearance led to a demethylated compound, N-(2-benzothiazolyl)urea (AMBTU). In addition, Rouchaud and coworkers (1988) detected the formation of amine products in soils: 2-amino-benzothiazole and 2-methylamino-benzothiazole. According to these results, MBTU biodegradation has been investigated in the presence of different microorganisms; the authors found that the biodegradation depends on the microorganisms: it was negligible in the presence of *Hypocrea Cf. pilulifera* (6% of disappearance in 7 months) but more significant in the presence of *Aspergillus niger* (50% of disappearance in 2 d) (Goettfert et al., 1978; Malouki et al., 2003). The main metabolites detected were AMBTU and 6-hydroxy-methabenzthiazuron (6-OH-MBTU). Only two studies on MBTU behaviour under direct irradiation have been reported. The first study was MBTU direct photolysis ( $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ) in organic solvents. Sakriss et al. (1976) provides evidence of several photoproducts resulting from demethylation reaction, open ring reaction, among others. The more recent studies on MBTU photochemical behaviour were performed in aqueous solution (Malouki et al., 2003; Malouki et al., 2005). The results showed a very low direct photodegradation but a more efficient MBTU degradation was

\* Corresponding author at: Clermont Université, ENSCCF, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France. Tel.: +33 473 407172; fax: +33 473 407700.

E-mail address: pascal.wong-wah-chung@univ-bpclermont.fr (P. Wong-Wah-Chung).



observed when photoinduced by nitrate or nitrite ions. MBTU oxidation occurred by the attack of OH radicals formed by  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  irradiation and the main photoproducts resulted from demethylation or hydroxylation reactions. In addition, the nitrate or nitrite induced degradation permitted partial mineralisation of MBTU (60% in 1 week).

Because of the remaining of MBTU in natural compartments and its established toxicity and low photo and biodegradabilities, we focused our study on MBTU potential elimination under UV irradiation in the presence of a polyoxometalate (POM): the decatungstate anions  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  (DTA). The system using DTA and UV irradiation was considered because of the demonstrated efficient induced degradation of DTA in the elimination of many organic pollutants in water (chlorinated phenols, pesticides, aromatic and aliphatic alcohol, alkenes, heterocyclic compounds) (Mylanos and Papaconstantinou, 1996; Mylanos et al., 1996a,b; Texier et al., 1999; Tanielian et al., 2003; Lykakis et al., 2006; Tanielian et al., 2007; Rafiqah et al., 2008; Allaoui et al., 2010). The well-known DTA reactivity involves the formation of a very oxidative species in the excited state  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-*}$ . This allows the degradation of organic pollutants by H atom abstraction and/or by electron transfer. Then, the DTA reduced species ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$ ) is regenerated in the presence of oxygen and the obtained catalytic cycle could lead to the continuous degradation of organic molecules (Tanielian et al., 1997; Tanielian, 1998; Texier et al., 1999; Rafiqah et al., 2008).

The present work deals with MBTU photodegradability in the presence of DTA under UV irradiation in homogeneous aqueous solutions. Our purpose was to investigate the MBTU elimination efficiency through the determination of rate constants and quantum yields, and considering the effect of the oxygen concentration. In addition, regarding the photoproducts identification, mechanistic pathways involved in the primary steps of the degradation will be proposed to have a better insight into MBTU elimination scheme.

## 2. Experimental part

### 2.1. Materials

DTA was prepared and its structure was confirmed according to previous works (Renneke et al., 1990; Texier et al., 1999; Allaoui et al., 2010). MBTU was obtained from Riedel-de-Haën (99.9% purity) and used without further purification. Methanol was from Carlo Erba (HPLC grade) and other chemicals were of purest grade commercially available and used without further purification.

Solutions were prepared with water purified by a Millipore Milli-Q device and the ionic strength was not controlled. The deaeration and the oxygenation of the solutions were accomplished respectively by bubbling  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  for a maximum of 30 min at room temperature (around 20 °C) before irradiation and all along the irradiation period. DTA solutions were freshly prepared and mixed with MBTU solutions before irradiation. No filtration was required regarding the high solubility of DTA in water (Texier et al., 1999).

### 2.2. Procedures

Two irradiation setups emitted at 365 nm were used during all the study. Quantum yields were calculated from results obtained after monochromatic irradiation at 365 nm. Irradiations were conducted with a xenon lamp (1 kW) equipped with a LOT Oriel grating monochromator. The beam was parallel and the reactor was a quartz cell of 1 cm or generally 2 cm path length. The photonic flux at 365 nm measured by ferrioxalate actinometry was equal to  $2.4 \times 10^{14} \pm 0.2 \times 10^{14}$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Calvert and Pitts, 1996).

The kinetics establishment and the photoproducts identification were achieved by using a cylinder reactor made in stainless steel. The container was equipped with three high-pressure mercury lamps (black lamp, Mazda MAW 125 W) emitted selectively at 365 nm (97% of the emission) and symmetrically installed in the down part of the cylinder. The reactor, a water-jacketed Pyrex tube ( $\phi = 2.8$  cm) containing a maximum of 100 mL solution, was located in the centre. The solution was continuously stirred and cooled by the water flow of a cryostat ( $T = 20$  °C) during irradiation experiments.

Concentration evolutions were determined by LC experiments using a waters liquid chromatography system equipped with two waters 510 pumps, an automatic injector model waters 717 and a waters 996 diode array UV-Visible detector. An Agilent reverse phase column (Eclipse XDB-C8, 5  $\mu\text{m}$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm) and mixture of water/methanol (40/60, v/v) was used to obtain a correct elution of MBTU. The flow rate was 1 mL  $\text{min}^{-1}$  and the injected volume was 30  $\mu\text{L}$ .

Absorption spectra were recorded on a Cary 3 double beam spectrophotometer. Inorganic ions concentrations were followed by ionic chromatography (Dionex DX320, column AS11 for anions; Dionex ICS1500, column CS16 for cations) while the mineralisation was monitored by dissolved organic carbon (DOC) measurements with a Shimadzu TOC 5050.

The photoproducts identification was carried out by LC-MS studies realized with equipments and experimental conditions described in a previous study (Allaoui et al., 2010).

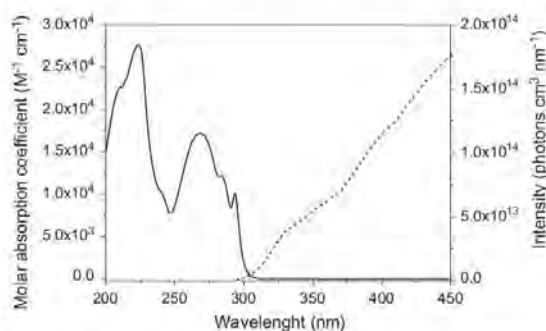


Fig. 1. Absorption spectrum of MBTU (—) in water and solar flux emission in summer (---).

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Kinetics of MBTU in the presence of decatungstate anion

The degradation of MBTU ( $10^{-4}$  M) was first studied in the absence of  $W_{10}O_{32}^{4-}$  under 365 nm irradiation to evaluate the direct photodegradation. This contribution has to be considered for determination of DTA photocatalytic efficiency. On the UV-Visible absorption spectrum of MBTU (Fig. 1), a large band appears in the UV region with a maximum absorbance at 268 nm ( $\epsilon = 16\,300 \pm 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); this band is attributed to the  $\pi-\pi^*$  transition in the aromatic ring. Moreover, MBTU spectrum presents a shoulder at 280 nm and a shaped band, finger like at 295 nm ( $\epsilon = 8800 \pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) which is attributed to the  $n-\pi^*$  transition and a minor overlap with the solar emission spectrum can also be noted in Fig. 1.

The degradation of MBTU ( $10^{-4}$  M) was also investigated in the presence of  $W_{10}O_{32}^{4-}$  ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) under irradiation at 365 nm in various oxygen concentration conditions: aerated, oxygenated and oxygen free solutions. The pH measured for MBTU-DTA solutions were around 4.2; this value indicates that species like Keggin-type POMs ( $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ) can be neglected and the main species in solution are  $W_{10}O_{32}^{4-}$  (Hastings and Howarth, 1992; Rafqah et al., 2008). In addition, the direct elimination of MBTU was evaluated in aerated conditions and the kinetics obtained (Fig. 2) allowed us to confirm that such process is almost insignificant compared to DTA induced degradation.

During this work, MBTU degradation has been evaluated by initial rate constants, half-life times and quantum yields determinations and the results are presented in Table 1. The apparent first order rate constants of MBTU consumption have been calculated in aerated and oxygen saturated conditions because these kinetics could be treated in first-order form considering oxygen and  $W_{10}O_{32}^{4-}$  concentrations invariable.

In aerated conditions, MBTU disappearance was almost totally reached in 8 h demonstrating that the photocatalysis process increases 10 times MBTU degradation when compared to the direct photodegradation (see Fig. 2). Additionally, it is worth noting that the initial degradation rate constant is 40 times faster for MBTU in the presence of DTA and in aerated solutions compared to the value obtained in the absence of decatungstate (Table 1). The results indicate the major catalyst role in the primary steps of the degra-

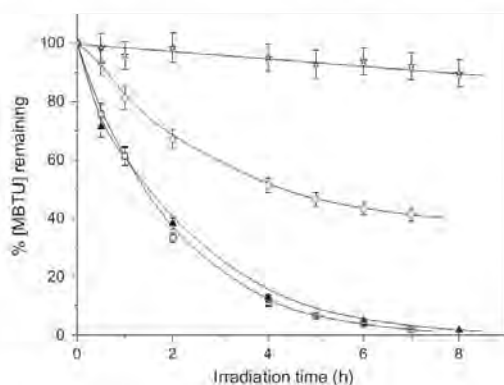


Fig. 2. Evolution of MBTU ( $10^{-4}$  M) concentration in water under irradiation at 365 nm:  $\circ$  without  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , aerated solution, in the presence of  $W_{10}O_{32}^{4-}$  ( $2 \times 10^{-4}$  M):  $\blacktriangle$  aerated solution,  $\diamond$  unaerated solution,  $\square$  oxygen saturated solution.

Table 1

Initial rate constants, half-life times and quantum yields of MBTU ( $10^{-4}$  M) degradation in the presence of DTA ( $2 \times 10^{-4}$  M) under irradiation at 365 nm.

Conditions	$k$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$\phi_{MBTU}$
Direct photolysis	0.011	53	–
Aerated	0.50	1.4	0.025
Oxygen saturated	0.54	1.3	0.03
Deoxygenated	–	–	0.006

ation and also suppose a minor involvement of the direct photolysis in MBTU elimination in our experimental conditions. The remarkable decrease of half-life times clearly illustrates the influence of DTA in MBTU elimination. In fact, the MBTU half-life time is shorter by a factor of 38 in aerated conditions. Nevertheless, the efficient photocatalysis reaction with DTA appeared to be highly dependent on oxygen concentration.

#### 3.1.1. Effect of oxygen on MBTU degradation

As shown in Fig. 2, MBTU degradation is significantly inhibited in unaerated conditions (around 50% of inhibition) while in oxygen saturated solution no difference is observed compared to the kinetics in aerated solution.

In the absence of oxygen, the degradation inhibition could be explained by the restricted reoxidation of the reduced catalyst. This well known behaviour occurs by the accumulation of the reduced species  $W_{10}O_{32}^{2-}$  in the solution under UV irradiation leading to the catalytic cycle opening with the observation of a blue coloration. Nevertheless, the availability of initial decatungstate ions and some residual oxygen in the solution could explain the initial fast MBTU degradation until a plateau is reached after 50% of conversion. This plateau value is obtained after the total consumption of initial DTA and residual oxygen and the subsequent kinetics is also corresponding to the one noticed for the direct photolysis.

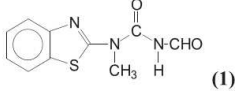
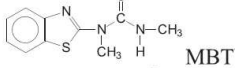
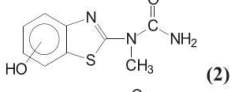
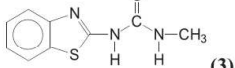
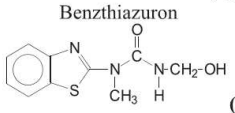
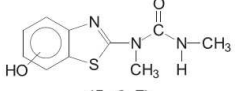
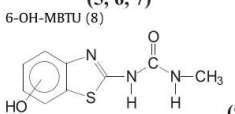
Concerning the degradation in oxygen saturated conditions, the results pointed out that oxygen concentration in aerated solution is most likely sufficient to allow the total reoxidation of  $W_{10}O_{32}^{2-}$ . In fact, half life-times, rate constants and quantum yields are similar in both conditions. The oxygen effect is underlined by the considerable increase of quantum yields as a function of oxygen concentration according to the decrease order: deoxygenated < aerated < oxygen saturated. This validates the major role of oxygen in the reoxidation process of reduced decatungstate  $W_{10}O_{32}^{2-}$  and also its significant involvement in the photocatalytic reaction in the first steps of the degradation.

#### 3.2. Identification of MBTU degradation products in the presence of decatungstate anion

Solutions of decatungstate and MBTU were analysed by HPLC all along the irradiation period in order to detect degradation products and to allow their identification. The main photoproducts have been identified by LC-ESI-MS analysis in the positive mode after suitable irradiation times. The degradation products are listed in Table 2. Aerated solutions of MBTU and decatungstate, irradiated 2 h and 4 h at 365 nm for a conversion extent of roughly 60% and 85% respectively, have been analysed by LC-MS in the positive mode. Considering the direct photodegradation negligible (3% after 4 h) and the absorbance in favour of DTA ( $\epsilon_{DTA} = 1800 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and  $\epsilon_{MBTU} = 0 \pm 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), the photoproducts obviously resulted from  $W_{10}O_{32}^{4-}$  induced degradation. On the basis of LC-ESI-MS results, many photoproducts have been detected and nine of them have been clearly identified. The results are gathered in Table 2.

The photoproduct (1) with a retention time 12.8 min was supposed to be an oxidised form of MBTU regarding the ratio  $m/z = 236$  and 258 for the molecular ions respectively  $[M+H]^+$  and

**Table 2**  
Proposed structure for MBTU photoproducts by LC–MS analysis.

Retention time (min)	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Observed ion <i>m/z</i> (abundance) %	$\lambda_{\max}$ absorbance (nm)	Proposed structure
12.8	235	258 (25); [M+Na] <sup>+</sup> 236 (100); [M+H] <sup>+</sup> 165 (100); 236 – 71 (-CONHCHO)	277; 298	 (1)
12.3	221	222 (100); [M+H] <sup>+</sup> 165 (80); 222 – 57 (-CONHCH <sub>3</sub> )	268; 295	 MBTU
11.6	223	224 (70); [M+H] <sup>+</sup> 181 (100); 224 – 43 (-CONH <sub>2</sub> )	250, 284	 (2)
10.9	207	230 (10); [M+Na] <sup>+</sup> 208 (100); [M+H] <sup>+</sup> 151 (50); 208 – 57 (-CONHCH <sub>3</sub> )	268; 295	 (3)
10.8	237	238 (8); [M+H] <sup>+</sup> 220 (100); 238 – 18 (-H <sub>2</sub> O)	268; 294	 Benzthiazuron (4)
11 10.3 10.1	237	238 (100); [M+H] <sup>+</sup> 181(40); 238 – 57 (-CONHCH <sub>3</sub> )	278 shoulder 305 227; 284 269; 303	 (5, 6, 7)
9.8 8.7	223	224 (100); [M+H] <sup>+</sup> 167 (50); 224 – 57 (-CONHCH <sub>3</sub> )	227; 278 242; 274	 6-OH-MBTU (8) (9)

[M+Na]<sup>+</sup> higher than those observed for the initial product. The specific fragment obtained with a ratio *m/z* = 165 which corresponds to the loss of CONHCHO part indicates the presence of an aldehyde function on the urea side chain and confirms that the aromatic part is unchanged.

Another degradation product, product (2), with the ratio *m/z* = 224 and 181 for the ions [M+H]<sup>+</sup> and [M-CONH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> respectively, was proposed to be a hydroxylated form of demethylated MBTU. Indeed, the ion fragment at *m/z* = 181 confirms the dealkylation of the urea side chain and the higher mass obtained after this fragmentation compared to the one observed for product (1) (*m/z* = 165) suggested the presence of an OH group on the aromatic ring.

The presence of demethylated MBTU (3) has been suggested regarding the ratio *m/z* = 208 and 230 for respectively [M+H]<sup>+</sup> and [M+Na]<sup>+</sup> ions at 10.9 min. The hypothesis of benzthiazuron formation has been confirmed by the fragment obtained at *m/z* = 151, which corresponds to the loss of CONCH<sub>3</sub> chain, implying that no alteration appears in the urea side chain. Moreover, the similarity between benzthiazuron and MBTU UV–Visible spectra corroborates that the aromatic part of MBTU has not been modified.

Four OH-MBTU isomers (5–8) were assigned to the peaks at 11, 10.3, 10.1 and 9.8 min with a positive ion at *m/z* = 238 ([M+H]<sup>+</sup>), which is close to the molecular weight of OH-MBTU (237). The ion fragment at *m/z* = 181 was attributed to the amide chain loss which was observed for all OH-MBTU isomers. Moreover, the maximum of absorbance around 300 nm and the retention time above

11 min confirm the hypothesis of a compound with a lower  $\pi^*$  excited state energy and a higher polarity compared to MBTU. In fact, an OH group on the aromatic ring could induce an electronic delocalization growth. Moreover, regarding the UV–Visible spectrum (shape and maxima) of hydroxylated MBTU products, 6-OH-MBTU (8) has been clearly identified with a retention time equal to 9.8 min.

Another product (4) with different ratio *m/z* than OH-MBTU has been identified at 10.8 min; the hypothesis of an OH-MBTU isomer has been rejected because of a main fragment at *m/z* = 220 and the absence of the fragment corresponding to the amide loss chain at *m/z* = 181. As a consequence, a modification in the side chain has been taken into account and the loss of an H<sub>2</sub>O group has been supposed for the fragment at 220. A hydroxylation of the terminal methyl group on the side chain was also proposed.

At 8.7 min, the product (9) assignment was based on the peak at *m/z* equal to 167 which corresponds to the loss of the amide chain when compared to the fragment at 224. No fragment resulting from dehydrated product has been observed, implying that no OH group is present on the side chain of MBTU. The peak at *m/z* = 224 is therefore an addition of an OH group on benzthiazuron (M + 16) and more precisely a hydroxylation of the aromatic ring.

### 3.3. Mechanistic pathways of MBTU photodegradation in the presence of decatungstate anion

A mechanism of MBTU degradation in the presence of DTA based on the photoproducts detected within the present study is

proposed in Fig. 3. Two different pathways have been expected in the primary steps of the degradation: H atom abstraction (A and B) leading to hydroxylation and demethylation processes and electron transfer (C) leading to hydroxylation reaction.

The dealkylation process occurs mainly by H atom abstraction by  $W_{10}O_{32}^{4-}$  excited state species and the obtained radical could evolve, in the presence of oxygen, to give benzthiazuron through peroxy radical formation and hydrolysis or decomposition after disproportionation (pathway A) (Macounová et al., 2003). All the attempts to elucidate the formation of aldehyde and alcohol derivative of MBTU through this pathway failed. Benzthiazuron is also converted in product (9) by a well-know electron transfer process and a reaction with superoxide anion  $O_2^{\cdot-}$  (or its protonated form  $HO_2^{\cdot}$ ), produced by the reduction of  $W_{10}O_{34}^{4-}$  with dissolved  $O_2$ , that allows the aromatic ring hydroxylation (Mylanos and Papaconstantinou, 1996). Two pathways have to be considered to explain the hydroxylated compounds detected: with OH group on the aromatic ring (four isomers) and either with OH on the terminal urea chain (product (4)). Products (1) and (4) are produced through a first H atom abstraction process between the terminal methyl on the urea side chain and DTA excited state and a secondary disproportionation reaction in the presence of oxygen (pathway B). The demethylated product resulting from product (4) decomposition or either from product (1) hydrolysis was not detected but its formation has been suggested by the presence of its hydroxylated derivative: the product (2). OH-MBTU isomers are engendered by a primary electron transfer process involving the aromatic ring and DTA excited state species which leads to the radical cation. Such radical is then transformed in four isomers in the presence of  $O_2^{\cdot-}$  and/or  $HO_2^{\cdot}$  (pathway C).

### 3.4. Mineralisation of MBTU in the presence of decatungstate anion

The mineralisation of MBTU and the formation of inorganic species have been determined as a function of irradiation time in aerated conditions. The mineralisation and degradation kinetics are represented in Fig. 4a. The degradation of MBTU takes place before mineralisation: the total disappearance of MBTU was reached in 12 h while 90% of mineralisation is observed after 170 h under irradiation (around 7 d). The results indicate that the mineralisation is initiated by the photoproducts elimination and the presence of a short induction period in DOC evolution confirms this hypothesis (insert Fig. 4a). The correlation between the decrease in organic dissolved carbon concentration and the formation of inorganic ions is evidenced in Fig. 4a and b. It is worth mentioning that the formation of nitrate, sulphate and ammonium ions begins after a short lag period (around 10 h) and subsequently increases continuously for nitrate and sulphate ions. The ammonium kinetics is more complicated and two behaviours can be distinguished: until 60 h under irradiation, the ammonium ions concentration continually increases and for prolonged irradiation, the formation slows down and reaches a value equal to around 89  $\mu\text{M}$ . After 160 h under irradiation, the concentration of nitrate and ammonium ions is corresponding to 50% of the initial nitrogen concentration. This value is below the DOC disappearance (86%) because in our experimental conditions it was impossible to quantify other forms of nitrogen species like nitrite ions; this could explain the observed negative mass balance. For the same irradiation time, the concentration in sulphate ions is equal to around 80  $\mu\text{M}$  which represents almost all the sulphur atoms released by MBTU ( $0.86 \times 10^{-4}$  M).

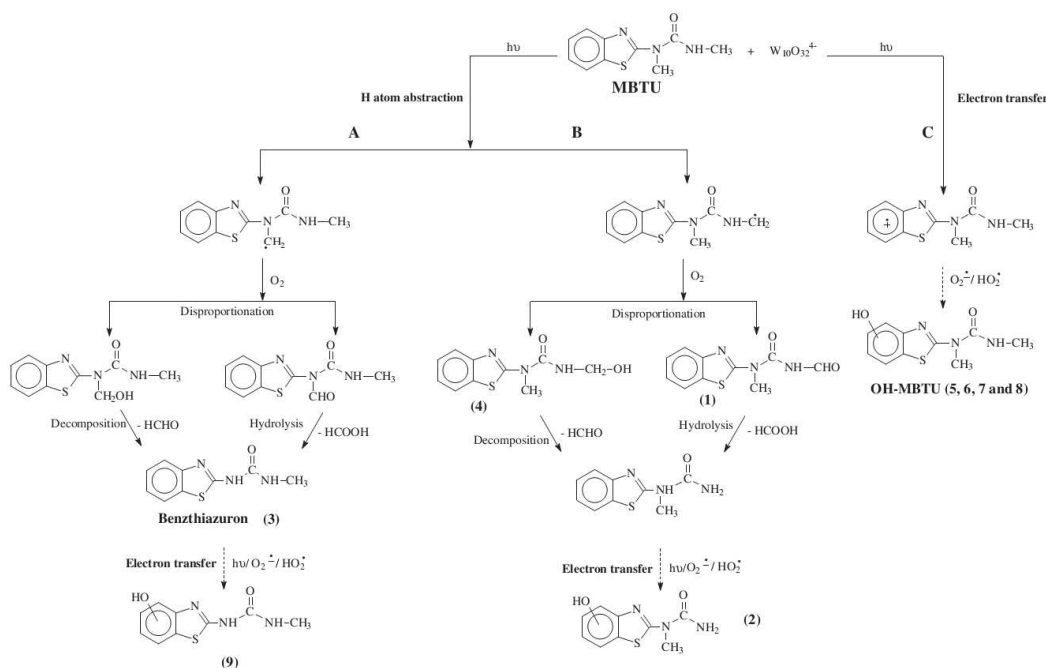


Fig. 3. Degradation mechanism of MBTU ( $10^{-4}$  M) in the presence of DTA ( $2 \times 10^{-4}$  M) under irradiation at 365 nm in aerated conditions.

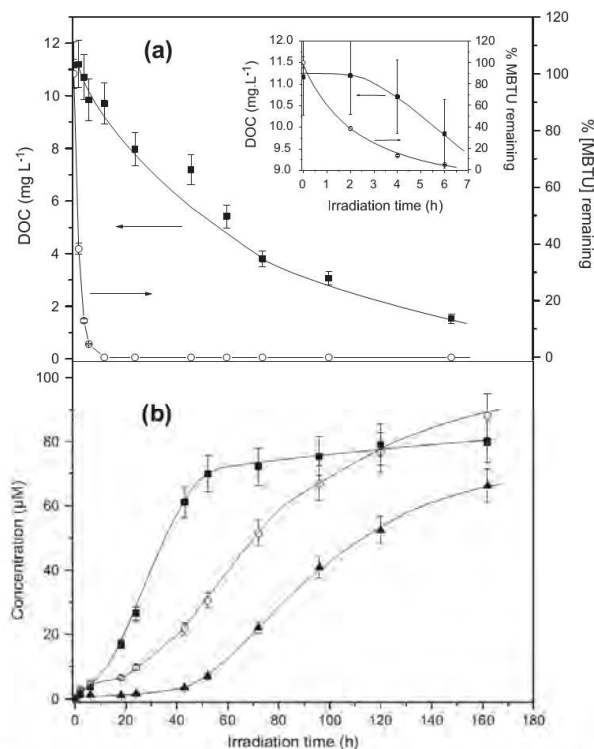


Fig. 4. DOC evolution, degradation kinetics of MBTU (a) and formation of ions (b) in aerated conditions under irradiation at 365 nm. [MBTU] =  $10^{-4}$  M, [DTA] =  $2 \times 10^{-4}$  M: ■ sulphate, ○ ammonium and ▲ nitrate.

Regarding the results presented in the literature on MBTU mineralisation, only one study was interested in the total elimination of this benzothiazole compound. The authors showed that 60% of MBTU was mineralized after 7 d under irradiation (Malouki et al., 2005). Accordingly, DTA seems to be an excellent candidate when efficient induced elimination of MBTU in aqueous solutions under UV irradiation is concerned.

#### 4. Conclusions

All along the study, we demonstrated the DTA efficiency in the degradation and in the elimination of MBTU in homogeneous and aqueous conditions under UV irradiation. In fact, MBTU disappearances, TOC kinetics, rate constants and also quantum yields illustrated obviously the more important degradation and elimination of MBTU compared to direct and/or biological degradations. The process was shown to be oxygen dependent because of the restricted step of  $W_{10}O_{32}^{2-}$  reoxidation and the degradation occurred in the primary steps by electron transfer and by H atom abstraction reactions followed by demethylation and hydroxylation processes.

#### Acknowledgements

Financial support (Programme National Exceptionnel, PNE No. 148) for the PhD work by Algerian government is gratefully acknowledged. We thank Bertrand Legeret (SEESIB, UMR 6504,

Clermont-Ferrand, France) for his help with the LC-MS experiments.

#### References

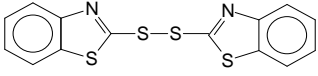
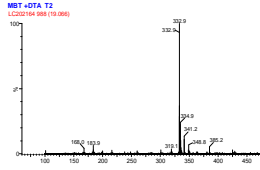
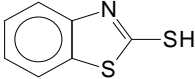
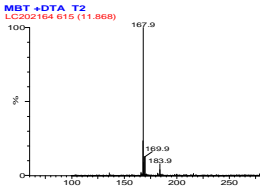
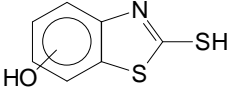
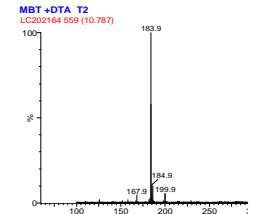
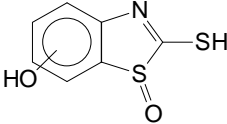
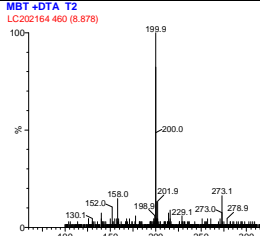
- Allaoui, A., Malouki, M.A., Wong-Wah-Chung, F., 2010. Homogeneous photodegradation study of 2-mercaptobenzothiazole photocatalysed by sodium decatungstate salts: kinetics and mechanistic pathways. *J. Photochem. Photobiol. A* 212, 153–160.
- Calvert, J.G., Pitts, J.N., 1966. *Photochemistry*. Wiley, New York, p. 786.
- Cheng, H.H., Führ, F., 1976. Extraction of methabenzthiazuron from the soil. *J. Agric. Food Chem.* 24, 421–424.
- Cheng, H.H., Führ, F., Jarczyk, H.J., Mittelstaedt, W., 1978. Degradation of methabenzthiazuron in the soil. *J. Agric. Food Chem.* 26, 595–599.
- Goettfert, J., Parlar, H., Korte, F., 1978. Microbial transformation of [<sup>14</sup>C] methabenzthiazuron by the soil fungus *Hypocrea Cf. pilulifera* Webster St. Con: isolation, identification, and characterization of some metabolites from the chloroform extract. *J. Agric. Food Chem.* 26, 628–632.
- Hastings, J.J., Howarth, O.W., 1992. A <sup>183</sup>W, <sup>1</sup>H and <sup>17</sup>O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 209–215.
- Irace-Guigand, S., Aaron, J.J., Scribe, P., Barcelo, D., 2004. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere* 55, 973–981.
- Lykakis, I.N., Vougioukalakis, G.C., Orfanopoulos, M., 2006. Homogeneous decatungstate-catalyzed photooxygenation of tetrasubstituted alkenes: a deuterium kinetic isotope effect study. *J. Org. Chem.* 71, 8740–8747.
- Macounová, K., Krýsová, H., Ludvík, J., Jirkovský, J., 2003. Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles. *J. Photochem. Photobiol. A* 156, 273–282.
- Malouki, M.A., Giry, G., Besse, P., Combourieu, B., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Richard, C., Delort, A.-M., 2003. Sequential bio- and phototransformation of the herbicide methabenzthiazuron in water. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 2013–2019.

- Malouki, M.A., Lavedrine, B., Richard, C., 2005. Phototransformation of methabenzthiazuron in the presence of nitrate and nitrite ions. *Chemosphere* 60, 1523–1529.
- Mylanos, A., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., 1996a. Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 114, 191–200.
- Mylanos, A., Papaconstantinou, E., 1996b. On the mechanism of photocatalytic degradation of chlorinated phenols to CO<sub>2</sub> and HCl by polyoxometalates. *J. Photochem. Photobiol. A* 94, 77–82.
- Mylanos, A., Papaconstantinou, E., Roussis, V., 1996b. Photocatalytic degradation of phenol and *p*-cresol by polyoxotungstates mechanistic implications. *Polyhedron* 15, 3211–3217.
- Official Journal of European Communities, 1980. Council directive of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption, 80/778/EEC, L 229, pp. 11–28.
- Pütz, Th., Mittelstaedt, W., Führ, F., 1998. Seasonal changes of [phenyl-U-<sup>14</sup>C]methabenzthiazuron loads in soil solution under practical farming conditions. *Chemosphere* 37, 1531–1545.
- Rafiqah, S., Wong-Wah-Chung, P., Forano, C., Sarakha, M., 2008. Photocatalytic degradation of metsulfuron methyl in aqueous solution by decatungstate anions. *J. Photochem. Photobiol. A* 199, 297–302.
- Renneke, R.F., Pasquali, M., Hill, C.L., 1990. Polyoxometalate systems for the catalytic selective production of nonthermodynamic alkenes from alkanes. Nature of excited-state deactivation processes and control of subsequent thermal processes in polyoxometalate photoredox chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6585–6594.
- Rouchaud, J., Roucourt, P., Van Himme, M., Benoit, F., Ceustermans, N., Gillet, J., Plumier, W., Vulsteke, G., 1988. Metabolism of methabenzthiazuron in the soil of pea crops. *J. Agric. Food Chem.* 36, 642–645.
- Sakriss, W., Gab, S., Korte, F., 1976. Photooxidation reactions of methabenzthiazuron in solution. *Chemosphere* 5, 339–348.
- Tanielian, C., 1998. Decatungstate photocatalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 1165–1181.
- Tanielian, C., Seghrouchni, R., Schweitzer, C., 2003. Decatungstate photocatalyzed electron transfer reactions of alkenes Interception of the germinate radical ion pair by oxygen. *J. Phys. Chem.* 107, 1102–1111.
- Tanielian, C., Duffy, K., Jones, A., 1997. Kinetic and mechanistic aspects of photocatalysis by polyoxotungstates: a laser flash photolysis, pulse radiolysis and continuous photolysis study. *J. Phys. Chem. B* 101, 4276–4282.
- Tanielian, C., Lykakis, I.N., Seghrouchni, R., Cougnon, F., Orfanopoulos, M., 2007. Mechanism of decatungstate photocatalyzed oxygenation of aromatic alcohols Part I. Continuous photolysis and laser flash photolysis studies. *J. Mol. Catal. A Chem.* 262, 170–175.
- Texier, I., Giannotti, C., Malato, S., Richter, C., Delaire, J., 1999. Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catal. Today* 54, 297–307.
- Tomlin, C.D.S., 2000. The Pesticide Manual, 12th ed. British Crop Protection Council, Farnham, UK, pp. 613–614.

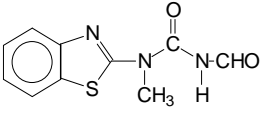
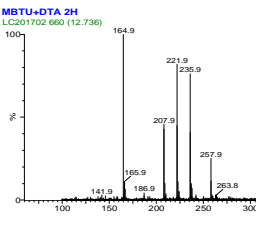
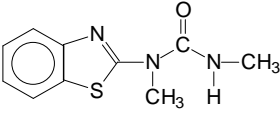
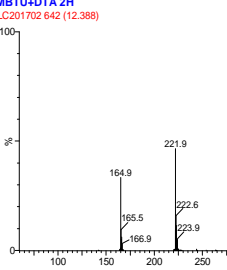
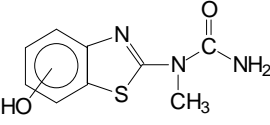
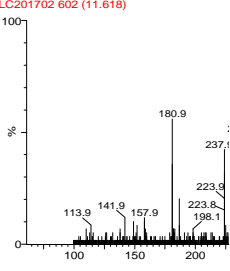
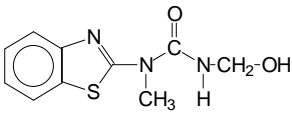
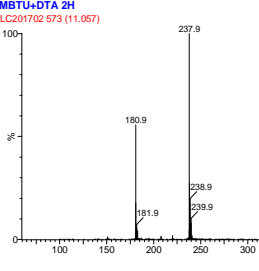
## Annexe 3:

Spectres de masse de photoproduits:

Les spectres de masse des photoproduits de MBT en présence de DTA analysés par LC-ESI-MS.

Structure proposée	Spectre de masse
 <p>Dimère (Forme disulfide)</p>	 <p>MBT +DTA T2 LC202164 988 (19.066)</p>
 <p>MBT</p>	 <p>MBT +DTA T2 LC202164 615 (11.868)</p>
 <p><u>1</u>; <u>2</u>; <u>3</u>; <u>4</u></p>	 <p>MBT +DTA T2 LC202164 559 (10.787)</p>
 <p><u>5</u></p>	 <p>MBT +DTA T2 LC202164 460 (8.878)</p>

## Les spectres de masse des photoproduits de MBTU en DTA analysés par LC-ESI-MS.

Structure proposée	Spectre de masse
 <p style="text-align: center;"><b><u>1</u></b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>MBTU</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b><u>2</u></b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b><u>5; 6; 7</u></b></p>	



## Annexe 4 :

## Listes des figures

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Structure de base des benzothiazoles.....	7
Figure I.2 : Equilibre de différentes formes de MBT.....	8
Figure I.3 : Structure de Méthabenzthiazuron.....	12
Figure I.4 : Structures de MABTU et ABTU.....	13
Figure I.5 : Produits de déméthylation de MBTU.....	13
Figure I.6 : Mécanisme de photodégradation de MBTU à $\lambda > 290$ nm a) dans l'acétone, b) mélange eau/acétone.....	15
Figure I.7 : Mécanisme de photodégradation de MBTU à $\lambda > 290$ nm dans un mélange eau/méthanol.....	16
Figure I.8 : Mécanisme réactionnel de dégradation de MBTU sous irradiation en présence d'ions nitrate.....	17
Figure I.9 : Voie métabolique proposé pour MBT en présence de Rhodococcus rhodochrous.....	18
Figure I.10 : Mécanisme de photolyse directe du MBT en milieu organique.....	19
Figure I.11 : Photolyse du TCMTB.....	20
Figure I.12 : produits de photodégradation de MBT à 313 nm.....	21
Figure I.13 : Structure de BTOSO <sub>2</sub> et OBT.....	21
Figure I.14 : Voies de photodégradation de MBT en présence de TiO <sub>2</sub> .....	24
Figure I.15 : Structure cristalline de W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup> .....	25
Figure I.16 : Spectre d'absorption UV-visible de W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup> et spectre d'émission solaire.....	26
Figure I.17 : Mécanisme réactionnel de W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup> sous irradiation lumineuse.....	26
Figure I.18 : Photoproduits de la photodégradation du 2-chlorophénol en présence de W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup> ..	28
Figure I.19 : Structure de dimères du para-crésol.....	29
Figure I.20 : Mécanisme de dégradation de l'atrazine en présence de W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup> sous irradiation lumineuse.....	31
Figure I.21 : Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....	33
Figure I.22 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en	

couche octaédrique.....	33
Figure I.23 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.....	34
Figure I.24 : Représentation schématique de la morphologie structurale de quelques minéraux argileux.....	35
Figure I.25 : processus possible de pénétration d'un photon en milieux poreux.....	37
Figure I.26 : Production de radicaux Hydroxyles à partir de l'irradiation d'une argile.....	40

## Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Figure II.1 : Spectre d'absorption UV-visible de DTA ( $2.10^{-4}M$ ) synthétisé dans l'acétonitrile...	43
Figure II.2 : Spectre infrarouge par réflexion diffuse de DTA.....	43
Figure II.3 : Protocole d'extraction des composés organiques de films d'argile.....	46
Figure II.4 : Dispositif d'irradiation à 365 nm.....	49
Figure II.5 : Spectre d'émission de la lampe MAZDA MAW 125W.....	49
Figure II.6 : Photographie et schéma de l'enceinte Suntest utilisée.....	50
Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de TOC solide réalisé avec du glucose.....	54

## Chapitre III : Photodégradation de MBT et MBTU sur argiles

Figure III.1: Spectres IR de l'argile A.....	57
Figure III.2: Spectres IR de l'argile B.....	57
Figure III.3: Spectres IR de l'argile C.....	58
Figure III.4: Diffractogramme de l'argile A.....	59
Figure III.5: Diffractogramme de l'argile B.....	60
Figure III.6 : Diffractogramme de l'argile C.....	60
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Kaolinite.....	61
Figure III.8 : Répartition de la taille des pores Kaolinite.....	62
Figure III.9 : Cinétiques d'adsorption de MBTU sur argiles.....	66
Figure III.10 : Cinétiques d'adsorption de MBT sur argiles.....	68
Figure III.11 : Cinétiques de dégradation de MBTU sur argiles.....	69
Figure III.12 : Spectres d'absorption UV-visibles des photoproduits de MBTU en présence de Montmorillonite sous irradiation à 365 nm.....	70
Figure III.13 : Cinétiques de dégradation de MBT sur argiles.....	71
Figure III.14 : Spectres d'absorption UV-visibles des photoproduits de MBT en présence de	

Montmorillonite sous irradiation à 365 nm.....	72
Figure III.15 : Cinétique de dégradation de MBTU sur argiles en phase sèche.....	74
Figure III.16 : Cinétique de dégradation de MBT sur argiles en phase sèche.....	76
Figure III.17 : cinétique des photoproduits de MBT sur kaolinite irradié en suntest.....	77
Figure III.18 : Cinétique des photoproduits de MBT sur argile (A) sous irradiation en suntest.....	79
Figure III.19 : Cinétique des photoproduits de MBT sur argile sous irradiation en suntest.....	81
Figure III.20 : Mécanisme réactionnel proposés.....	83

#### **Chapitre IV : Photodégradation de MBT et MBTU**

Figure IV.1 : Equilibre entre différentes formes de MBT.....	86
Figure IV.2 : Spectres d'absorption UV-visible de MBT ( $1 \times 10^{-4}$ M) dans l'eau.....	87
Figure IV.3 : Evolution de la concentration de MBT ( $1 \times 10^{-4}$ M) en solution aqueuse.....	88
Figure IV.4 : Cycle photocatalytique de DTA.....	91
Figure IV.5 : Structure de MBT et 4-OH-MBT.....	92
Figure IV.6 : Chromatogrammes d'une solution aqueuse de MBT/DTA.....	93
Figure IV.7 : Cinétique des photoproduits de MBT.....	96
Figure IV.8: Mécanisme de dégradation de MBT en présence de DTA.....	97
Figure IV.9 : Evolution du TOC et de la dégradation de MBT.....	99
Figure IV.10 : Spectre d'absorption du MBTU.....	102
Figure IV.11 : Evolution de la concentration en MBTU.....	103
Figure IV.12 : Chromatogramme de MBTU et de DTA irradiés 2 h à 365 nm en solution aérée....	108
Figure IV.13 : Cinétique des photoproduits de MBTU en présence du DTA.....	109
Figure IV.14 : Mécanisme de dégradation de MBTU en présence de DTA sous irradiation à 365 nm en conditions aérées.....	111
Figure IV.15 : Evolution du TOC, cinétiques de dégradation du MBTU (a) et la formation des ions (b).....	112

**Annexe 5 :****Liste des tableaux****Chapitre I : Synthèse bibliographique**

Tableau I.1 : Exemples de quelques benzothiazoles et leur domaine d'utilisation.....	7
Tableau I.2 : Test Microtox pour différents benzothiazoles.....	11
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des deux types de sol.....	13
Tableau I.4 : Pourcentage de CO <sub>2</sub> formé par mole de substrat.....	28
Tableau I.5 : Pourcentages de dégradation et de minéralisation.....	30
Tableau I.6 : Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.....	34

**Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes d'analyse**

Tableau II.1 : Masse volumique des argiles déterminée par adsorption gazeuse.....	44
Tableau II.2 : Rendement d'extraction de MBT déposé sur la kaolinite avec différents solvants.....	45
Tableau II.3 : Rendement d'extraction de MBT avec le méthanol sur différents supports.....	46
Tableau II.4 : Conditions opératoires de séparation en HPLC.....	51

**Chapitre III : Photodégradation de MBT et MBTU sur argiles**

Tableau III.1 : Composition chimique des argiles modèles et naturelles.....	55
Tableau III.2 : Surface spécifique et diamètre des pores.....	63
Tableau III.3 : Diamètres moyens des particules.....	64
Tableau III.4 : Teneur en carbone dans les argiles A,B et C.....	64
Tableau III.5: pH des suspensions aqueuses de MBT et de MBTU en présence des différentes argiles.....	65
Tableau III.6 : Quantités de MBT and MBTU adsorbés après l'équilibre.....	67
Tableau III.7 : Pourcentage de disparition de MBT en présence d'argile en milieu hétérogène après 8 h sous irradiation à 365 nm.....	71
Tableau III.8 : Taux de disparition de MBT et MBTU sur argiles en phase sèche.....	75
Tableau III.9 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur	

---

kaolinite irradié en suntest.....	78
Tableau III.10 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur argile (A) irradié en suntest.....	80
Tableau III.11 : Spectre UV et structure proposées des photoproduits de MBT sur argile (B) irradié en suntest.....	82

#### **Chapitre IV : Photodégradation de MBT et MBTU en présence de DTA**

Tableau IV.1 : Constantes de vitesse initiale, temps de demi-vie et rendements quantiques de dégradation de MBT .....	90
Tableau IV.2: Maximum d'absorption et moment dipolaire calculés avec la méthode B3LYP/6-21G du logiciel Gaussian 4.1 pour MBT et MBT hydroxylés.....	93
Tableau IV.3 : Structures proposées pour les photoproduits de MBT.....	95
Tableau IV.4 : Constantes de vitesse initiale, temps de demi-vie et rendements quantiques de dégradation de MBTU.....	104
Tableau IV.5 : Structures proposées pour les photoproduits de MBT.....	106

## Résumé :

Ce travail est une contribution à l'élimination des polluants organiques par voies photochimiques et physicochimiques en milieu aqueux et sur supports solides. Deux dérivés benzothiazoliques ont été étudiés, le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le méthabenzthiazuron (MBTU).

Dans une première étape, nous avons étudié le comportement photochimique de polluants sur des argiles commerciales (Kaolinite et Montmorillonite) et ensuite sur trois argiles naturelles de la région d'El-goléa (Ghardaia-Algerie).

Au cours de l'étude de la photodégradation des polluants en suspension (phase hétérogène), les résultats obtenus nous ont permis de déduire qu'il n'y a aucun processus photoinduit impliqué dans la disparition des polluants étudiés sur ces argiles, mais principalement des phénomènes d'adsorption. Ainsi, la Montmorillonite a montré une capacité très élevée d'adsorption dans le cas de MBTU (quantité adsorbée  $\approx 9 \text{ mg.g}^{-1}$ ) par rapport aux autres argiles pour lesquels l'adsorption ne dépasse pas  $1 \text{ mg.g}^{-1}$ . La quantité adsorbée de MBT est inférieure à  $1 \text{ mg.g}^{-1}$  avec toutes les argiles étudiées. Les produits de photodégradation en concentrations plus faibles et similaires à ceux observés lors de la photolyse confirment la présence d'un effet d'écran.

En phase sèche, les résultats obtenus ont montré très clairement que les argiles contribuent d'une façon efficace à l'élimination des polluants étudiés, le taux de disparition de MBT atteint 95% après 100 h d'irradiation sur la kaolinite et l'argile A, alors que l'élimination totale est obtenue après ce même temps d'irradiation sur l'argile B pour MBTU. La Montmorillonite est le support solide qui présente l'efficacité la plus élevée par rapport aux autres argiles sous irradiation (72% taux de disparition).

Dans une deuxième étape, nous avons étudié le comportement photochimique de ces deux polluants à une concentration de 0,1mM en milieu aqueux sous irradiation à 365 nm en absence et en présence de l'anion decatungstate DTA ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$   $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ ) utilisé comme photocatalyseur. La minéralisation totale de MBT et MBTU a été atteinte en présence de DTA après respectivement 100 et 170 h d'irradiation, attestant de la possibilité de ses applications potentielles dans l'élimination de polluants organiques et en particulier de dérivés benzothiazoliques.

**Mots clés :** photocatalyseur, 2-mercaptobenzothiazole, méthabenzothiazuron, argiles naturelles, photodégradation

## ملخص :

تهدف هذه الدراسة الى المساهمة في إزالة بعض الملوثات العضوية بالطرق الكيميائية الضوئية والفيزيوكيميائية في وسط مائي و في وسط صلب. تمت دراسة مركبين من مشتقات البنزوتيازول: 2-مركبتوبنزوتيازول (MBT) وميتا بنزوتيازول (MBTU).

كمرحلة أولى تمت دراسة سلوك الملوثين في التربة حيث تم اختيار صنفين من الطين التجاري (موموريونيت وكاولينيت) وثلاثة أصناف من الطين الطبيعي (A, B, C) باعتبارها تمثل القسم الأكبر من الأراضي الفلاحية بمنطقة (المنيعه- غرداية- الجزائر).

في الوسط غير المتجانس (محلول مائي معلق) لم تظهر النتائج أي فعل حفز ضوئي لمكونات الطين وكانت النتائج قريبة من نتائج التفكك الضوئي غير المحفز كما أظهرت الموموريونيت فعالية عالية في إمتزاز (MBTU) حيث وصلت الكمية الممتازة إلى  $9\text{mg.g}^{-1}$  مقارنة بأصناف الطين الأخرى والتي لم تتعد  $1\text{mg.g}^{-1}$  بخلاف المركب (MBT) حيث لم تتجاوز الكمية الممتازة  $1\text{mg.g}^{-1}$  مع جميع أصناف الطين كما أكدت نواتج التفكك الضوئي ذات التراكيز الضعيفة والمماثلة في طبيعتها لنواتج التفكك الضوئي المباشر على وجود ظاهرة فعل الشاشة.

في الوسط الجاف (الصلب) أكدت النتائج سواء حركية أو طبيعة نواتج التفكك وجود حفز ضوئي ، كما أبدت الأنواع الثلاثة للطين فعالية معتبرة في إزالة الملوثات ، حيث تم الوصول إلى الإزالة التامة لمركب (MBT) على الصنف (B) بعد 100 ساعة من الاشعاع ، الموموريونيت فعالية عالية على المركب (MBTU) مقارنة بأصناف الطين الأخرى حيث وصلت نسبة التفكك إلى 72%.

في المرحلة الثانية تمت دراسة سلوك كل من المركب (MBT) والمركب (MBTU) كل على حدى بتركيز (0,1mM) في وسط مائي بعد التعريض لضوء ذي طول موجي (365nm) في غياب وفي وجود أيون الديكاتنغستات (DTA  $(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{-4})$ ) كمحفز ضوئي بتركيز (0,5g/l).

من خلال النتائج المتحصل عليها يمكن الاعتماد على أيون (DTA) كمحفز ضوئي في إزالة الملوثات العضوية وبخاصة فئة البنزوتيازول حيث أبدى هذا الأيون فعالية جيدة مقارنة بالتفكك الضوئي غير المحفز بحيث تم الوصول إلى الإزالة التامة لكل من (MBT) و (MBTU) في 100 و 170 ساعة على الترتيب.

**الكلمات المفتاحية :** محفز ضوئي ، 2-ميركابتوبنزوتيازول ، ميتا بنزوتيازول ، الطين الطبيعي ، التفكك الضوئي.

## **Abstract:**

This study is a contribution to the elimination of organic pollutants by photochemical and physico-chemical methods in aqueous medium and on solid supports. Two benzothiazole derivatives, 2-mercaptobenzothiazol (MBT) and methabenzthiazuron (MBTU) has been studied.

In a first step the photochemical behaviour of pollutants on clay surface has been studied. Two commercial clays (Montmorillonite and Kaolinite) and three natural clays (A, B and C) of El-golea (Ghardaia-Algeria) region were selected for this study. Along the study of pollutants photodegradation in suspension (heterogenic phase) no evident photoinductive effect has been observed, but mainly adsorption phenomena. Montmorillonite showed a stronger capacity of adsorption in the case of MBTU (adsorbed amount  $\approx 9\text{mg.g}^{-1}$ ) over other clays with  $1\text{mg.g}^{-1}$ . Moreover, the adsorbed amount of MBT was less then  $1\text{mg.g}^{-1}$  with all clays. The photodegradation products were produced in lower concentration but revealed to be similar to those observed by direct photolysis thus confirming the involvement of screen effect.

The results on dried phase showed that clay have a great efficiency in the elimination of pollutants. The disappearance rate of MBT up to 95% after 100 h of irradiation on Kaolinite and clay A while the complete elimination is reached after the same irradiation time on clay B. Montmorillonite with MBTU presented a higher efficiency compared to other clays (72% of disappearance).

In the second step the photochemical degradation of benzothiazole derivatives, 2-mercaptobenzothiazol (MBT, 0,1mM) and methabezthiazuron (MBTU, 0,1mM) has been studied in aqueous solution in the presence of decatungstate anion DTA ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{-4}$ , 0,5g/l) used as photocatalyst under irradiation at 365nm.

The total mineralization of MBT and MBTU has been obtained in the presence of DTA after 100 and 170 h of irradiation respectively. This result attests the possibility of the potential application of DTA in the elimination of different organic pollutants, particularly benzothiazole derivatives.

**Key words:** photocatalyst, 2-mercaptobenzothiazole, methabenzothiazuron, natural clay, photodegradation