

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

N° d'ordre :
Série :

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

**ETUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE
DU MONURON ET DE L'ISOPROTURON PAR
EXCITATION DES IONS NITRATE ET NITRITE
EN SOLUTION AQUEUSE**

OPTION : *CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE*

Mme BOUCHELOUKH Hadjira

Devant Le Jury :

Président	Kamel DJEBBAR	Pr.	Université Constantine 1
Rapporteur	Tahar SEHILI	Pr.	Université Constantine 1
Examineur	Rachid DELIMI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	Med Fouzi GHORAB	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	Sabir HAZOURLI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	Razika ZOUAGHI	Pr.	Université Constantine 1

Soutenue publiquement le : 22 septembre 2013

Remerciement

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement de l'Université de Constantine.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à monsieur T. SEHILI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir dirigé et guidé avec sérieux et compétence tout le long de ce travail. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur K. DJEBBAR, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de présider au jury de cette thèse.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner cette thèse.

Monsieur M.F. GHORAB, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, m'a fait un grand honneur de bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de mes sentiments de respects et de haute considération.

Que Messieurs S. HAZOURLI, professeur à l'université de Badji Mokhtar de Annaba veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je tiens également à remercier Madame R. ZOUAGHI, Professeur à l'université de Mentouri Constantine pour l'honneur qu'elle m'a fait et l'intérêt qu'elle m'a manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à mes collègues du laboratoire LSTE et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

A mes parents

A mes frères, leurs femmes et leurs enfants

A mes sœurs, leurs maris et leurs enfants

A mon mari Mahdi et sa famille

A tous ce qui me sont chers

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : *Synthèse bibliographique*

I.1. Photolyse des ions nitrate et nitrite.....	4
I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Occurrence des nitrates et nitrites dans les eaux naturelles	4
I.1.3 Concentration dans l'eau potable.....	5
I.1.4 Photolyse des nitrates.....	6
I.1.5 Photolyse des nitrites.....	9
I.1.6 L'acide nitreux.....	12
I.1.7 Effet thermique des ions nitrate et de l'acide nitreux.....	14
I.1.8 L'acide peroxy nitreux.....	14
I.1.9 Réactions des nitrates/nitrites en présence des composés organiques.....	15
I.2. Photodégradation du monuron.....	19
I.2.1 Introduction.....	19
I.2.2 Structure chimique.....	19
I.2.3 Photolyse directe du monuron.....	20
I.2.4 Photodégradation du monuron.....	24
I.2.4.1 Phototransformation du monuron sensibilisé par les acides humiques.....	24
I.2.4.2 Photodégradation photoinduite du monuron par le Fe(III).....	25
I.2.4.3 Photocatalyse du monuron.....	26
I.2.4.4 Dégradation du monuron par la montmorillonite en présence d'acides humiques et du Fe(III).....	32
I.2.4.5 Photodégradation du MN par les systèmes Fe(III) Citrate et TiO ₂	34
I.2.4.6 Dégradation photoinduite du monuron par des procédés Fenton et photo-Fenton.....	35

I.2.4.7	Dégradation photoinduite du monuron par le procédé électro-Fenton.....	36
I.2.4.8	Dégradation photoinduite du monuron par ozonation.....	38
I.2.4.9	Dégradation du monuron sensibilisé par la riboflavine.....	40
I.2.4.10	Photodégradation du monuron par le procédé Rf/H ₂ O ₂	41
I.2.4.11	Phototransformation du monuron par excitation des ions nitrate et nitrite.....	42
I.3	Phototransformation de l'isoproturon.....	44
I.3.1	Photolyse directe de l'isoproturon.....	45
I.3.2	Phototransformation photocatalytique de l'isoproturon.....	48
I.3.3	Photodégradation photoinduite de l'isoproturon par peroxydation.....	54
I.3.4	Phototransformation de l'isoproturon par des procédés d'oxydation avancés.....	56

CHAPITRE II : *Matériels et Techniques Expérimentales*

II.1.	Réactifs utilisés.....	60
II.2.	Préparation des solutions.....	61
II.3.	Dispositif d'irradiation.....	61
II.3.1	Etude thermique.....	61
II.3.2	Irradiation monochromatique à 310 nm.....	61
II.3.3	Irradiation monochromatique à 365 nm.....	62
II.3.4	Irradiation monochromatique à 254 nm.....	63
II.3.5	Radiomètre.....	64
II.4.	Techniques analytiques.....	65
II.4.1	pH-métrie.....	65
II.4.2	Techniques de désoxygénation.....	65
II.4.3	Méthodes spectroscopiques.....	65
II.4.4	Méthodes chromatographiques.....	65
II.4.5	Spectrométrie de masse.....	66
II.5	Détection et identification des photoproduits.....	67

CHAPITRE III: *Etude de la Photodégradation du MN en Solution*
Aqueuse

III.1 La photolyse du monuron en milieux aqueux.....	68
III.1.1 Propriétés physique du monuron.....	68
III.1.2 Photolyse du monuron.....	70
III.1.2.1 Etude thermique.....	70
III.1.2.2 Photolyse à 365 nm du monuron.....	71
III.1.2.3 Photolyse à 310 nm du monuron	72
III.1.2.4 Photolyse à 254 nm du monuron.....	77
III.2 Transformation photoinduite du monuron par excitation des ions nitrate.....	88
III.2.1 Etude cinétique.....	89
III.2.2 Effet du flux photonique à 310 nm sur la dégradation du monuron.....	92
III.2.3 Effet de la concentration des ions nitrate sur la dégradation du MN.....	93
III.2.4 Effet de la concentration du substrat.....	94
III.2.5 Effet de l'oxygène sur la dégradation du monuron.....	95
III.2.6 Effet du pH sur la cinétique de dégradation de monuron par excitation des ions nitrate.....	96
III.2.7 Effet de l'éthanol sur la cinétique de dégradation.....	97
III.2.8 Effet des sels sur la photodégradation du MN par excitation des nitrates.....	97
III.2.9 Cinétique de phototransformation du monuron avec un mélange équimolaire de NO_3^- et NO_2^- à 310 nm.....	98
III.2.10 Effet des acides humiques sur la phototransformation du monuron	100
III.2.11 Effet de la longueur d'onde sur la photodégradation du monuron.....	101
III.3 Transformation photoinduite du monuron par excitation des ions nitrite... 	104
III.3.1 Photodégradation du monuron à 365 nm.....	104
III.3.2 Effet du pH sur la cinétique de disparition du monuron par excitation des ions nitrite.....	107

III.3.3	Effet de la concentration du substrat.....	109
III.3.4	Effet de la concentration des ions nitrite sur la dégradation du monuron.....	110
III.3.5	Cinétique de disparition de monuron en présence des ions nitrite et le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.....	112
III.4	Etude analytique du MN en présence des nitrates.....	115
III.4	Etude analytique du MN en présence de l'acide peroxy nitreux.....	135
III.5	Proposition d'un mécanisme de photodégradation des différents photoproduits..	136
III.6.1	Hydroxylation du cycle aromatique.....	137
III.6.2	Produit de N-déméthylation	138
III.6.3	Oxydation du N-méthyl en N-formyl	139
III.6.4	Substitution d'un atome de chlore.....	140
III.6.5	Nitration du cycle aromatique.....	141

CHAPITRE IV: *Etude de la Photodégradation de IP en Solution Aqueuse*

IV.1	Photolyse de l'isoproturon en milieu aqueux.....	145
IV.1.1	Propriétés physiques de l'isoproturon.....	145
IV.1.2	Photolyse de l'isoproturon.....	147
IV.1.2.1	Etude thermique.....	147
IV.1.2.2	Photolyse de l'isoproturon à 310 nm.....	148
IV.1.3	Caractérisation des photoproduits.....	152
IV.2	Phototransformation de l'isoproturon par excitation des ions nitrate.....	162
IV.3	Phototransformation de l'isoproturon par excitation des ions nitrite.....	163
IV.4	Cinétique de disparition de IP en présence de l'acide peroxy nitreux.....	163
IV.5	Etude analytique et mécanisme réactionnel.....	165
IV.6	Comparaison des photoréactivités du monuron et de l'isoproturon.....	184
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	187
	Références.....	189
	RÉSUMÉS.....	200

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Les préoccupations en matière de pollution de l'eau ne cessent de prendre de l'importance et le monde entier s'accorde à dire que notre planète tourne mal et menace notre propre existence. L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou produits phytosanitaires ^[1], a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale ^[2]. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement et un problème de santé publique. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau ^[3]; lorsqu'elle est polluée par des substances toxiques et persistantes. On ne peut pas cependant stopper brutalement l'utilisation des pesticides sans provoquer une crise alimentaire majeure, mais entre cancer et famine on peut choisir l'agriculture biologique et l'eau minérale, donc un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement.

Il existe des techniques notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), dont la particularité est de générer des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont des puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2 et H_2O ^[4, 5, 6]. A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie fait son chemin, en promulguant des lois pour la protection de l'environnement.

Dans le milieu naturel, toute eau de surface contient des matières organiques naturelles et malheureusement de plus en plus des nitrates et des nitrites ^[7]. La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle. L'eau est considérée comme non potable selon la loi lorsque sa teneur en ions nitrate dépasse 25 mg/L. Ces ions absorbent la lumière solaire et leur excitation conduit à la formation de radicaux hydroxyle ^[8] qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composées organiques. Les ions nitrite sont moins abondants dans la nature, ils absorbent une proportion beaucoup plus large de la lumière solaire ^[9, 10]. L'excitation des ions nitrate et des ions nitrite conduit à des oxydations et peuvent aussi entraîner la formation de dérivés nitrés ou

nitrosés. Dans certains cas, il peut même apparaître des dérivés mutagènes ^[11]. Donc il était intéressant d'étudier le comportement photochimique de divers composés organiques en présence des nitrates et nitrites et de faire varier certains paramètres expérimentaux afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Dans le domaine agricole l'utilisation intensive de fertilisant (NH_4NO_3) et d'herbicides comme désherbant (monuron, isoproturon...), il nous apparaît important d'étudier le comportement photochimique du mélange ions nitrate et nitrite et herbicides.

Dans notre étude nous avons choisi le monuron et l'isoproturon comme un modèle des herbicides phényles urées. Il est d'autant plus important de connaître les voies de dégradation du monuron et de l'isoproturon qui peuvent intervenir en présence des nitrates et nitrites en solution aqueuse.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement la photolyse des nitrates et nitrites, puis détaillera le principe, la mise en œuvre et quelques applications des nitrates et nitrites dans la photodégradation des composés organiques. Une étude bibliographique sur le monuron et l'isoproturon ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques, leurs impact sur l'environnement et les différentes techniques de leur traitement a été faite également.

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales, les différents types de réacteurs photochimiques et les techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre, détaillera les résultats cinétiques obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (concentration initiale du substrat, concentration initiale de l'inducteur, ensuite l'influence du pH et des inhibiteurs). Les résultats seront présentés et discutés:

- ✓ La photolyse directe du monuron.
- ✓ La photodégradation du monuron en présence des ions nitrate et nitrite en solutions aqueuse.
- ✓ L'étude thermique de la dégradation du monuron en présence de HNO_2 et H_2O_2 .

- ✓ L'identification des photoproduits générés de la dégradation photochimique du monuron par excitation des ions nitrate et nitrite en solution aqueuse et à l'obscurité en présence de HNO_2 et H_2O_2 et proposition d'un mécanisme de sa dégradation.

Le quatrième chapitre est consacré à :

- ✓ La photolyse directe de l'isoproturon.
- ✓ La photodégradation de l'isoproturon en présence des ions nitrate.
- ✓ L'étude thermique de la dégradation de l'isoproturon en présence des nitrites et le peroxyde d'hydrogène.
- ✓ Une étude comparative entre la photo réactivités de monuron et de l'isoproturon

Les résultats obtenus sont confrontés aux conclusions des travaux effectués en solutions modèles (phénylurées).

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Photolyse des ions nitrate et nitrite

I.1.1 Introduction

La photodégradation joue un rôle important dans la dégradation des substances organiques présentes dans les eaux naturelles, spécialement dans le cas de polluants non biodégradables. La photolyse directe ne peut intervenir dans le milieu aquatique naturel que si les espèces absorbent la lumière du jour, caractérisée par les longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire, leur transformation peut être sensibilisée ou induite par photo excitation d'autres espèces chromophores :

- ✓ Des ions inorganiques (nitrates et nitrites)
- ✓ Métaux de transition (sel de Fe^{III})
- ✓ Des molécules organiques naturelles (substances humiques)

Ces espèces peuvent, par absorption de la lumière, donner naissance à des radicaux et des espèces oxydantes^[12, 13, 14].

I.1.2 Occurrence des nitrates et nitrites dans les eaux naturelles

Les ions nitrate sont habituellement présents dans les eaux naturelles, leur concentrations est de l'ordre de 10 µM dans l'eau de mer et elle est très variable dans les eaux continentales. Dans le cas d'eau douce, les valeurs sont plus hautes, en raison de l'utilisation des engrais dans l'agriculture, et habituellement varient dans l'intervalle 0,1–1,0 mM^[15]. Dans la phase aqueuse atmosphérique, la concentration typique des ions nitrate est encore dans l'intervalle 0,1–1,0 mM^[16].

Une des sources principales environnementales de la formation des nitrites sont les substances humiques et la photolyse des nitrates elle-même^[15]. Elles sont présents dans l'environnement à une concentration inférieure à celle des nitrates 2 µM dans l'eau de mer^[17], 0,1 mM dans les eaux de surface^[18] et autour de 0,1 – 0,5 µM dans la phase aqueuse atmosphérique dans les milieux non pollués^[19, 20]; mais leur coefficient

d'absorption molaire et leur rendement quantique de phototransformation élevés lui rendent un photoréactant concurrentiel ^[17].

La photolyse des nitrates et nitrites conduit à la formation des radicaux hydroxyles qui sont susceptibles d'oxyder très rapidement la plupart des composés organiques, le mono et le dioxyde de nitrogène qui peuvent également entraîner la formation de dérivés nitrés ou nitrosés ^[16, 21]. Si les oxydations sont généralement bénéfiques sur le plan de l'environnement, la toxicité de certains dérivés nitrés ou nitrosés a été reconnue ^[22].

I.1.3 Concentration dans l'eau potable

Les concentrations des nitrates et des nitrites dans l'eau peuvent être exprimées sous forme de nitrates (ou nitrites) ou sous forme d'azote. Un milligramme de nitrate par litre (mg/L de NO₃) est équivalent à 0,226 mg de nitrates, sous forme d'azote, par litre (mg-N/L). Dans le cas des nitrites, un mg/L équivaut à 0,304 mg-N/L.

La concentration des nitrates dans l'eau potable peut être classée selon quatre catégories.

1. Inférieure à 0,2 mg-N/L ⇒ Aucune influence humaine.
2. Entre 0,21 et 3,0 mg-N/L ⇒ Influence possible des activités humaines.
3. Entre 3,1 et 10 mg-N/L ⇒ Influence très nette des activités humaines mais sans impact apparent sur la santé.
4. Supérieure à 10 mg-N/L ⇒ Impact majeur des activités humaines et effets possibles sur la santé ^[23].

Tableau 1: Résumé des normes et recommandations ^[24]

<i>Agent chimique</i>	Norme Québécoise	Recommandation Canadienne	Norme Américaine	Critère de l'OMS
Nitrates		10 mg-N/L	10 mg-N/L	11,3 mg-N/L
Nitrites	1 mg-N/L	1 mg-N/L	1 mg-N/L	0,9 mg-N/L
Nitrates + Nitrites	10 mg-N/L		10 mg-N/L	

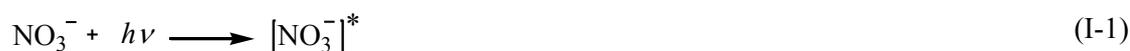
I.1.4 Photolyse des nitrates

Le spectre UV des ions nitrate en solution aqueuse (Figure I.1.1) montre que ces ions absorbent fortement dans l'UV avec un maximum à 200 nm ($\epsilon = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et un second maximum de plus faible amplitude à 302 nm ($\epsilon = 7,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mais se prolongeant vers les longueurs d'ondes plus longues jusqu'au moins à 340 nm ; donc capacité des nitrates d'absorber la lumière solaire dans les régions d'UVA (intervalle 315-400 nm) et d'UVB (intervalle 280-315 nm) ^[25, 26].

La photochimie des nitrates dans l'eau à des longueurs d'ondes UVA et UVB conduit à deux processus principaux ^[25, 27, 28].

1. Formation de NO_2^- et $\text{O} (^3\text{P})$ selon l'équation (I-2)

2. Formation de $\cdot\text{NO}_2$ et $\cdot\text{OH}$



Warneck et Wurzinguer ont trouvé que le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles était nettement supérieur au rendement quantique de formation de l'oxygène atomique par irradiation à 305 nm de solutions aqueuses aérées ^[25].

Zepp et al. ^[29] ont calculé à 313 nm le rendement quantique de formation des $\cdot\text{OH}$, sa valeur est indépendante du pH mais varie avec la température :

$$\text{A } 20^{\circ}\text{C } \phi_{\text{OH}} = (13 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ }^{[29]}$$

$$\text{A } 24^{\circ}\text{C } \phi_{\text{OH}} = (15 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ }^{[29]}$$

$$\text{A } 30^{\circ}\text{C } \phi_{\text{OH}} = (17 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ }^{[29]}$$

Zellner *et al.* ^[28], proposent à 308 nm des valeurs légèrement supérieures :

$$\text{A } 298^{\circ}\text{K } \phi_{\text{OH}(298^{\circ}\text{K})} = (17 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ }^{[28]}$$

$$\text{A } T (^{\circ}\text{K}) \phi_{\text{OH}(T)} = \phi_{\text{OH}(298^{\circ}\text{K})} \exp [(1800 \pm 480) (1/298 - 1/T)] \text{ }^{[28]}$$

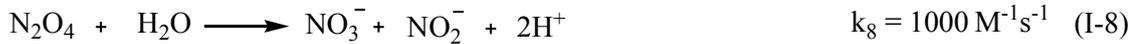
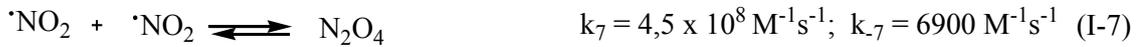
Une étude récente effectuée par Chu *et Anastasio* ^[30] détermine le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle par photolyse des nitrates dans la glace et en solution aqueuse à pH = 5 est donné par l'équation :

$$\ln(\phi_{\text{OH}}) = - (2400 \pm 480) (1/T) (3,6 \pm 0,8)$$

Le rendement quantique des $\cdot\text{OH}$ à 263 °K est indépendant de la concentration des NO_3^- et de la longueur d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) et dépend surtout du pH. Les Valeurs de ϕ_{OH} diminuent de $(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-3}$ à pH 7,0 à $(2,1 \pm 0,8) \times 10^{-3}$ à pH 2,0.

Daniel *et al.* ^[27] ont étudié la formation des nitrates et des nitrites à différentes valeurs du pH. Ils ont observé que le rendement de production des nitrites augmentait rapidement quand le pH augmente (les intervalles de pH 8-10 et puis pour pH=11-13) pendant l'irradiation à 300 nm. Mark *et al.* ^[31], Shuali *et al.* ^[32] ont obtenu les mêmes résultats durant l'irradiation à une longueur d'onde inférieure à 280 nm.

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder d'autres molécules dissoutes ou subir une dimérisation, les atomes d'oxygène réagissent avec les nitrates et les nitrites ^[27] alors que les radicaux $\cdot\text{NO}_2$ se combinent entre eux pour former l'oxyde d'azote N_2O_4 qui s'hydrolyse et peuvent causer la nitration des matières organiques ^[33].



Les espèces $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_2$, N_2O_4 et $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ sont d'intérêt particulier pour les réactions supplémentaires qui peuvent avoir lieu dans les solutions irradiées de nitrate en présence d'autres molécules ^[25, 26]. L'irradiation des nitrates à des longueurs d'onde plus courte $\lambda < 280 \text{ nm}$ conduit à une isomérisation peroxyinitrite/acide peroxyinitreux. Son occurrence à une longueur d'onde plus élevée est encore incertaine ^[27, 31].

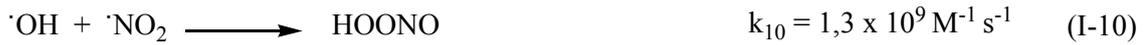


La longueur d'onde supérieure dans laquelle la réaction (I-9) est relativement proche de l'extrémité inférieure du rayonnement solaire d'UVB, mais actuellement de faibles informations sont disponibles sur le vrai rôle environnemental d'un tel processus. Cependant, puisque le rôle de la réaction (I-9) sous l'irradiation ne peut être négligeable, Mack et Bolton ont discuté la nécessité de revoir la phototransformation des molécules organiques en présence des nitrates et nitrites et prendre en considération la possibilité de formation de $\text{HOONO}/\text{ONOO}^-$ ^[26, 34].

Une autre voie peut mener à la formation de l'acide peroxyinitreux est la réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}_2$ en absence de capteur de radicaux hydroxyle ^[35].

A $\text{pH} < 7$; HOONO s'isomérisent rapidement en NO_3^- (équation I-26).

Une autre espèce instable, le peroxyinitrate (O_2NOO^-), peut être formée par la réaction entre $\text{O}({}^3\text{p})$ et les nitrates ^[25, 26, 36].



I.1.5 Photolyse des nitrites

Les nitrites absorbent le rayonnement UV avec un maximum d'absorption à 210 nm et un épaulement entre 280 - 290 nm, un second maximum à 352 nm ($\epsilon = 22 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [26]. La bande d'absorption à 355 nm s'élargit jusqu'au visible, cette bande est responsable de la photochimie des nitrites dans l'environnement. L'irradiation UV des nitrites conduit à la formation de $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}$ comme produits majoritaires; $\cdot\text{NO}_2$ et un électron comme produit secondaire [28, 37, 38].

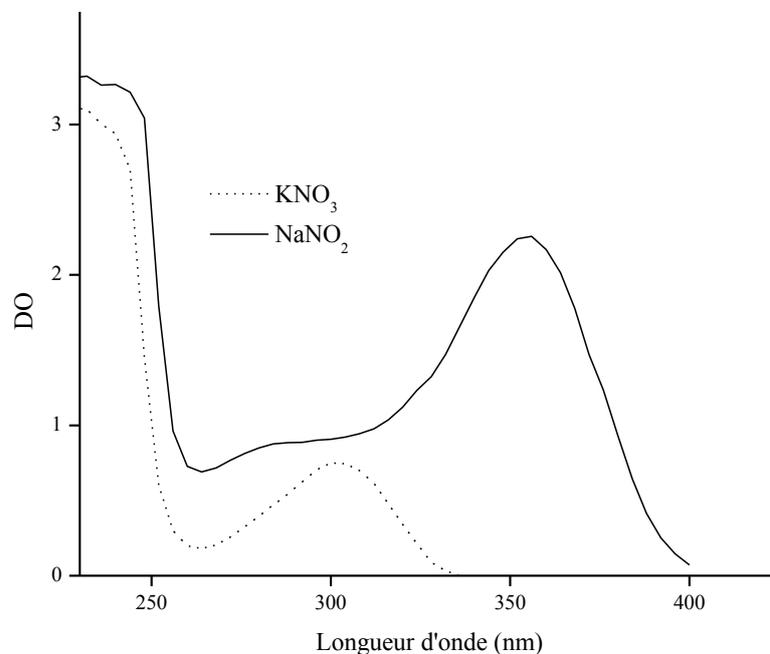


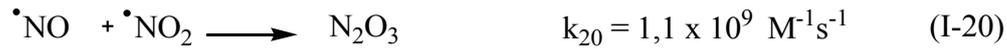
Figure I.1.1: Spectres d'absorption des NO_3^- (0,1 M) et NO_2^- (0,1 M)



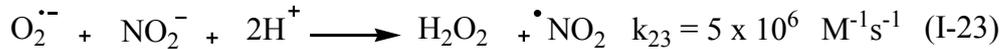
Le rendement quantique de l'équation (I-17) varie avec la longueur d'onde de 0,07 proche de 300 nm ; 0,025 à 355 nm descendant à 0,015 à 371 nm ^[39, 40]. Différemment des nitrates, les nitrites sont sources des piègeurs à radicaux hydroxyle ^[36, 39].



La présence des $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NO}_2$ et e^-_{aq} donne lieu à une série d'équation :



N_2O_3 s'hydrolyse pour régénérer NO_2^-



Les réactions suivantes peuvent se produire, mais l'analyse cinétique indique qu'elles jouent un rôle secondaire dans le système ^[37]:

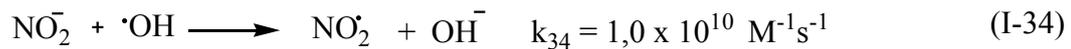
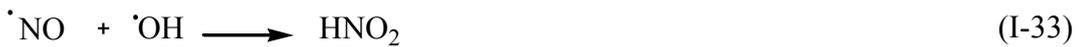
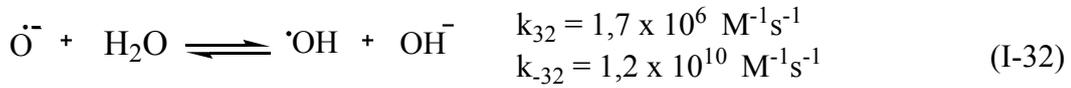


K_{26} est indépendante du pH :



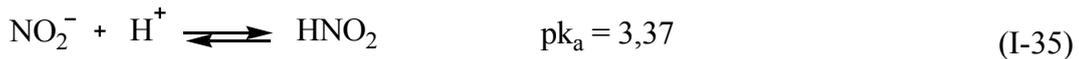
Parmi les espèces régénérés pendant la photolyse des nitrites $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_2$, N_2O_4 et N_2O_3 sont les plus important.

A $\text{pH} < 12$, $\text{O}^{\cdot-}$ se protone pour former des radicaux $\cdot\text{OH}$ ($\text{pK}_a = 11,9$)



La recombinaison du $\cdot\text{NO}$ avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ est un processus contrôlé par la diffusion.

En milieu acide, les ions nitrite se protonent pour former l'acide nitreux.



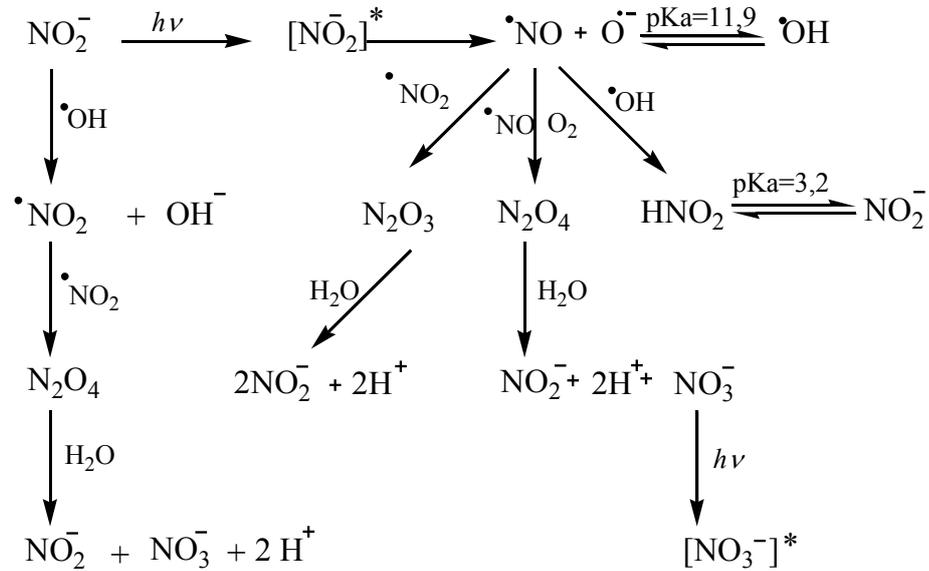


Figure I.1.2: Processus primaires et secondaires de la photolyse des ions nitrite

Parmi les espèces générées pendant la photodégradation des nitrites, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_2$, N_2O_4 et NO_3^- sont les plus importants en prenant en considération des réactions de la transformation d'autres molécules qui peuvent être présentes en solution ^[37, 41].

I.1.6 L'acide nitreux

L'acide nitreux absorbe dans l'ultraviolet, son spectre UV-Visible (figure I.1.3) montre une structure fine vibratoire, ce qui est plutôt rare pour les molécules dissoutes, sa bande d'absorption maximale à 371 nm, semblable à celle des nitrites mais avec une absorbance beaucoup plus élevée ($\epsilon = 51,9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

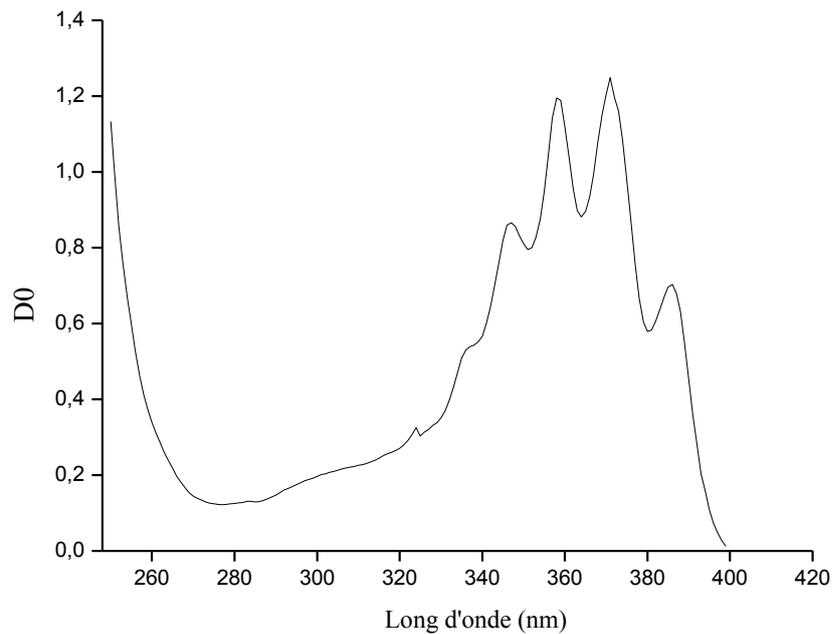


Figure I.1.3: Spectre d'absorption UV-visible de l'acide nitreux ($5 \cdot 10^{-2}$ M)

L'irradiation UV de l'acide nitreux conduit à sa photolyse (génération de $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}$) avec un rendement quantique d'environ 0,4 dans la gamme de longueurs d'onde 280 - 385 nm [28, 39, 36].



L'influence de la longueur d'onde sur le rendement quantique de la phototransformation de la forme moléculaire de l'acide nitreux est à peu près négligeable [42] :

$$\Phi_{254 \text{ nm}} = 0,46 \pm 0,1 ; \quad \Phi_{365 \text{ nm}} = 0,41 \pm 0,1$$

Similaire aux nitrites l'acide nitreux peut être oxydé par les radicaux hydroxyyles [39, 43].



Il subit également un processus thermique de décomposition qui met en évidence une réaction de phototransformation [38].



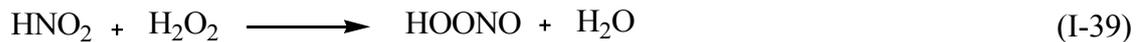
I.1.7 Effet thermique des ions nitrate et de l'acide nitreux

Les processus thermiques en présence des ions nitrate et les ions nitrite se produisent seulement dans les milieux acides ^[37, 44, 45], alors qu'aucun processus n'a été observé dans les milieux basique ou neutre ^[37]. Le phénol peut être nitraté à l'obscurité dans les solutions acides. Cependant, la nitration du phénol par HNO_3 se produit à un taux appréciable seulement pour $[\text{HNO}_3] > 0,1 \text{ M}$ et $\text{pH} < 1$ ^[45].

Les produits de la réaction sont des isomères en *ortho* et *para*.

I.1.8 L'acide peroxy nitreux

L'acide peroxy nitreux est un isomère de l'acide nitrique formé à partir de l'acide nitreux et le peroxyde d'hydrogène ^[46], de superoxyde et de l'oxyde nitrique ^[47], obtenu comme intermédiaire dans la photolyse des nitrates elle-même ^[48-50]. C'est un intermédiaire dans l'oxydation des nitrites aux nitrates (Voir réaction I-27). Différemment du HNO_3 , HOONO est un acide faible ^[51].



L'acide peroxy nitreux est un agent oxydant et nitrant en présence des composés organiques ^[48]. L'acide peroxy nitreux ($\text{pK}_a = 6,8$; $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$) est stable dans les solutions alcalines ^[52, 53], tandis que la forme acide est instable et se décompose rapidement par l'intermédiaire de différentes voies ^[54]:

1. Isomérisation à l'acide nitrique
2. La production de $\cdot\text{OH}$ et de $\cdot\text{NO}_2$

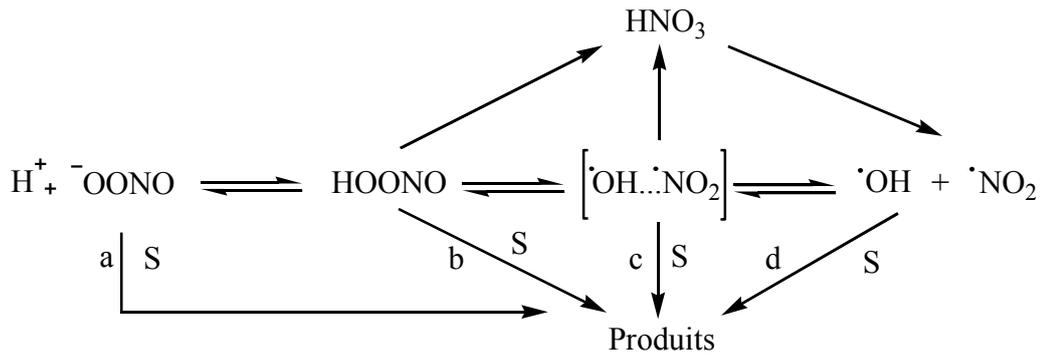


Figure I.1.4: Mécanisme proposé pour la réactivité du HOONO

- ✓ L'oxydation se produit par une attaque directe (chemins des réactions a et b) ^[52, 55]
- ✓ Le radical hydroxyle est un réactif direct (chemin de la réaction d) ^[56]
- ✓ La paire radical $[\cdot\text{OH}\dots\cdot\text{NO}_2]$ (chemin de la réaction c) ^[57]

Différemment du HNO_3 , HOONO est un acide faible (réaction I-26). L'anion peroxy-nitrite réagit avec le dioxyde de carbone pour produire l'agent nitrant ONOOCO_2^- ^[58].

L'anion peroxy-nitrite (oxoperoxonitrate) ONOO^- a un intérêt croissant dans le traitement biologique ^[59-61] et pour la photochimie des solutions aqueuses ^[26, 52]. En présence de composés organiques l'acide peroxy-nitrique peut produire des réactions d'oxydation et de nitration ^[46, 58].

I.1.9 Réactions des nitrates/nitrites en présence des composés organiques

La phototransformation des polluants organiques en présence des nitrates/nitrites peut conduire à des réactions d'oxydations/hydroxylations, nitrations et de nitrosations ^[21, 62, 63]. Suzuki et al ^[62] ont étudié les réactions de nitration, de nitrosation, d'hydroxylation et d'oxydation des composés aromatiques polycycliques dans l'environnement. Ils ont suggéré que les réactions induites par les nitrates/nitrites dans les eaux naturelles pourraient être une voie importante pour produire des produits nitro qui sont connus en particulier comme des agents mutagènes forts. Boule et al ^[21, 64] ont constaté que, dans le cas des monochlorophénols et des nitropénols, seulement des produits *o*- et *p*-hydroxylation (fonction -OH respectée) sont produits et que les espèces $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_2$ et

N_2O_3 sont responsables des réactions observées en présence des nitrites. Récemment Uppu *et al* ^[47] ont reporté une étude détaillée sur la réactivité du phénol avec OONO₂ à l'obscurité. Ils ont conclu que l'oxydant formé comme intermédiaire (réaction (I-9)) est responsable sur l'hydroxylation.

La dégradation du biphenyle sous irradiation des ions nitrate et des ions nitrite a été l'objet de plusieurs études due à la formation du hydroxynitrobiphenyls (produit mutagène) ^[65, 66]. En présence des nitrates, les produits majoritaires de la phototransformation du diphényle sont l'hydroxy- et l'hydroxynitrobiphenyls que des dérivés d'hydroxylation et de nitration ^[65]. En présence des nitrites, les nitrobiphenyls ont été également détectés ^[67].

Des diverses études se sont concentrées sur la transformation des composés phénoliques en présence des nitrates. Les substrats étudiés étaient des dihydroxybenzenes ^[8, 21, 64], chlorophénols ^[68], nitrophénols ^[69] et phenylphenols ^[62, 70]. L'irradiation des nitrates en présence du résorcinol a conduit à la formation des trihydroxybenzenes, 4-nitroresorcinol, 4-nitrosoresorcinol et 2,4-dinitrosoresorcinol. Dans le cas des composés aromatiques tels que le benzène et le naphthalène, les produits de nitrations ont été observés sous irradiation des ions nitrite (à un moindre degré en présence des nitrates). Différemment du phénol et des dérivés de phénol, le benzène et le naphthalène ne réagissent plus avec HNO₂ à l'obscurité ^[71].

Une vue générale des voies de la phototransformation de divers substrats en présence des nitrates/nitrites sous irradiation est rapportée dans les Tableaux I.1.1 et I.1.2 respectivement. Tout à fait intéressant, des intermédiaires de nitrosation ont été détectés seulement en présence des composés phénoliques, du diméthylamine et dans le cas des herbicides : monolinuron ^[72], monuron ^[14] et diuron ^[73].

Tableau I.1.1: Réactions principales induites sur les composés aromatiques par l'excitation des ions nitrate en solution aqueuse

Substrat	Concentration (mM)		Oxydation	Nitration	Nitrosation	Réf.
	Substrat	Nitrate				
Phénol	0,5-1	1,6-10	x	x	x	[8]
	0,13-1,6	1-8	x	x		[74]
	1,1	100	x	x	x	[75]
Résorcinol	0,5	50	x	x	x	[8]
Catéchol	0,5	50	x	x		[8, 21]
Hydroquinone	0,5	50	x	x		[8, 21]
Biphényle	0,6	118	x	x		[65]
	0,3	1,2	x	x		[66]
Hydroxybiphényles	0,3	1,2	x	x		[62]
	0,025-0,25	100	x	x		[64]
Benzene	3	100	x	x		[71]
Naphthalene	0,1	100	x	x		[37]
Nitrophenols	1-2	20-40				[69]
Chlorophenols	1	10-50	x			[68]
Monolinuron	0,00046-0,046	0,1-5	x	x	x	[72]
Diuron	0,043-0,00043	0,5-20	x	x	x	[73]
Monuron	0,005-0,05	0-10	x	x	x	[14]

Tableau I.1.2: Réactions principales induites sur les composés aromatiques par excitation des ions nitrite en solution aqueuse

Substrat	Concentration (mM)		Oxydation	Nitration	Nitrosation	Ref.
	Substrat	Nitrate				
Phénol	0,5	1	x		x	[6]
	1,1	1-100	x	x	x	[63]
Résorcinol	0,5	1			x	[8]
Catéchol	0,5	1-5	x	x		[8, 21]
Hydroquinone	0,4	10	x			[8,21]
Biphényle	0,3 ^b	1,2	x	x		[66]
Hydroxybiphényles	0,3 ^b	1,2		x		[62]
Benzène	1-5	1-100	x	x		[71]
Naphtalène	0,03-0,1	10-100	x	x		[45]
Nitrophenols	1-2	1-2	x			[69]
Diméthylamine	5	3-50			x	[63]
Monolinuron	0,00046-0,046	0,01-1	x	x	x	[72]
Diuron	0043	0,01-1	x	x	x	[73]
Monuron	0,005-0,050	0,01-1	x	x	x	[14]

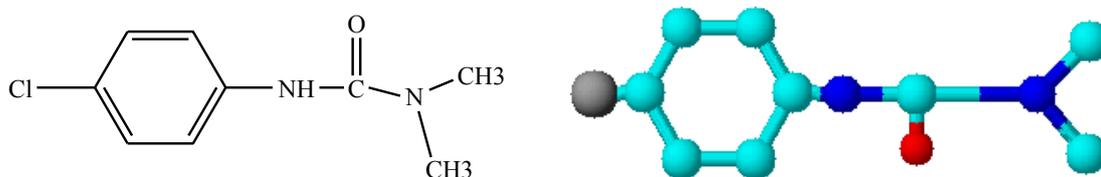
I.2 Phototransformation du monuron

I.2.1 Introduction

Le monuron (3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée) est un herbicide appartenant à la famille des urées substituées. Cet herbicide est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse [76, 77], il est toxique pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique ; sa durée de vie est de 8 semaines dans les eaux de rivières [77]. Les propriétés physico-chimiques du monuron sont présentées dans le tableau I.2.1.

I.2.2 Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique.



Formule chimique du monuron (3-(4-Chlorophényl)-1,1-diméthylurée)

Tableau I.2.1: Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du monuron ^[78]

Famille	Chlorophenylurée
Formule brute	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O
Apparence	Poudre blanche
Masse moléculaire (g/mol)	198,7
Pression de vapeur (mPa, 25°C)	0,067
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹ , 25°C)	230
Log K _{oct-eau}	2,0
DL ₅₀ rat ingestion (mg/kg)	3600
pk _a	4,64 ± 0,07
Nature	Herbicide
Utilisation	Sur les surfaces non cultivées, notamment dans les fossés d'irrigation et de drainage

DL₅₀ : La dose létale 50 (concentration létale 50) est un indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance.

I.2.3 Photolyse directe du monuron

La phototransformation du monuron en milieu aqueux a fait l'objet de plusieurs études. Crosby et Tang ont proposé un mécanisme de phototransformation. Les photoproduits majoritaires identifiés et caractérisés par IR et RMN sont des N-déméthylations et un produit de condensation (Figure I.2.1) ^[79]. L'hydroxylation du cycle aromatique a été observée pour la première fois par cet auteur dans le cas de la photolyse du MN; il s'agit d'une voie d'oxydation minoritaire. Un mécanisme de formation du photoproduit *ortho*-hydroxylé dans une solution aérée est représenté sur la figure I.2.1. ^[79, 80].

Tanaka *et al.* ^[80] ont repris l'étude de la photolyse du MN et ont identifié des polymères et en plus un photoproduit de substitution de l'atome du chlore par un groupement hydroxyle.

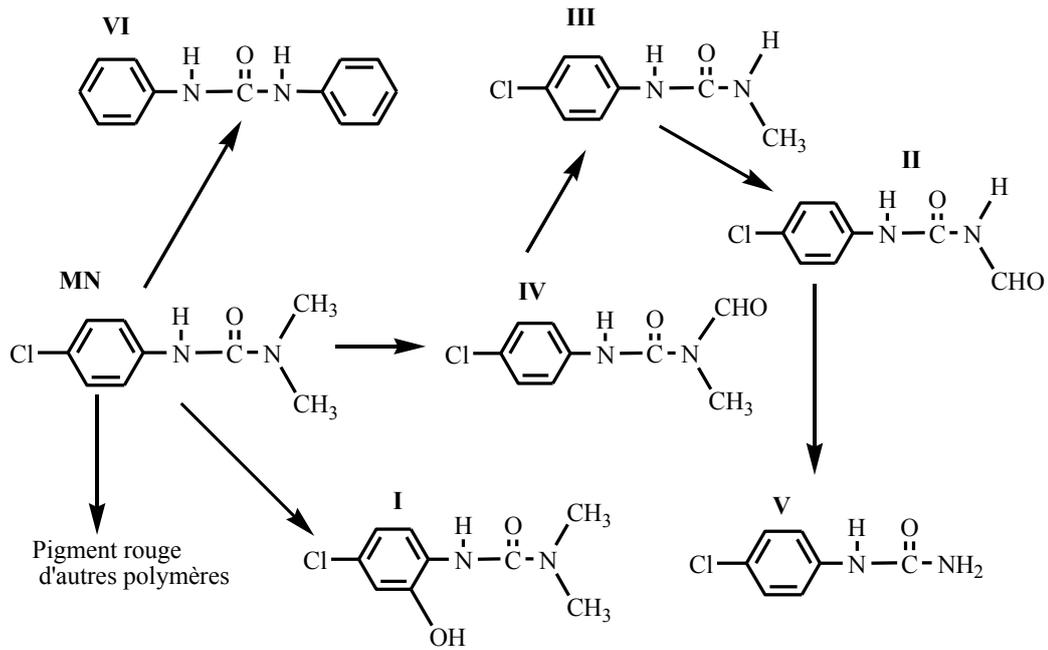


Figure I.2.1: Photodécomposition d'une solution aqueuse du MN
selon Crosby et Tang ^[79]

La phototransformation du monuron a été également décrite en milieu désoxygéné en présence du méthanol ; Mazzocchi et Rao ^[81] ont identifié deux photoproduits, un photoproduit majoritaire de déchloration (c'est-à-dire le fenuron) et un photoproduit formé par la réaction du chlorophénylisocyanate avec le méthanol (Figure I.2.2). Cette réaction de réduction est favorisée par la présence de méthanol dans le milieu et peut devenir la réaction majoritaire en milieu purement méthanolique. Il s'agit d'une réaction de déchloration réductrice (substitution par un hydrogène). La réduction s'accompagne d'une oxydation du méthanol en formaldéhyde.

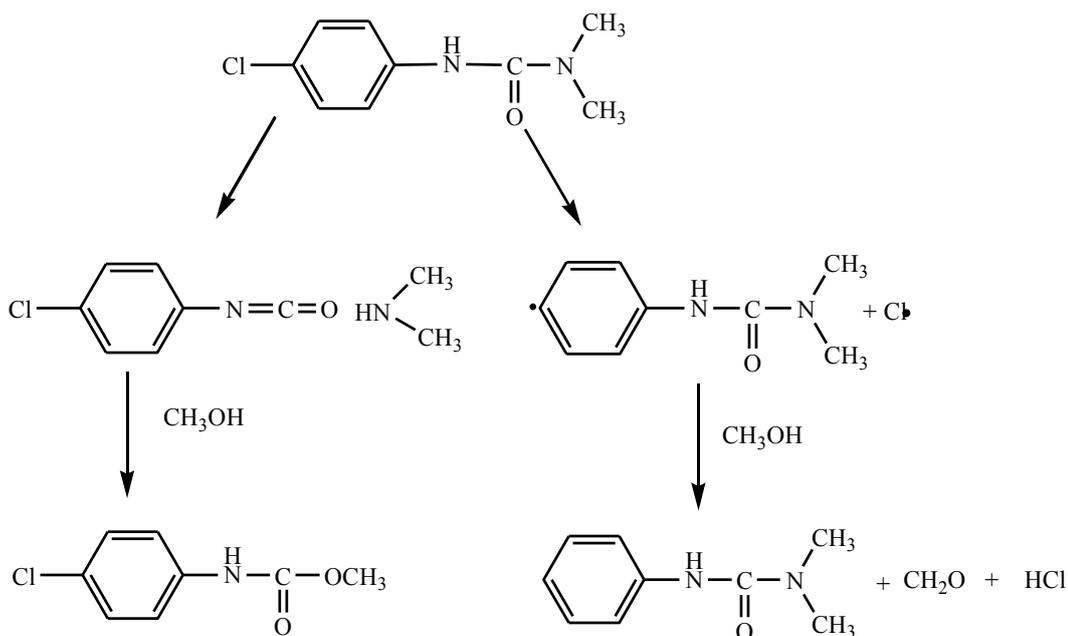


Figure I.2.2: Schéma réactionnel de déhalogénéation/réduction du MN en solution méthanolique et en absence d'hydrogène ^[81]

Une étude récente a été faite par Néliou et *al.* 2008 ^[14], des photoproduits principaux ont été observés par LC-MS-MS, dans une solution aérée et irradiée à 254 nm. L'iminoquinone ou le composé **3**, (Figure I.2.3) atteindra rapidement un maximum de 32% après 8 minutes d'irradiation. Ce composé diminue à la suite de l'apparition de 1,4-benzoquinone avec 11,7% maximum après 15 minutes. Ce photoproduit a été mentionné en tant qu'intermédiaire instable dans la photolyse du metobromuron ^[82]. Un composé de substitution Cl/OH était également obtenu (22,4% de formation après 20 minutes d'irradiation) apparaît comme photoproduit majoritaire obtenu à partir du carbène (Figure I.2.3). En l'absence d'oxygène, les composés **3** et **3'** se forment mais en plus faibles quantités (< 3%) tandis que le composé **2** devient le produit majoritaire et atteindra un plateau correspondant à 25-30% de la concentration initiale du substrat, il se forme en plus grande proportion en milieu aéré. Ces auteurs indiquent que la réaction est partiellement inhibée par l'oxygène. Un effet semblable a été observé lors de la photolyse du monolinuron ^[72].

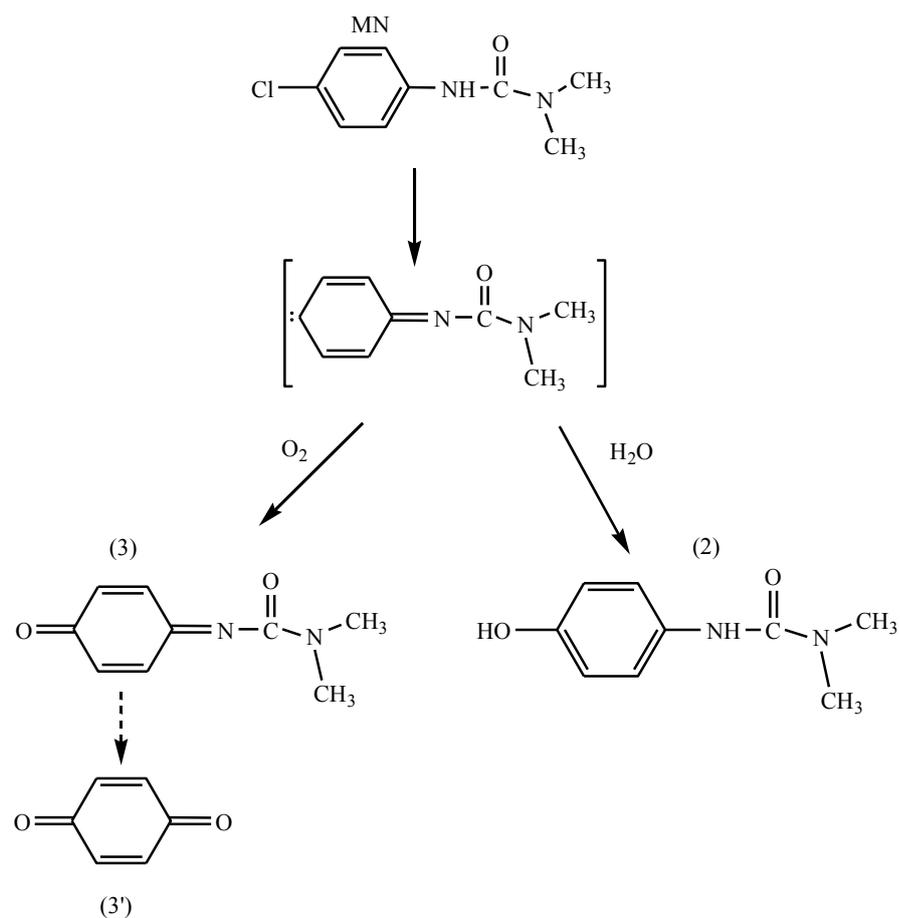


Figure I.2.3: Voie de la photolyse directe du monuron à 254 nm ^[14]

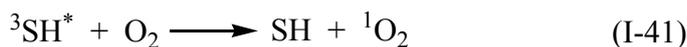
I.2.4 Photodégradation du monuron

Différentes techniques ont été utilisées pour dégrader le MN. Parmi ces techniques nous pouvons citer l'ozonation, la photocatalyse, les procédés Fenton, photo-Fenton et électro-Fenton, les substances humique, la riboflavine et par les nitrates et les nitrites.

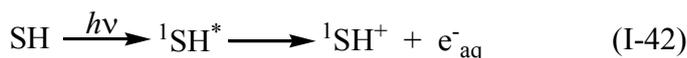
I.2.4.1 Phototransformation du monuron sensibilisé par les substances humiques

Les substances humiques (SH) sont des macromolécules naturelles issues de la dégradation de la matière végétale ou animale et dont la structure n'est pas encore élucidée. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles ^[83], elles absorbent entre 200 et 500 nm, elles comprennent les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF). Ces substances peuvent induire photochimiquement la photolyse de certains composés chimiques ^[84,85] par des réactions:

1. D'oxygénation, par l'intermédiaire de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ produit par transfert d'énergie entre les états excités triplets des SH et de l'oxygène et provoque la dégradation du polluant.



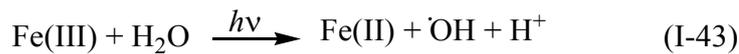
2. Les SH se comportent comme photosensibilisateurs ^[13] par transfert d'énergie à partir de l'état triplet pour provoquer la dégradation d'un polluant.
3. Les SH excitées dans l'un de ces états triplets peuvent céder un électron à un composé organique et induire sa dégradation ^[86].



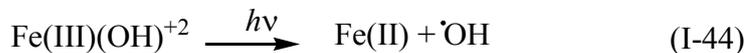
La dégradation du MN sensibilisé par les substances humiques a été étudiée par Richard *et al.* [13]. La disparition du MN en présence des acides humiques est plus rapide en milieu oxygéné. Cela a été expliqué par une réaction de transfert d'un atome d'hydrogène de l'acide humique à l'état excité du MN. La dégradation est plus rapide en milieu désoxygéné qu'en milieu aéré en présence de l'acide fulvique dû à un processus de transfert d'énergie. Un photoproduit de substitution a été observé en photolyse directe et en présence des acides fulviques [13]. Un sous-produit de réduction, le fenuron formé majoritairement par photodégradation du MN en présence du 2-propanol et les acides fulviques.

I.2.4.2 Dégradation photoinduite du monuron par le Fe(III)

La photochimie des espèces de Fe (III) est un procédé intéressant pour le traitement des eaux naturelles. Ce procédé fait partie des procédés d'oxydation en phase homogène.



L'ion Fe(III) se trouve en grande partie sous forme de complexe Fe(OH)^{+2} qui est le plus réactif par formation des radicaux hydroxyles [87].



Měšt'ánková *et al.* [12] ont étudié la dégradation du monuron photoinduite par le Fe(III) jusqu'à minéralisation totale en solutions aqueuses contenant du fer ferrique, Fe(OH)^{2+} à pH 3,4 sous excitation monochromatique à 365 nm. Ils ont montré que cet herbicide se dégrade totalement au bout de 2 heures d'irradiation en présence de 90% des espèces monomères ($[\text{Fe(III)}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{MN}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$). La cinétique de dégradation est du pseudo premier ordre quelque soit le pourcentage en Fe(OH)^{2+} dans la solution du Fe(III). L'utilisation d'une concentration élevée de Fe(III) ($> 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), a un effet inhibiteur sur la dégradation du polluant.

Cinq sous-produits de réaction désignés I, II, III, IV et V (Figure 1.2.4) ont été obtenus; La nature des principaux photoproduits de dégradation, montre que l'attaque radicalaire de $\cdot\text{OH}$, se manifeste principalement sur le groupe méthyle. La formation de produits

hydroxylés (attaque du cycle benzène) représente seulement une voie minoritaire expliquant leur faible pourcentage lors de la dégradation du MN.

En termes de photoproduits, la différence principale entre la photolyse directe, la photocatalyse et la photodégradation induite par le Fe^{+3} , est la substitution d'un atome de chlore par le groupement OH pendant la photolyse directe [12]. Aucun mécanisme n'a été proposé pour la formation des photoproduits identifiés.

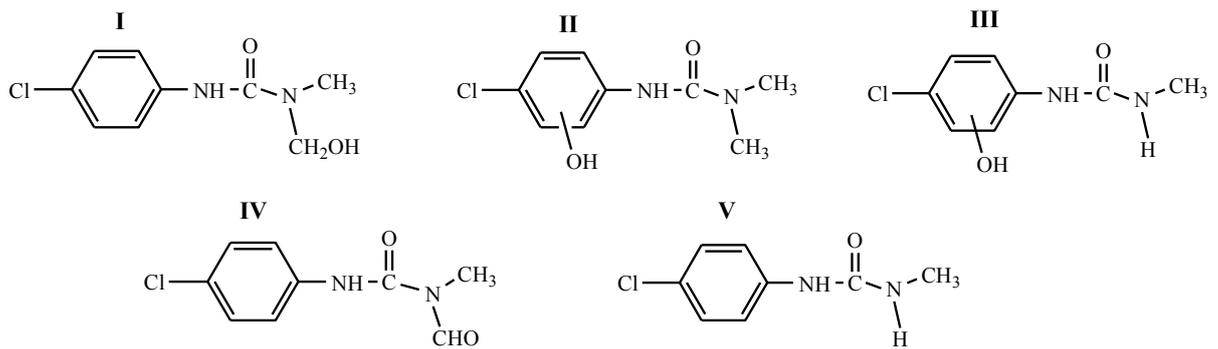


Figure I.2.4: Schéma des principaux photoproduits de dégradation du monuron en présence du Fe (III) [12]

I.2.4.3 Photocatalyse du monuron

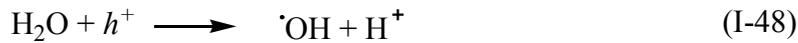
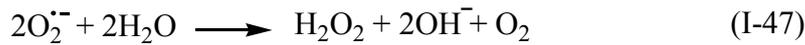
➤ Le photocatalyseur TiO_2 en suspension

Le semi-conducteur TiO_2 a prouvé son activité photocatalytique et classé parmi les meilleurs photocatalyseurs. Ce matériau est intéressant du fait de sa forte activité

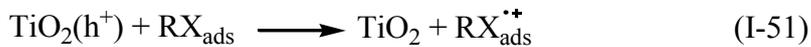
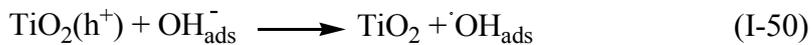
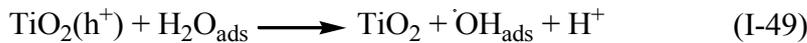
photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation et de son non toxicité. Son procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV à une longueur d'onde inférieure à 300 nm avec formation des paires électron-trou positif [88] :



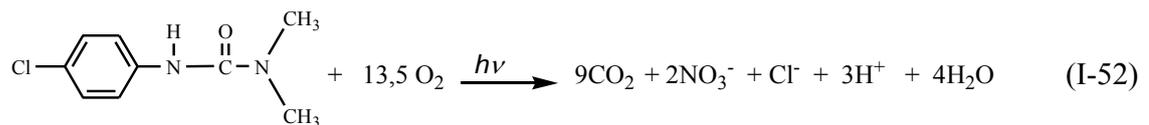
Les électrons réagissent avec le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [89]



Les trous h^+ de la bande de valence de TiO_2 réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles ^[90].



La photodégradation du monuron par voie photocatalytique est particulièrement importante par le fait que sa minéralisation est non toxique pour l'environnement, elle est atteinte après 40 minutes d'irradiation. La formation d'ion chlorure dans la solution atteint sa valeur stoechiométrique après 25 minutes d'irradiation. La totalité de l'azote se trouve sous forme d'ion ammonium qui à son tour est lentement oxydé en nitrate. L'équation globale de la réaction est donnée par :



Des photoproduits comme le 4-chlorophenylisocyanate, l'hydroquinone, et le 1, 2, 4 trihydroxy benzène ont été formés. Or ces composés subissent d'autres transformations, car leurs concentrations deviennent négligeables après 30-35 min d'irradiation. La formation de CO_2 devient quantitative après 40 minutes d'irradiation. Pramuro et al. ^[91] ont proposé un mécanisme de dégradation (Figure I.2.5).

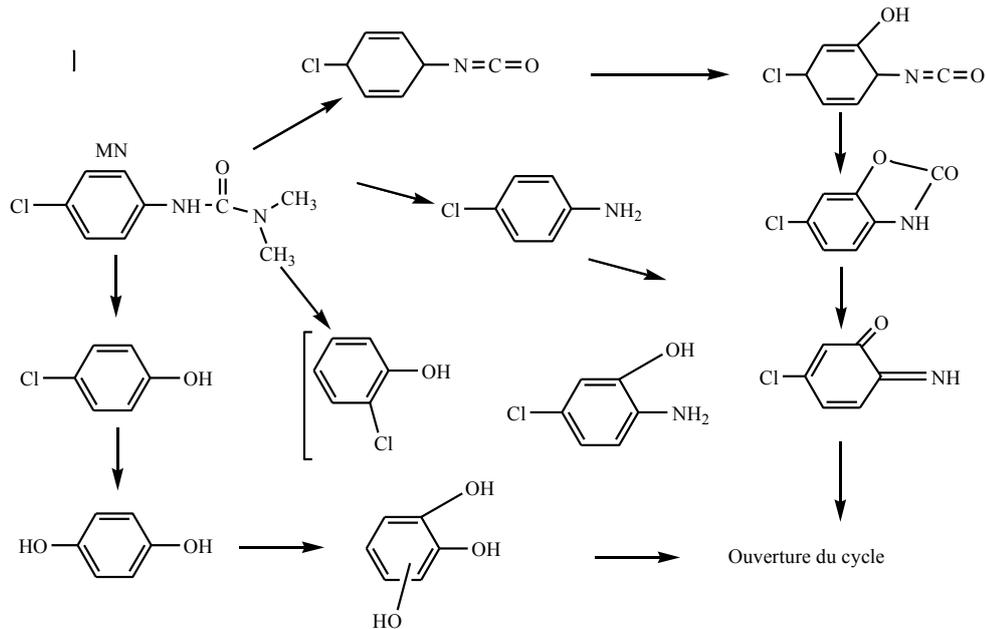


Figure I.2.5: Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du MN ^[91]

Un effort important a été fait ces dernières années par Pap *et al.* ^[92] pour l'accroissement de l'activité photocatalytique du TiO₂ par calcination. Les résultats obtenus pour l'échantillon préparé à 600°C après 60 minutes d'irradiation permettent de conclure que la dégradation photocatalytique du MN est de 1,9-2,8 fois plus rapide pour TiO₂ calciné à 600°C comparé à celle du Degussa P25 non calciné et que la transformation du MN dépend de l'échantillon à activité catalytique plus grande.

➤ Le photocatalyseur TiO₂ immobilisé

La séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO₂ sont deux problèmes majeurs de l'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau. La décantation pourrait être une solution mais cela nécessite d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension. Une des solutions à ces problèmes consiste à fixer le photocatalyseur sur des supports inertes telle une plaque de verre, des fibres de verre ou autres types de support.

Dans les travaux réalisés par H. Měšt'ánková et *al.*^[93], le dioxyde de titane (Degussa P25 commercial) est fixé sur une plaque de verre ; choisi comme support de catalyseur pour le traitement de l'eau en présence du MN.

La photodégradation du MN (concentration initiale 5×10^{-5} M) dans un réacteur batch avec un écoulement laminaire hétérogène (TiO_2) et/ou homogène en utilisant une solution de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ a été étudiée par H. Měšt'ánková et *al.*^[93]. Le taux de la réaction photocatalytique pour la combinaison des deux catalyseurs est plus important que la somme des taux pour chaque catalyseur pris séparément. Ceci est dû non seulement à l'addition des deux effets mais également au fait que $\text{Fe}(\text{III})$ agit en tant qu'inhibiteur des électrons photogénérés dans les particules de TiO_2 . En outre, on a montré que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est beaucoup plus facilement réduit par des électrons photogénérés que d'autres formes de $\text{Fe}(\text{III})$. Si nous le comparons avec le TiO_2 P25 comme référence en suspension, le catalyseur supporté présente une bonne réactivité photocatalytique (après 1 h 30 min d'irradiation, 90% du MN a disparu).

L'élimination du polluant est plus rapide pour le catalyseur supporté. Les résultats obtenus avec le réacteur pilote contenant du TiO_2 supporté et la solution du MN contient 3×10^{-4} M du $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ sont encourageants puisqu'après environ 1 heure d'ensoleillement le polluant a été presque totalement éliminé et notant qu'aucun photoproduit n'a été décrit par ces auteurs^[93].

Récemment ces mêmes auteurs^[94] ont étudié l'effet du fer et des sels ferriques sur la dégradation photocatalytique du MN et une étude comparative entre les deux systèmes TiO_2 immobilisé et TiO_2 en suspension a été effectuée. La présence du fer et les perchlorates de fer dans les deux systèmes a un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique. Les résultats ont bien démontré aussi que la photoréactivité des solutions de $\text{Fe}(\text{III})$ avec un faible pourcentage de $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ est négligeable en absence de TiO_2 et que le système $\text{Fe}(\text{III})$ est plus efficace que le système $\text{Fe}(\text{II})$.

➤ **Le photocatalyseur WO₃**

Actuellement, un travail de recherche de Chu *et al.*^[95] mené dont le but est de mettre en œuvre le processus UV-Vis/WO₃ dans la photodégradation du polluant, les auteurs ont constaté que les radicaux hydroxyles jouent un rôle important dans l'élimination du MN dans l'eau. Tandis que d'autres radicaux et trou pourraient également contribuer à la photodécomposition.

Une étude comparative entre les voies de la photodégradation du MN dans des suspensions aqueuses de TiO₂ et WO₃, les deux systèmes ont été étudié par Chu *et al.*^[95]. La photodégradation conduit à l'obtention de seize sous-produits de réaction, les principaux intermédiaires sont représentés dans la figure I.2.6 : N-déméthylation, oxydation d'alkyl, déchloration et hydroxylation du cycle benzénique apparaissent dans les deux processus. Pendant la dégradation du MN par Fe³⁺/UV Měšťánková *et al.*^[12] ont détecté seulement cinq photoproduits majoritaires. Trois intermédiaires ont été identifiés pendant le traitement du MN par ozonation (Tahmassebi et autres, 2002). On a signalé que le 1-(4-chlorophenyl) -méthylurée 3-hydroxyl, 1-(4-chlorophenyl)-3-méthylurée, 4-chlorophénylurées, 4-chloroaniline, 4-chlorophénylisocyanate et l'hydroquinone ont été détectées pendant la dégradation de monuron par UV/TiO₂^[96] ou par le processus de photo-Fenton. Dans l'étude de Bobu *et al.*^[97] ; le 4-chloroaniline, le 4-chlorophénylisocyanate et l'hydroquinone étaient identifiés par la GC-MS.

Plusieurs intermédiaires sont séparés et identifiés comme résultat de la transformation photochimique du MN dans les deux processus qui pourraient être expliqué par:

- La réaction de N-déméthylation
- La réaction de déchloration, hydroxylation
- Des réactions d'oxydation successives
- L'hydroxylation du cycle benzénique

Les oxydants inorganiques tels que H₂O₂, S₂O₈⁻² augmentent d'une manière significative le taux de dégradation du MN, IO₃⁻ ne présente aucune influence sur le processus de photodégradation^[95].

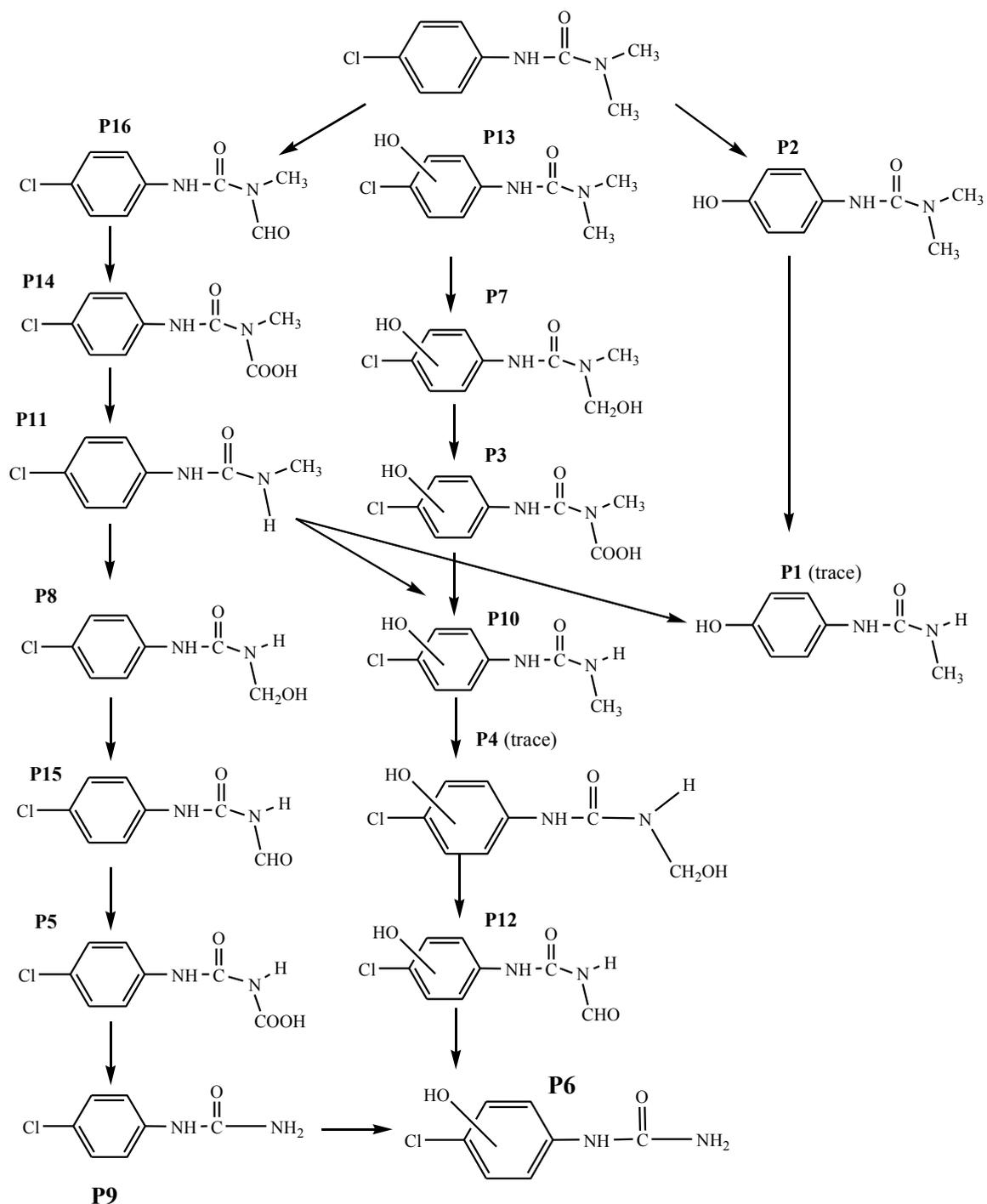


Figure I.2.6: Schéma général de la formation des principaux photoproduits du MN issue de la photocatalyse en présences de WO_3 et TiO_2 [95].

I.2.4.4 Dégradation du monuron par la montmorillonite en présence d'acides humiques et du Fe(III)

La dégradation du monuron et de l'orthophenylphenol (OPP) dans une suspension d'argile de K- montmorillonite (K-M) et l'argile modifiée avec des acides humiques et le Fe(III) sous irradiation solaire a été étudiée récemment par Tajeddine *et al.* et Mountacer *et al.* ^[98, 99]. Ces auteurs ont décrit la possibilité d'élaborer un procédé catalytique acides humiques/montmorillonite et Fe(III)/montmorillonite. La présence de K-montmorillonite peut provoquer la dégradation du MN et de l'OPP, la cinétique suivie par HPLC est de pseudo premier ordre. Au bout de 2 heures, l'élimination de l'OPP peut atteindre 50% ($k' = 0,27 \text{ h}^{-1}$) et la dégradation photocatalytique du MN est trop ralentie environ 50% sont dégradés durant 22 h ($k' = 0,032 \text{ h}^{-1}$). Les différents taux observés pour les deux polluants sont dû à la différence de la structure qui peut donner un comportement photochimique différent.

Cependant, la présence de la montmorillonite complexée par les acides humiques peut aussi provoquer une forte diminution de la vitesse de dégradation des deux polluants, les substances humiques jouant le rôle de pièges à radicaux. Elles consomment ainsi les radicaux hydroxyles formés à la surface de la montmorillonite où elles sont adsorbées et inhibent la dégradation des polluants présents en solution. Les résultats obtenus par Tajeddine *et al.* ^[98] montrent que la vitesse de disparition des deux pesticides a été diminuée de 123,38 à 77,05 $\text{mg Kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ et de 18,4 à 9,09 $\text{mg Kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ pour l'OPP et le MN, respectivement, par la complexation de l'acide humique à la K-montmorillonite. Ainsi, la présence de l'acide humique, complexée avec la montmorillonite, n'ont pas d'effet important sur la vitesse de photodégradation du MN ni de l'OPP et protège le pesticide contre la photodégradation. Cet effet est dû à l'effet d'écran des AH sur la montmorillonite, entraînant une diminution de l'intensité lumineuse reçue par le photocatalyseur.

La présence du Fe(III) complexé avec la montmorillonite a aussi un effet inhibiteur sur la cinétique de dégradation qui devient inférieure à celle observée en l'absence du Fe(III) à cause de l'absorption de la lumière par les ions du F(III) entrant en compétition avec les molécules de pesticides. En résumé, les deux procédés acides

humiques/montmorillonite et Fe (III)/ montmorillonite inhiberaient la dégradation photocatalytique de l'OPP et du MN selon Tajeddine *et al.*^[98]; Mountacer *et al.* ^[99]. Cependant l'élimination du MN en solution aqueuse est plus rapide en utilisant le Fe(III) seul comme procédé efficace pour le traitement de l'eau.

De point de vue analytique, certains produits intermédiaires formés par irradiation du MN adsorbé sur K-M ont été identifiés par LC/MS (figure I.2.7) , en particulier le N-(4-chlorophenyl)-N'- formyle, N-diméthylurée, produit à partir de l'oxydation du groupement méthyle, un produit d'hydroxylation sur le cycle aromatique le N-(4-hydroxy-4-chlorophenyl)-N',N-diméthylurée) et un 3ème produit obtenu par photo-substitution d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique par un atome de chlore le N-(4-chloro-4-chlorophenyl)-N',N-diméthylurée)^[99].

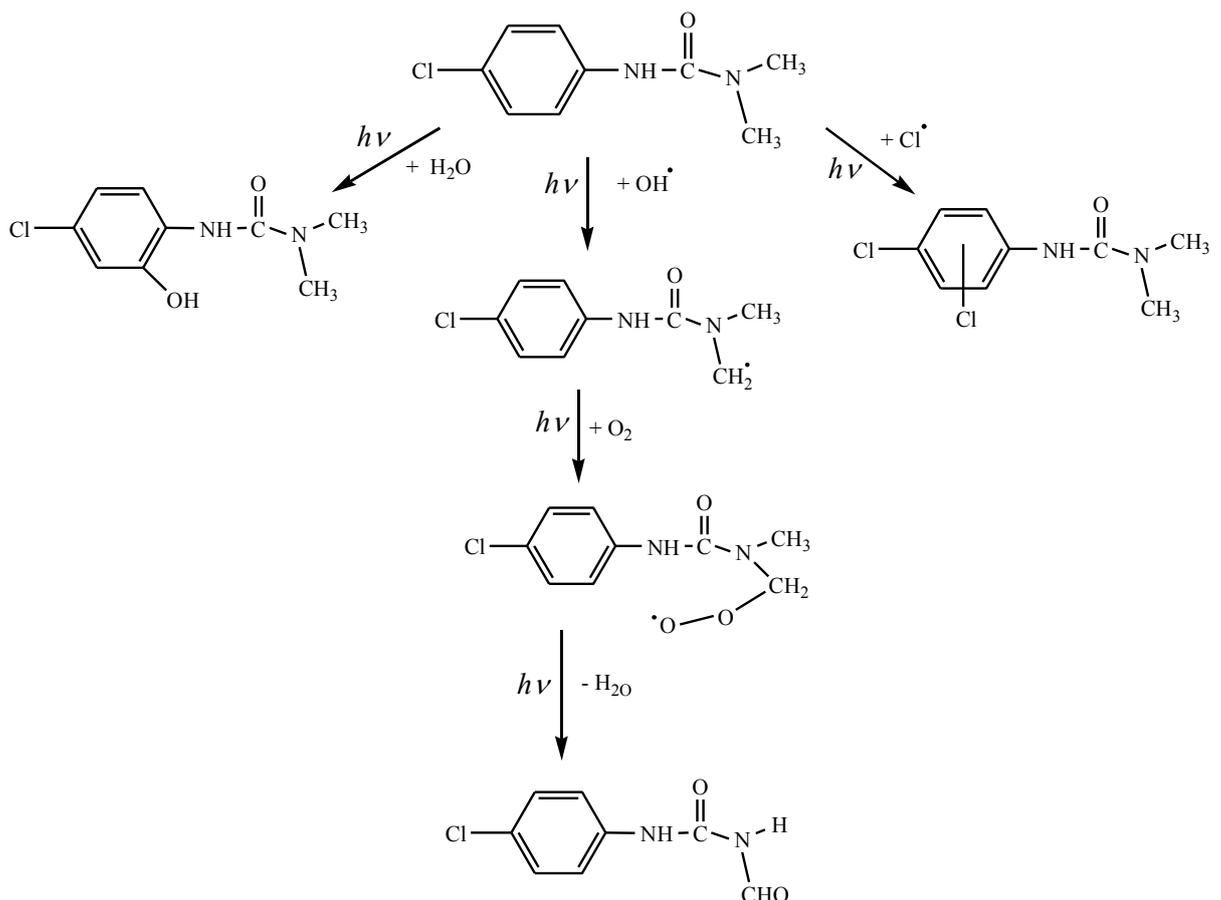
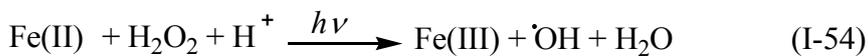


Figure I.2.7: Mécanisme de photodégradation du MN irradié sur la montmorillonite ^[99]

I.2.4.5 Photodégradation du monuron par les systèmes Fe(III) Citrate et TiO₂

Les anions citrate forment avec le Fe (III) des complexes polycarboxylates de fer (III). En général, les polycarboxylates (oxalate, citrate, ...) sont des agents complexants très forts du fer(III) ^[100], ces complexes sous irradiation subissent rapidement des réactions photochimiques. La photolyse de ces derniers a été étudiée par Faust et Zepp ^[101].

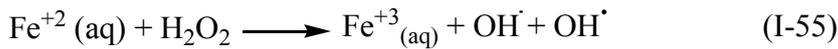


L'étude du comportement photochimique du MN a été reprise récemment par Kolář *et al.* (2011)^[102] dans trois procédés différents Fe(III)Cit, TiO₂, système combiné Fe(III)Cit et TiO₂ en solution aqueuse, sous excitation monochromatique à 365 nm. L'influence du pH, de la concentration du Fe(III)Cit et de l'oxygène a été examinées. Les auteurs ont constatés que les cinétiques sont influencées par la valeur du pH dans le milieu.

L'addition de 24 mg/L de TiO₂ à 2,55 x 10⁻⁴ M de Fe(III)Cit présente une réactivité photochimique importante à pH optimal proche de 3, à pH neutre la cinétique de la réaction est totalement inhibée. La cinétique de dégradation est du pseudo premier ordre est accéléré pour de faible valeur de la concentration du Fe(III)Cit : pour une concentration de Fe(III)Cit de 3 x 10⁻⁴ M 94% du MN sont dégradé en 7 heures, pour des concentrations élevés du Fe(III)Cit 10⁻² M, 35% du MN sont dégradés pour la même durée d'irradiation. Ces auteurs ont également noté la nécessité d'utiliser l'oxygène qui a un effet accélérateur sur la cinétique de la photodégradation du polluant.

I.2.4.6 Dégradation photoinduite du monuron par des procédés Fenton et photo-Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant intéressant. Il est employé dans le traitement des eaux résiduaires pour oxyder les polluants organiques. La solution du peroxyde d'hydrogène et des sels de fer est connue sous le nom réactif de Fenton ^[88, 103]. Les radicaux hydroxyle sont formés selon l'équation (I-55) ^[103, 104].



Le procédé photo-Fenton est un couplage entre la réaction de Fenton et l'UV.

Un nombre important de travaux de recherche a été publié concernant le procédé Fenton et photo-Fenton pour le traitement des herbicides phénylurées ^[105, 106].

Le suivi de la photodégradation du MN avec le système UV/H₂O₂ a été effectué par Bobu et al. ^[97], ainsi qu'une étude comparative entre les différents procédés d'oxydation avancés Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) et photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) et entre les systèmes photocatalytiques (UV/TiO₂ et UV/TiO₂/H₂O₂) a été abordé par ces mêmes auteurs.

Les résultats montrent que les deux systèmes : hétérogènes et photo catalytiques avec le TiO₂ et le système homogène photo-Fenton sont mieux adaptés pour la minéralisation de cet herbicide. Cependant, les taux de dégradation étaient toujours plus élevés pour les réactions de photo-Fenton par rapport aux autres systèmes. L'élimination de cet herbicide phénylurée en moins de 10 minutes est réalisée en utilisant la méthode la plus efficace: photo-Fenton pour les concentrations optimales de Fe²⁺ et H₂O₂ de 1 et 10 mM.

Par ailleurs, l'analyse par LC-MS et la GC-MS a permis l'identification de plusieurs photoproduits du MN par le procédé photo-Fenton (figure I.2.8). Le mécanisme de dégradation du MN est expliqué par une attaque des radicaux hydroxyles de la fonction

N-terminale et consiste à une déalkylation suivis d'hydrolyse à un dérivé d'aniline (4-chloroaniline).

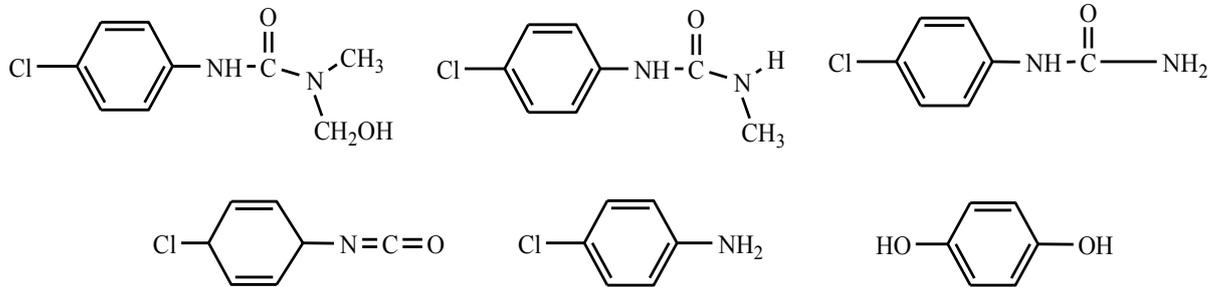
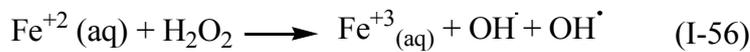


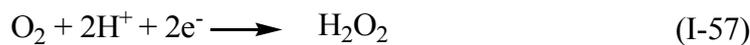
Figure I.2.8: Schéma des principaux photoproduits de dégradation du monuron par le procédé photo-Fenton ^[97]

I.2.4.7 Dégradation photoinduite du monuron par le procédé Electro-Fenton

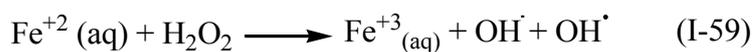
Dans ce procédé, la réaction de Fenton qui constitue la source des radicaux hydroxyles en milieu homogène, est contrôlée par électrochimie.



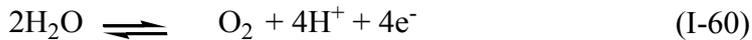
Cette méthode est basée sur la production continue de H_2O_2 et les ions ferreux simultanément en solution sur une cathode feutre de carbone ^[107].



Le réactif de Fenton en milieu homogène



La réaction anodique est l'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire



L'équation correspondant au procédé Electro-Fenton est la somme des réactions précédentes



L'effet catalytique de Fe^{+2} s'accroît dans le procédé photo-Electro-Fenton par irradiation UV. Il engendre l'augmentation de la vitesse de régénération du Fe^{+2} par la photolyse de Fe^{+3} formé à partir de la réaction de Fenton ^[108].

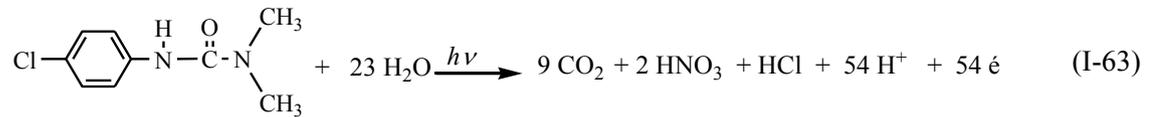
Ces auteurs ont constaté que la dégradation du diuron, monuron et fenuron est extrêmement rapide et nécessite une très faible consommation d'énergie électrique. La cinétique de dégradation est fonction du nombre de chlore substitué sur le cycle aromatique et s'accélère par augmentation de l'intensité du courant appliqué entre l'électrode de travail (feutre de carbone) et la contre électrode. Cette étude montre que la dégradation des chlorophénylurées par le procédé Electro –Fenton est extrêmement rapide en utilisant une très faible consommation d'énergie électrique de l'ordre de 4×10^{-3} kwh/dm³. Cette augmentation est due à l'augmentation de H_2O_2 et accélération du cycle catalytique $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, ce qui conduit à l'amélioration de la vitesse de formation de radicaux hydroxyles. La diminution de dégradation des herbicides en augmentant la concentration du catalyseur (Fe^{+3}) est reliée à une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles.



Cette réaction devient une réaction de compétition pour la consommation des radicaux hydroxyles, ce qui nuit la vitesse de dégradation des herbicides chlorophénylurées.

Les herbicides diuron, monuron et fenuron sont minéralisés par le procédé Electro-Fenton et les résultats montrent que la DCO diminue avec la cinétique de dégradation et que les taux de minéralisation dépassent les 90% pour une durée de traitement de 3 heures. La minéralisation des molécules implique leur conversion en dioxyde de

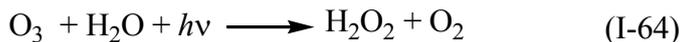
carbone, eau et ions chlorures et nitrates pour une consommation de 52, 54 et 56 F par mole de diuron, monuron et fénuron respectivement. Le procédé Electro-Fenton semble être favorisé avec une faible consommation d'énergie de l'ordre de 4×10^{-3} kWh/dm³. L'équation de minéralisation du MN est la suivante :



Les photoproduits de dégradation du diuron et du fénuron ont été identifiés : ils sont principalement issus d'une oxydation du groupement N-terminal suivie d'une hydroxylation du cycle aromatique et de substitution d'atome de chlore ^[109].

I.2.4.8 Dégradation photoinduite du monuron par ozonation

Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques ^[110, 111]. Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène, c'est la peroxydation ^[112]. Les radicaux ·OH sont produits par les réactions suivantes:



La réaction d'activation de l'H₂O₂ par l'ozone est la suivante :



Ce processus est coûteux mais efficace, et peut traiter les polluants organiques à de très faibles concentrations (ppb), pour un pH entre 7 et 8 ; le rapport optimal du H₂O₂/O₃ ≈ 2 ^[113, 114].

Des travaux effectués par Tamasseb et *al.* ^[96] s'intéressent à l'étude de dégradation du monuron et du diuron par ozonation et par combinaison O₃/H₂O₂. Les vitesses de dégradation suivent une cinétique du pseudo premier ordre et la comparaison des constantes cinétiques apparente k_{app} observée pour les deux herbicides chlorophénylurées sous les mêmes conditions, démontre bien l'influence de la structure sur la réactivité. La réactivité du composé du diuron est 1,5 fois moins faible que celle du monuron $k_{app}(\text{monuron}) = 22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_{app}(\text{diuron}) = 27,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ceci est en accord avec l'effet électrotractif du chlore qui diminue la réactivité du cycle phényle au regard de l'attaque électrophyle de l'ozone.

Ces auteurs ont montré que ces herbicides sont principalement dégradés en monodéméthyl phénylurée -NH(CH₃) et en formamide -CH₃CHO par l'attaque de la fonction N-terminale. Un photoproduit de substitution d'un chlore en position *para* de l'urée est détecté (figure I.1.9).

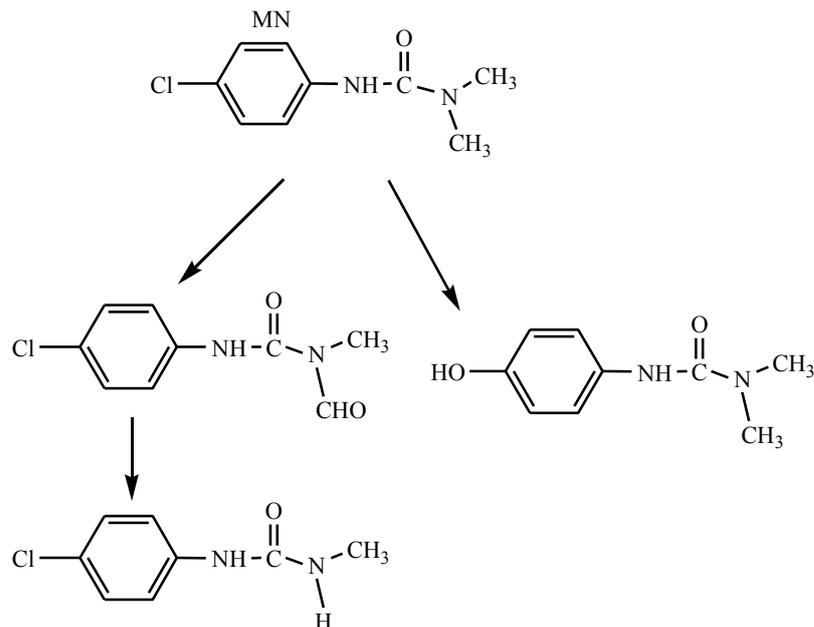


Figure I.1.9: Chemin réactionnel du mécanisme de la dégradation du MN par O₃/H₂O₂ en solution aqueuse ^[96]

I.2.4.9 Dégradation du monuron sensibilisé par la riboflavine

En outre de la photolyse, il existe la photolyse indirecte ou sensibilisée dans laquelle l'absorption de la lumière se fait par des photosensibilisateurs naturels. La riboflavine (Rf) ou vitamin B₂ est connue comme un pigment naturel présent dans les rivières, les fleuves et les mers ^[115]. Elle est facile à manipuler, la rendant attrayante pour le traitement de l'eau ou de l'eau usée qui seront disposés de nouveau dans l'environnement.

On l'a postulé comme sensibilisateur efficace pour la photodégradation des herbicides et d'autres contaminants environnementaux ^[116]. Des études récentes ont été publiées sur la photosensibilisation du Rf des acides aminés ^[117], pesticides 4-hydroxypyridine ^[118], 2,4,6-trinitrotoluène ^[116], colorants azoïques ^[119].

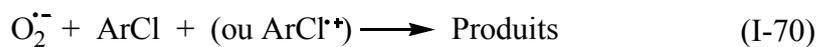
Un mécanisme de la dégradation du MN photosensibilisé par Rf a été décrit ci-dessous :



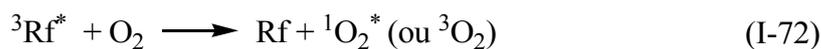
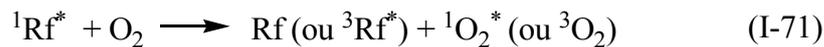
Formation de l'anion superoxyde:



Réaction chimique:



Formation des espèces excitées de l'oxygène:



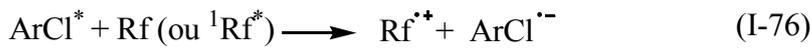
Transfert d'énergie:



Réaction Chimique:



En outre, un processus d'excitation électronique a pu avoir lieu sur le MN, qui mène à sa déchloration. Les réactions de transferts d'électrons entre un donneur (Rf) et un accepteur (MN) :



La photodégradation du MN en utilisant la Rf comme photosensibilisateur, a été étudiées en faisant varier les doses du MN et la concentration de Rf. Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la concentration du MN n'améliore pas la cinétique de dégradation en photolyse directe sans la Rf (60 minutes pour l'élimination complète du MN). Cependant, en utilisant la Rf, le processus de photodégradation est entre 8-16 minutes selon la concentration initiale du photosensibilisateur. L'amélioration du processus Rf-sensibilisé semble être le résultat du transfert d'énergie électronique et de la production des radicaux oxydants ^[120].

Pour différentes concentrations en polluant, l'expression de la vitesse de photodégradation lors de la photolyse directe est du pseudo-premier ordre, en présence de 0,10 mM Rf un modèle hyperbolique a été effectué pour décrire les cinétiques des réactions. Ces auteurs ont constaté que l'amélioration du processus dépend de la concentration initiale du MN et du Rf. Ils ont montré que la photodégradation est ralentie en augmentant les concentrations du polluant et du Rf ^[121].

I.2.4.10 Photodégradation du monuron par le procédé Rf/H₂O₂

Il est bien connu maintenant que le MN subit une phototransformation en présence du photosensibilisateur (Rf) ^[120]. Les travaux réalisés par K.H. Chan et W. Chu ^[95] ont porté sur le devenir de ce produit irradié à 300 nm dans diverses conditions et en présence de

Rf et du peroxyde d'hydrogène (UV/Rf/H₂O₂). Cette approche pourrait être considérée comme processus hybride d'UV/Rf (photosensitisation) et UV/H₂O₂ (oxydation avancée).

L'utilisation du procédé UV/Rf/H₂O₂ pour dégrader le MN montre une méthode promotrice en comparant avec les autres méthodes de la photolyse directe UV, UV/Rf et UV/H₂O₂. Les résultats obtenus ont montré que 99% du MN ont été éliminés en moins de 70 minutes avec le procédé UV/H₂O₂/Rf. L'ajout de H₂O₂ augmente significativement l'efficacité du système dans la dégradation de ce composé, ce qui est une conséquence de la décomposition plus forte de H₂O₂ et donc d'une production plus élevée de $\cdot\text{OH}$.

En outre, un modèle cinétique pour le processus UV/Rf/H₂O₂ a été développé dans cette étude pour faciliter la prévision des performances sur la dégradation du MN comparé avec les processus fille (UV, UV/Rf, et UV/H₂O₂). La photodégradation du MN a été étudiée en faisant varier les concentrations du Rf et du H₂O₂. Selon les auteurs, la concentration maximale/pratique du Rf est autour de 0,222 mM ; au-delà de cette valeur, le processus devient indépendant de H₂O₂. L'intensité lumineuse ainsi que la présence d'autres matières organiques et des solides en suspension dans l'eau devraient être considérés pour désinfecter l'eau par ce procédé. Au moment actuel; aucun photoproduit n'a été identifié lors de la photodégradation du MN photosensibilisé par la Rf en présence et en absence de H₂O₂.

1.2.4.11 Phototransformation du monuron par excitation des ions nitrate et nitrite

Il a été signalé depuis longtemps que l'excitation des ions nitrate et nitrite induit l'oxydation des substrats organiques présents dans les eaux naturelles ^[122]. Nélieu *et al.* ^[14] ont étudié la phototransformation du monuron en présence des nitrates et nitrites en lumière polychromatique. De nombreux photoproduits ont été caractérisés en utilisant la LC-MS, indiquant quatre voies principales impliquées ainsi qu'une faible contribution de la photodégradation directe. Des espèces réactives sont produites lors de la photolyse des NO₃⁻ et NO₂⁻ et conduisent à l'oxydation du groupement N-terminale, mais également à l'hydroxylation et la nitration du cycle aromatique. La phototransformation du MN est efficace en présence des nitrates et nitrites. Elle est influencée par certains

paramètres incluant la concentration en oxygène dissous, le pH, la concentration du MN et de l'inducteur. Ces paramètres peuvent jouer un rôle important, dans l'environnement, mais quelques autres constituants présents dans les eaux naturelles comme les bicarbonates, les matières organiques ou le fer peuvent également contribuer au processus de la phototransformation.

Le monuron et ses photoproduits pourraient de plus présenter des propriétés carcinogènes, mais l'insuffisance d'étude sur cet aspect n'autorise aucune affirmation. Peu de publications sont disponibles sur la toxicité des métabolites. Toutefois, certains produits potentiels de dégradation sont connus pour leurs risques carcinogènes (dérivés phénoliques, anilines).

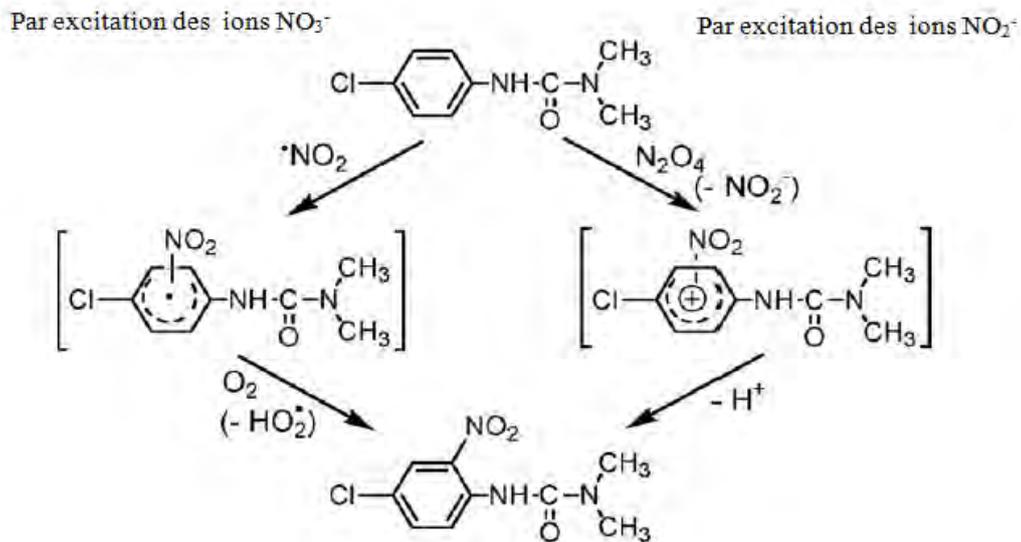
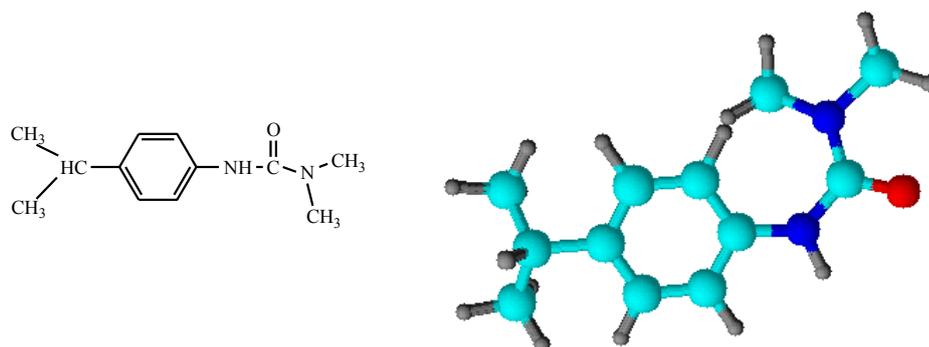


Figure I.2.10: Schéma du mécanisme réactionnel de la photodégradation du monuron par excitation des ions nitrate et nitrite ^[14]

I.3 Phototransformation de l'isoproturon

Introduction

L'isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-diméthylurée ou $C_{12}H_{18}N_2O$) est un herbicide de la famille chimique des urées substituées ^[123]. Cette substance se présente sous la forme d'un solide cristallin incolore, stable à la lumière. Susceptible de provoquer le cancer, très toxique pour les organismes aquatiques et entraîne des effets néfastes à long terme. Cet herbicide utilisé comme dés herbant dans le secteur agricole ^[124], il est absorbé par les racines et les feuilles et agit comme inhibiteur de la photosynthèse ^[125]. Les propriétés physico-chimiques de l'isoproturon dite IP sont présentées dans le tableau I.3.1.



Structure linéaire et 3d de l'isoproturon

Tableau I.3.1: Propriétés physico-chimiques et données de toxicité de IP

Famille	Phényléurée substitué
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Apparence	Poudre blanche
Masse moléculaire (g/mol)	206,3
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹ , 22°C)	65 mg/L
Température de fusion (°C)	158
Solubilités dans les solvants organiques :	
Acétone	30 g/L
Dichloroéthane	46 g/L
Heptane	<0,1 g/L
Xylène	2 g/L
Coefficient de partage octanol/eau	log K : 2,5 à 22 °C et au pH 7
DL50 rat ingestion (mg/kg)	2500

I.3.1 Photolyse directe de l'isoproturon

La photolyse est une voie importante de dégradation dans le devenir des herbicides présents dans les eaux aquatiques. De très nombreuses études, réalisées sur le comportement de l'isoproturon dans l'eau sous excitation directe, ont permis de mieux comprendre ces processus qui participent amplement à la dépollution naturelle des eaux.

Une étude a été menée par Kulshertha et *al.*^[126] sur la dégradation de IP, plusieurs photoproduits ont été identifiés (Figure 1.3.1) en solution aqueuse et en solution non-aqueuse. Suivant le milieu, les photoproduits peuvent se présenter comme produit majoritaire, minoritaire ou à l'état de trace. Les produits (II) et (III) apparaissent majoritairement dans les différents milieux et la formation des dérivés azo (V) et azoxy (VI) ont été observés également.

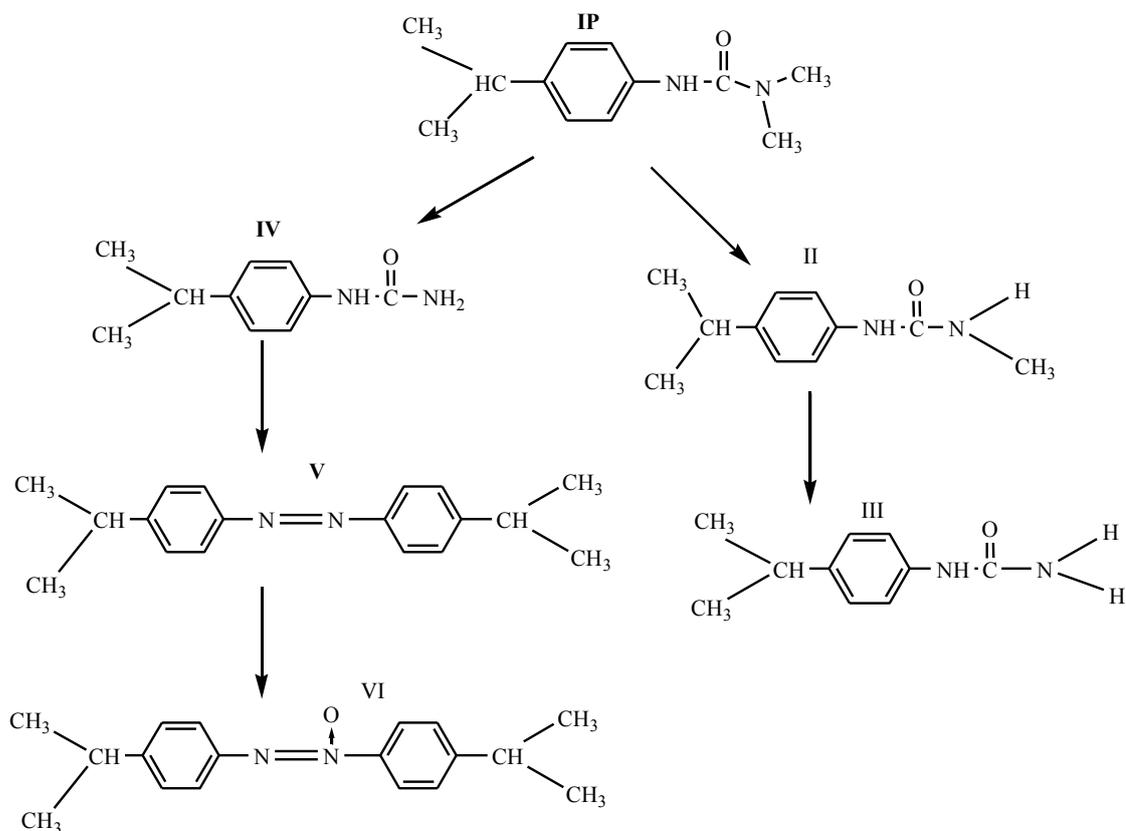


Figure I.3.1: Mécanisme de photolyse de IP ^[126]

Un peu plus tard, Dureja et *al.* ^[127] ont identifié onze sous-produits issus de la photolyse de IP irradié à 254 et à 360 nm en solution aqueuse. Les produits ont été isolés et analysés par GC-MS. Ces auteurs ont montré que la photolyse de IP, conduit à l'hydroxylation du noyau aromatique en position *ortho*, l'oxydation ou l'élimination des groupements méthyles de la chaîne urée et la formation de 4-azobenzène isopropylaniline et de produits dérivés. Les résultats de Magnard-Billard de saint-Laumer et *al.* ^[128, 129] sont en bon accord avec les précédents. Il a été également signalé que le taux de photodégradation de IP seul dans le méthanol est plus élevé que celui du formyle isopropylaniline, du chlorure du diméthyl-carbamyl, diméthylamine et du chlorure de thionyle.

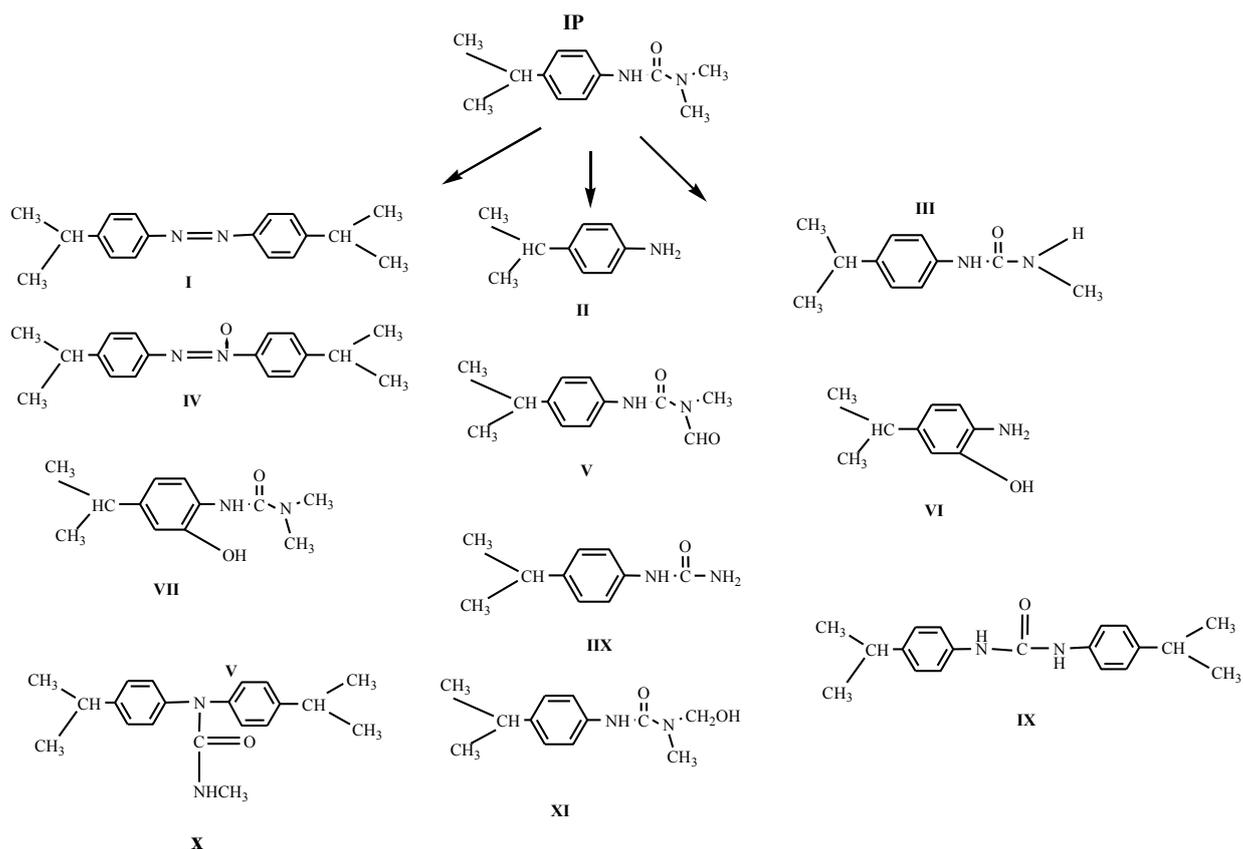


Figure I.3.2: Photoproduits issus de la photolyse de IP en solution aqueuse proposé par Dureja *et al.* ^[127]

Une étude cinétique a également été menée sur la phototransformation de IP en lumière monochromatique (254 nm) et polychromatique avec formation de sous-produits identiques pour les deux types d'irradiation et qui ont tendance à se dégrader à leur tour rapidement en UV et plus lentement en lumière polychromatique. Le temps de demi-vie de IP est de quelques minutes à 254 nm et de quelques dizaines d'heures en lumière polychromatique ^[130].

En 2000, Tixier *et al.* ^[131] ont montré qu'à 254 nm l'oxydation de IP mène à un réarrangement de types photo-Fries (figure I.3.3). En milieu aéré le produit de réarrangement représente 66% de IP converti alors qu'en milieu désoxygéné, la vitesse de réaction est plus rapide de 20% et le même photoproduit a été observé. Lorsque

l'irradiation se fait à une longueur $\lambda > 275$ nm, aucun photoproduit n'a été observé (le réarrangement ne se produit qu'à courtes longueurs d'ondes).

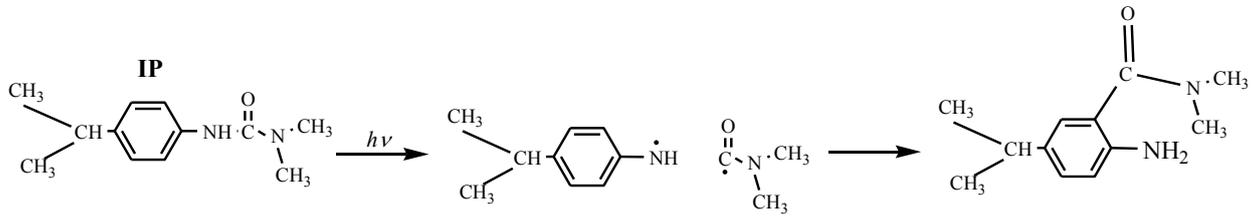


Figure I.3.3: Mécanisme de photolyse directe de IP ^[131].

I.3.2 Phototransformation photocatalytique de l'isoproturon

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques. De nombreuses études sur la dégradation de IP utilisant TiO_2 a été réalisé par plusieurs auteurs ^[132, 133].

➤ Le photocatalyseur TiO_2 en suspension

Un certain nombre de travaux traite l'étude photocatalytique de IP. Premasis et *al.* ^[134] ont étudié la phototransformation de IP en présence et en absence de H_2O_2 et de TiO_2 à différentes longueurs d'onde 254 nm, 290 nm et 300-800 nm. Ces auteurs ont obtenus huit photoproduits : N-déméthylation, hydroxylation, dimérisation, désisopropylation, la méthylation de l'arylamine, la suppression de diméthylamine suivie par methoxylation s'est révélés les principaux processus de la phototransformation.

Haque et Muneer ^[135] ont étudié la photodégradation d'IP dans une suspension aqueuse de TiO_2 . Les cinétiques de minéralisation de IP ont été étudié dans différentes conditions tels que le pH, la concentration du catalyseur, la concentration du substrat, différent types de TiO_2 et en présence d'accepteurs d'électrons (H_2O_2 , KBrO_3 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). La photocatalyse avec *Degussa P25* a été jugée plus efficace par rapport aux autres photocatalyseurs. Les produits de dégradation ont été identifiés par GC-MS et un mécanisme réactionnel a été proposé.

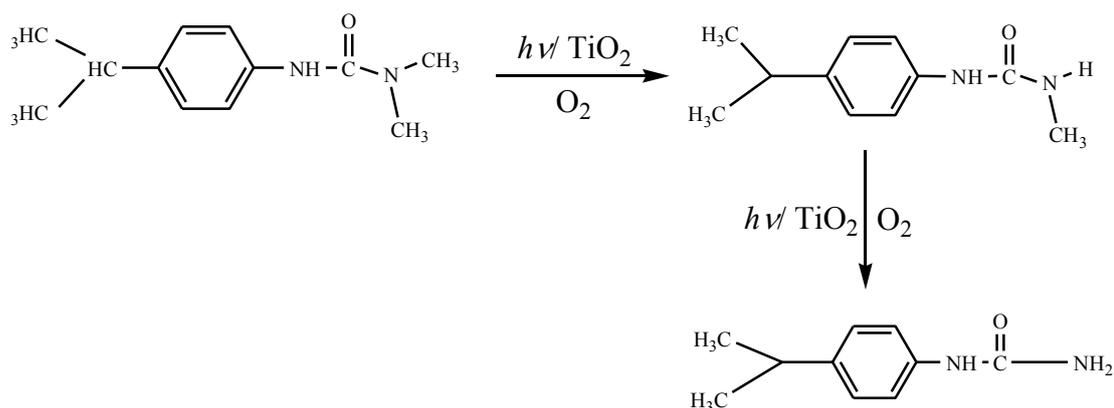


Figure I.3.4: Mécanisme de la dégradation catalytique de IP par TiO₂ ^[135]

En 2006, Toepfer et *al.* ^[136] ont étudié les cinétiques intrinsèques de l'oxydation photocatalytique des herbicides : isoproturon, simazine et propazine en suspension de TiO₂ (*Degussa P25*) dans un multi-système. Les expériences ont été effectuées à différents flux photonique et à différentes concentrations d'herbicides inférieure à 1mg.L⁻¹. Les constantes cinétiques des herbicides ont été déterminées par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Une année plus tard Maldonado et *al.* ^[137] ont appliqué la photocatalyse en présence de TiO₂ (200 mg/L) et avec le photo-Fenton au traitement de plusieurs pesticides (alachlore, l'atrazine, chlorfenvinphos, diuron, l'isoproturon et pentachlorophénol). Toutes les études ont été effectuées dans un collecteur L-75 parabolique composé d'installation pilote à l'énergie solaire. La minéralisation a été suivie par les mesures de carbone organique totale, les ions inorganiques libres ont été examinés en fonction du temps de traitement. Les auteurs ont observés que les traitements par photo-Fenton sont plus appropriés pour ces composés ainsi que leurs mélanges.

La dégradation photocatalytique de IP a été étudiée également par Azizi et *al.* ^[138] en utilisant le TiO₂ *Degussa P25*. L'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de disparition de IP en utilisant différentes concentrations de TiO₂ allant de 0 à 2 g/L. Les résultats montrent que la disparition totale de IP a été atteinte au bout de

350 minutes pour une concentration de 1,0 g/L de TiO₂. Les cinétiques de dégradations ont été modélisées par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle les constantes k apparentes de vitesse et la constante K d'équilibre d'adsorption ont été évaluées. La dégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tel que le pH, la concentration en substrat, en présence d'accepteur d'électron tel que le peroxyde d'hydrogène et le persulfate de potassium (K₂S₂O₈) et en présence de l'alcool en tant que piège à radicaux hydroxyle. L'effet de l'addition de quelques ions (Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻) sur la dégradation de IP a été également étudié. Les sous-produits identifiés par LC-MS par ordre d'importance étaient les produits *ortho* et *méta* hydroxylés et composés d'oxydation sur la chaînes urée qui mène au produit de la déméthylation (figure I.3.5).

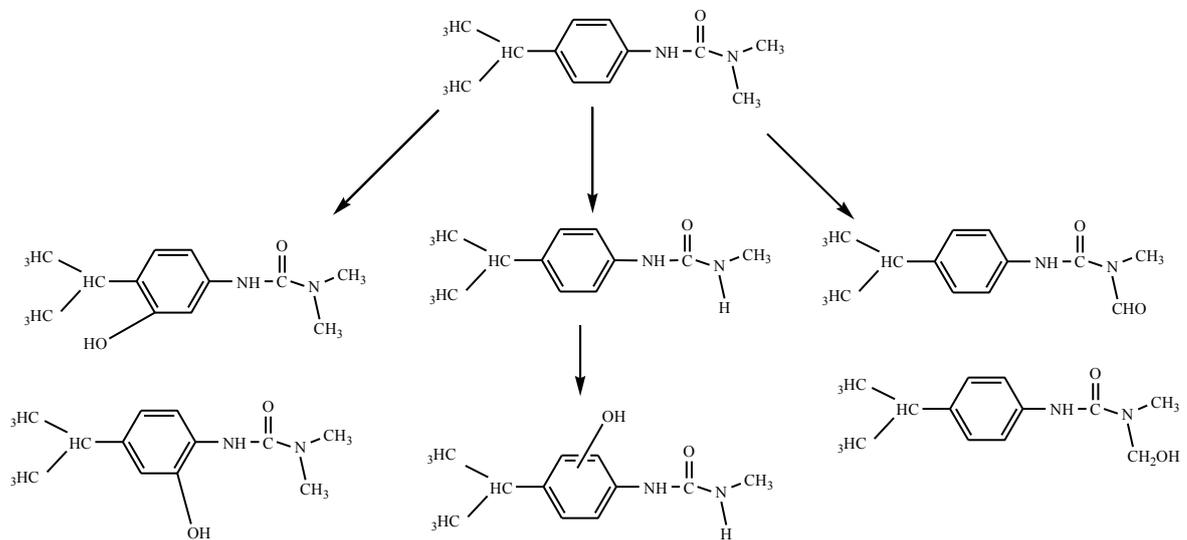


Figure I.3.5: Mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de IP [138].

Récemment, Fenoll et *al.* [139] ont étudié l'oxydation photocatalytique avec du ZnO et du TiO₂ de seize herbicides phényluréé substitués sous irradiation artificiel. Cette étude montre que ces herbicides sont totalement dégradés avec du ZnO/Na₂S₂O₈, ZnO, TiO₂/Na₂S₂O₈ et du TiO₂ et que le ZnO est le catalyseur le plus efficace pour l'élimination de ces herbicides. De point de vue analytique, treize photoproduits ont été identifiés.

Ces mêmes auteurs ^[140] ont étudié la dégradation photocatalytique de chlorotoluron, diuron, fluometuron, isoproturon et linuron (herbicides de la famille des phénylurée substitués) dans une solution de ZnO, TiO₂, WO₃, SnO₂ et ZnS en suspension en utilisant une installation pilote à énergie solaire. En comparant les cinq catalyseurs, ZnO est plus efficace pour catalyser ces composés. La dégradation de ces herbicides suit une cinétique du premier ordre et le temps nécessaire pour 90% de dégradation allant de 23 à 47 minutes pour IP et linuron, respectivement, quand on utilise le ZnO/Na₂S₂O₈. L'analyse LC-MS montre que ces herbicides sont principalement dégradés en: N-demethylation et N-demethoxylation du N-methoxy-N-methyle pour les urée substitué et N-deméthylation des composés N,N-diméthylurée-substitué.

López-Muñoz *et al.* ^[141] ont étudié la dégradation photocatalytique de IP en solution aqueuse. L'influence du pH, de la quantité de TiO₂ et de la concentration de IP ont été observés par conception statistiques des expériences. Sous des conditions optimales (1,95 g.L⁻¹ TiO₂, pH 3,8 et 5 mg.L⁻¹ de IP), 95% de cet herbicide ont été éliminés en moins de 20 min d'irradiation.

Différents travaux récent ont été effectués sur l'importance et l'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation et la minéralisation des composés organiques récalcitrants sous irradiation solaire ou UV-Visible. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs. Dans cette revue Ahmed *et al.* ^[142] ont conclu que: le type et la composition du catalyseur, l'intensité lumineuse, la concentration initiale du substrat, la quantité du catalyseur, le pH du milieu réactionnel, les ions présents dans l'eau, types de solvants, agents oxydants/accepteurs d'électron, le mode d'application du catalyseur et la température dans l'eau environnemental sont les différents paramètres qui influe sur la dégradation photocatalytique des phénols ^[142].

➤ **Le photocatalyseur TiO₂ immobilisé**

Phanikrishna Sharma et *al.* ^[143] ont étudié la transformation catalytique de IP et ont montrés que la préparation et l'utilisation de TiO₂/HY zeolite est un procédé simple et efficace pour la dégradation de IP. Ainsi, la zeolite-supporté 10% en poids TiO₂ à pH naturel s'est avéré une méthode efficace de la minéralisation totale de IP. Certains produits intermédiaires ont été identifiés, en particuliers des produits d'hydroxylation et de la N-démethylation.

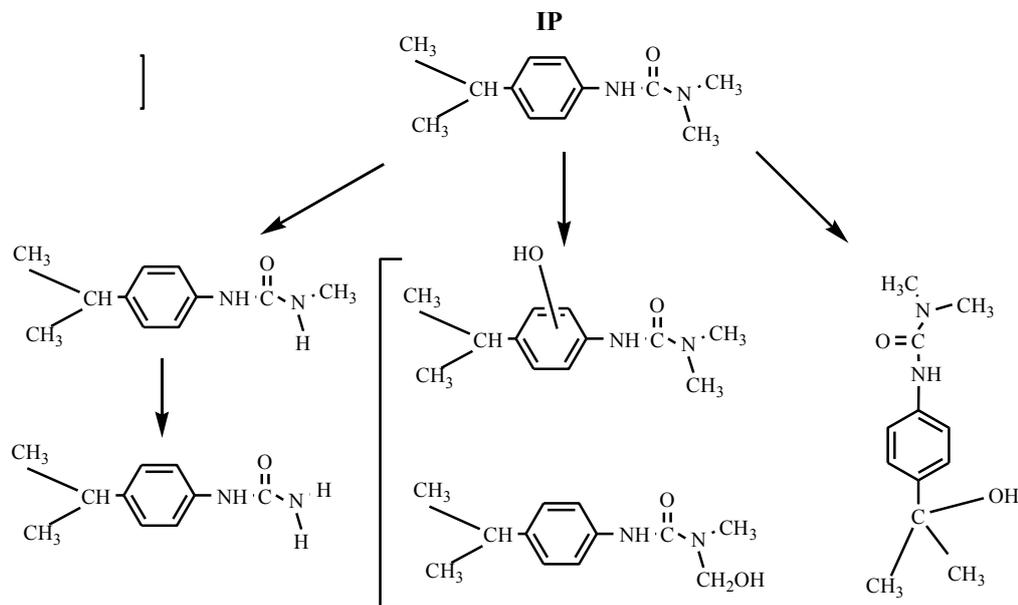


Figure I.3.6: Mécanisme de dégradation photocatalytique (TiO₂/HY) de IP selon Phanikrishna Sharma et *al.* ^[143]

Ces mêmes auteurs se sont intéressés à la photodécomposition en solution aqueuse de IP supporté sur du Al-MCM-41 mesoporeux ^[144]. Ces auteurs ont proposé le mécanisme de la figure I.3.7, trois voies ont été envisagées : déalkylation, hydroxylation et une déshydrogénation. La disparition totale de IP a été observée après 90 minutes, la minéralisation complète est atteinte après des temps d'irradiation prolongés sous irradiation solaire. Du point de vue cinétique, la photodégradation est du pseudo premier ordre et elle dépend de la concentration du substrat, de la quantité du catalyseur et du pH. Ces paramètres ont une grande influence sur la vitesse des réactions de disparition de IP ^[144].

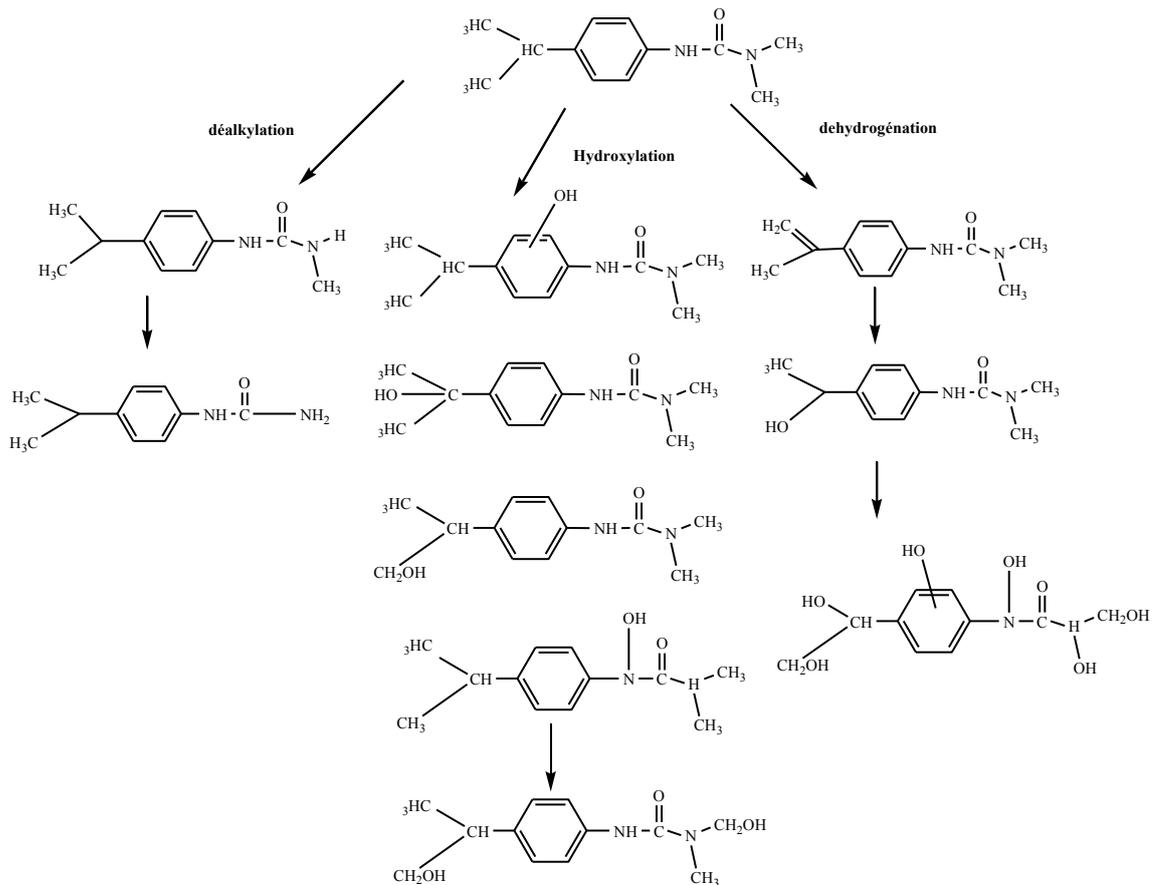


Figure I.3.7: Mécanisme plausible de la dégradation photocatalytique de IP par TiO₂ supporté sur du Al-MCM-41 selon Phanikrishna Sharma ^[144]

La dégradation photocatalytique et la minéralisation de IP ont été étudiées ^[145] en solution aqueuse contenant TiO₂ supporté sur H-mordenite (H-MOR) sous irradiation solaire. Ces auteurs ont observés de manière précise l'influence de la quantité du catalyseur du pH et la concentration initiale de IP. 15% en poids de TiO₂/H-MOR est une valeur optimale. La vitesse de la réaction est du pseudo-premier ordre et la cinétique est discutée en termes de modèle de Langmuir–Hinshelwood.

Ces auteurs ont remarqués que la vitesse de dégradation de IP est augmentée pour une concentration de 1,5 g/L et une concentration de $1,14 \times 10^{-4}$ M IP. Les résultats obtenus avec TiO₂/H-MOR sont encourageant puisqu'après environ 5 heures d'ensoleillement plus de 80% de IP ont été éliminés. Le procédé TiO₂/H-MOR est adapté pour le traitement de l'eau en utilisant le soleil comme unique source

énergétique. Les intermédiaires de la photodégradation ont été identifiés par LC-MS et un mécanisme a été proposé (Figure I.3.8)

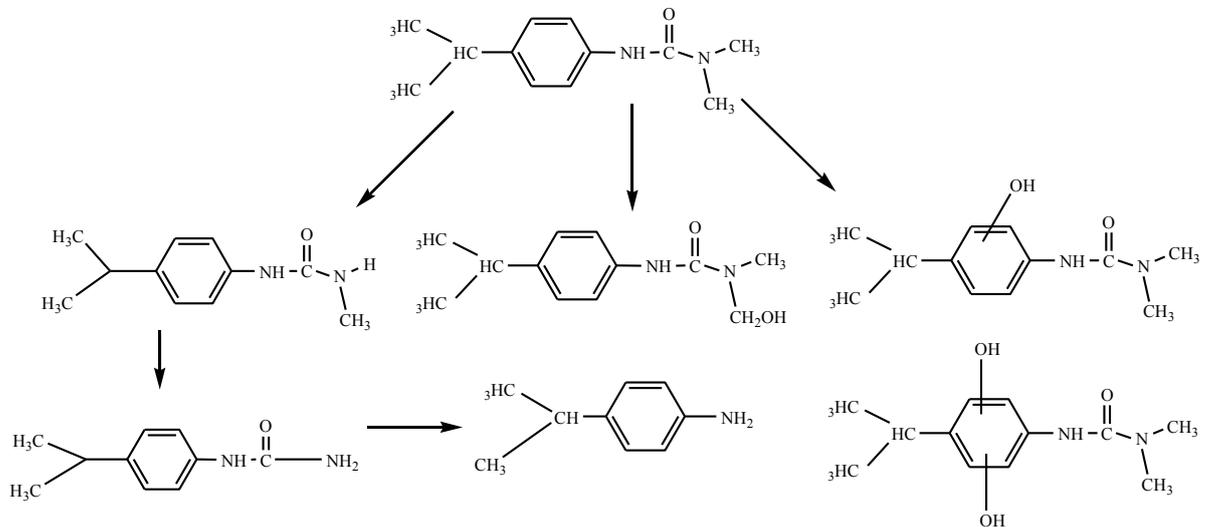


Figure I.3.8: Mécanisme de dégradation de IP par $\text{TiO}_2/\text{H-MOR}$ ^[145]

I.3.3 Photodégradation photoinduite de l'isoproturon par peroxydation

L'isoproturon a été oxydé par le système peroxydation, combinant l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans un rapport molaire de 0,5 à 0,6 moles de H_2O_2 par mole d'ozone. La disparition de IP et de la consommation d'ozone, ont été suivies au cours de l'oxydation par HPLC. La minéralisation n'est jamais complète, même avec de forts taux d'ozone.

Les principaux premiers sous-produits d'oxydation par peroxydation de IP sont des composés phényles et/ou azotés divers, qui se forment au cours d'oxydation en concentration significative. Selon ces auteurs l'attaque $\cdot\text{OH}$ entraîne essentiellement la rupture de la liaison C-N. Par la suite le radical ainsi formé semble être attaqué par un autre radical hydroxyle, ou par l'ozone, voire même par l'oxygène, pour conduire à un

composé oxygéné (fonction alcool –OH, carbonyle C=O). De plus, la liaison C-H peut également être attaquée (groupement méthyle) pour conduire à des composés oxygénés.

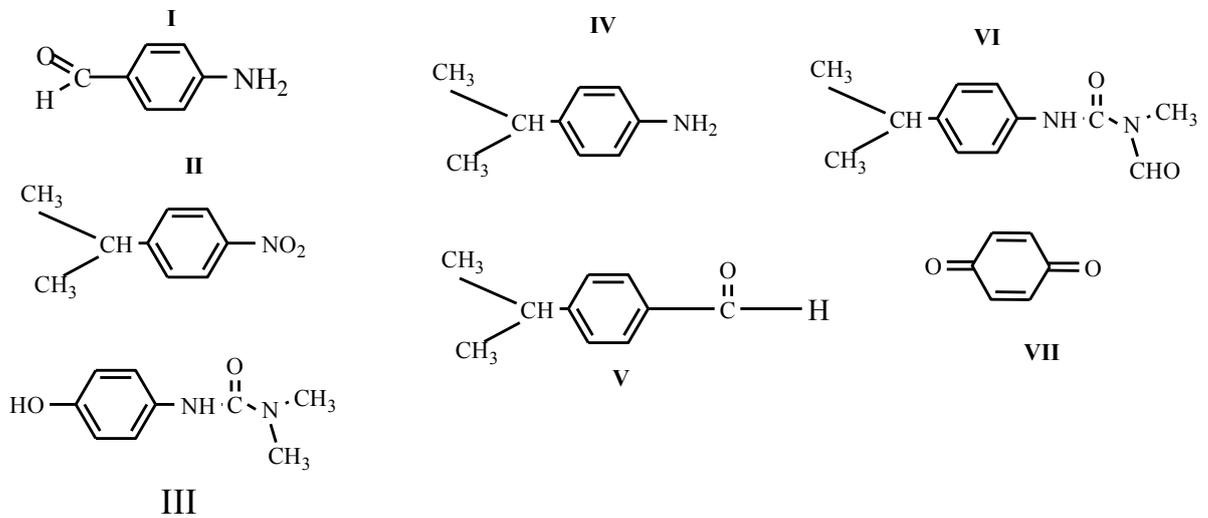


Figure I.3.9: Les sous-produits de la peroxylation de IP ^[146]

Mascolo et al. ^[147] ont travaillé sur la dégradation de IP par ozonation dans un réacteur semi-batch à température ambiante, tampon phosphate (pH = 7) en solution aqueuse, sous un flux continu d'air ozoné dont la concentration est 9 et 0,9 mg O₃/L_{air}, sous ces conditions IP est totalement éliminé dans une période allant de 5 à 15 minutes, essentiellement par réaction avec les molécule d'ozone. Des analyses LC-MS indiquent que des photoproduits primaires sont formés par addition du groupement OH sur le cycle aromatique et/ou sur la chaîne substituée, ou par élimination de la chaîne alkyl d'isopropyle. Les résultats montrent aussi que ces intermédiaires primaires sont successivement dégradés en des molécules de faible masse moléculaire tels que : aldéhydes, des acides organiques simples et α -oxo-acids.

Après cette étude antérieure, ces mêmes auteurs ont étudiés la dégradation de IP en utilisant le chlore comme oxydant en solution aqueuse, à température ambiante, pour quatre valeurs du pH (6, 7, 8 et 9) avec les concentrations initiales : [IP] = 40 mg/L, [HClO+ClO⁻] = 160 mg Cl/L, [Br⁻]=80 mg/L. En outre, ces auteurs démontrent que IP est complètement dégradé en présence des ions bromide et l'influence du pH est

négligeable en absence de ces ions. Contrairement, si les ions bromures sont présents l'élimination de IP est ralentie à des valeurs du pH élevés. Un intermédiaire d'oxydation du noyau aromatique a été observé ^[148].

I.3.4 Phototransformation de l'isoproturon par des procédés d'oxydation avancés

En 2005, Magdalena et al. ^[149] ont étudiés la photodégradation de IP jusqu'à sa minéralisation par quatre procédés d'oxydation UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II) (photo-Fenton), UV/TiO₂ et UV/H₂O₂/TiO₂ (anatase). Les résultats obtenus ont montrés que les procédés photocatalytique hétérogène UV/TiO₂/H₂O₂, UV/TiO₂), et homogène (photo-Fenton) sont efficaces pour l'élimination de cet herbicide en solution aqueuse. Cependant le taux de disparition de IP est plus élevé pour le procédé photo-fenton comparé avec le système hétérogène en utilisant les concentrations optimales de 0,5 mM H₂O₂ et 0,05 mM Fe (II). IP est presque complètement éliminé après 15 minutes, tandis que le TOC est réduit par 88,78 % après 60 minutes d'irradiation.

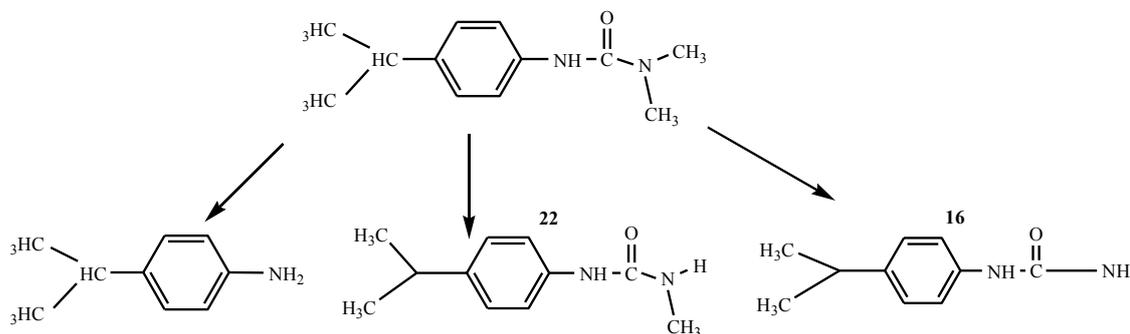


Figure I.3.10: L'isoproturon et ces produits secondaires ^[149].

Un pré-traitement physico-chimique ^[150] pour la destruction de deux herbicides isoproturon et métobromuron par différents procédés d'oxydation : les systèmes UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂ et UV/ Fe³⁺/H₂O₂. Les taux de dégradation ont été toujours plus élevés pour le photo-Fenton par rapport aux systèmes photocatalytiques hétérogènes. Les concentrations optimales en H₂O₂ et Fe³⁺ pour la réduction des herbicides dans le système de photo-Fenton ont été établies. Au cours du

phototraitement, des expériences ont été faites pour obtenir des informations concernant l'évolution de :

- a) carbone organique et concentration initial des composés
- b) état d'oxydation
- c) ions
- d) toxicité
- e) biodégradabilité
- f) nature chimique des intermédiaires.

Ces analyses montrent que la solution obtenue par photodégradation du métobromuron n'est pas appropriée pour un traitement biologique, probablement due à la formation et l'accumulation des intermédiaires bromés, qui sont très bio-récalcitrantes ; en revanche, la solution résultant du photo-traitement de IP est biologiquement compatible et sa minéralisation complète peut être réalisée par biodégradation. Un réacteur combiné photo-Fenton et biologique pour la dégradation de IP été utilisé en mode continu, à l'échelle du laboratoire. Dans ce système couplé, 100% de la concentration initiale de IP a été éliminée. Quelques expériences sur le terrain, sous la lumière directe du soleil ont été effectuées dans la plateforme Solaire de Almeria en Espagne. Les résultats obtenus ont montré que le traitement catalytique solaire est efficace pour la purification des eaux contaminées par les herbicides étudiés ^[150].

Deux ans après, ces mêmes auteurs ^[151] ont étudiés la photodégradation de IP en utilisant du TiO₂ supporté sur une plaque de verre. Après 60 min de phototraitement, IP est complètement éliminé et environ 80% du carbone organique dissous (DOC) restante en solution. Cette efficacité de la photodégradation est comparée avec la photodégradation en utilisant le TiO₂ en suspension. Les résultats indiquent que l'activité catalytique du TiO₂ n'est pas réduite lorsqu'il est immobilisé.

Benitez et *al.* ont étudiés la photooxydation en lumière monochromatique en solution aqueuse pris individuellement de quatre herbicides phényléurés (linuron, chlorotoluron, diuron, and isoproturon). L'influence du pH et de la température sur le processus de photodégradation a été déterminée, les constantes de vitesse et le rendement quantique

ont été évalués. L'ordre du taux de la photodécomposition est:
linuron > chlorotoluron > diuron > isoproturon.

La photooxydation simultanée du mélange des herbicides sélective dans différente type d'eau en utilisant des irradiations UV seul, et par des irradiations combinées avec le peroxyde d'hydrogène a été étudiée. Les types d'eaux utilisées sont: l'eau ultra-pur, l'eau minérale commerciale, l'eau de surface et de l'eau de rivière. L'influence de la présence ou l'absence de l'alcool *tert*-butyl, types d'herbicides et l'eau, et la concentration du peroxyde d'hydrogène sont établies et discutés; un modèle cinétique a été évalué pour chaque herbicide et permet de prévoir l'élimination de ces herbicides phénylurés dans les eaux contaminés par les procédés d'oxydation utilisés (UV seul et UV/H₂O₂ combiné) ^[152].

La dégradation de l'isoproturon, chlortoluron et chloroxuron par le procédé photocatalytique (TiO₂ supporté, sous irradiation solaire) et par le procédé électro-Fenton a été étudié par Losito et al. ^[153]. L'efficacité de dégradation dépend du rapport entre la concentration du substrat et les ions Fe (III) est estimée pour l'électro-Fenton à 1:1 (optimale). Une comparaisant entre la dégradation photocatalytique et l'électro-Fenton montre une réactivité semblable dans les deux cas, hydroxylation (seul ou multiple, avec H, groupe d'alkyl ou substitution Cl, dépend de l'herbicide) et déméthylation dans le groupement diméthylamine (éventuellement suivi par une hydroxylation) constitue deux processus majoritaires pour la génération des sous-produits. L'efficacité de la dégradation des trois herbicides est presque identique (isoproturon > chlortoluron ≈ chloroxuron).

Siminiceanu et al. ^[154] ont étudié la photodégradation du MN et de IP dans l'eau avec différents systèmes UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/TiO₂. La concentration initiale de la solution aqueuse du MN est de 2 x 10⁻⁴ M alors que celle de IP est de 5 x 10⁻⁵ M, ces concentrations sont proportionnelles à leurs solubilités dans l'eau. Les concentrations des substrats ainsi que les sous-produits ont été identifiés par CLHP. Les paramètres optimaux ont été identifiés pour chaque système (support/processus). La principale conclusion à partir de ces résultats est que le processus le plus efficace pour la photodégradation du MN et de IP est le photo-Fenton

en utilisant des concentrations de 10 mM de H₂O₂ et 1 M de Fe (II). Le MN a disparu complètement après seulement 15 minutes, tandis que le TOC a été réduit de 73,88% après 60 minutes d'irradiation. Avec des concentrations de 0,5 mM de H₂O₂ et de 0,05 mM de Fe (II), IP a complètement disparu au bout de 15 minutes et le TOC a été réduit de 88,78% après 60 minutes d'irradiation. Il a été observé que le MN est plus résistant à la minéralisation que IP.

Conclusion

L'étude bibliographique montre la diversité des techniques de traitement du MN et de IP. Elles prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique en milieux aqueux. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité du polluant organique. Dans notre travail nous allons étudier l'élimination du MN et de IP par excitation des ions nitrate et nitrite sous irradiation à 310 nm et 365 nm respectivement et d'autre part en présence de HOOCHO à l'obscurité où peu de travaux ont été réalisés.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

II.1 Réactifs utilisés

Différents composés organiques et inorganiques ont été utilisés pour ce travail. Leurs caractéristiques sont décrites ci-dessous.

- **Herbicides**

- ✓ Monuron : Pestanal[®] 99,9% ; Riedel-de Haën
- ✓ Isoproturon (>99,9% pure); Riedel-de Haën

- **Produits pour analyses**

- ✓ Nitrate de potassium (KNO₃) : Merck, 99 %
- ✓ Nitrite de sodium (NaNO₂) : Prolabo, 98 %
- ✓ Peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (d =1,1): Labosi, 33%
- ✓ Acide humique, Adrich
- ✓ Iodure de potassium (KI) : Labosi, 99 % ; Bromure de potassium (KBr) : Labosi, 99% ; KSCN Panreac, 98%
- ✓ Hydrogénophosphate disodique (Na₂HPO₄. 12H₂O) ; Dihydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄) : Merk
- ✓ (HClO₄), Merk (70%).
- ✓ Acide citrique: Biochem, 98%
- ✓ Nitrogène gaz

- Pour l'extraction des photoproduits nous avons utilisés :

- ✓ Ether diéthylique, Carlo Erba Reagenti, 98,8 %
- ✓ Azote gaz

- Pour l'analyse chromatographique nous avons utilisé pour la phase mobile :

- ✓ Le méthanol et l'acétonitrile: Carlo Erba, qualité chromatographique
- ✓ L'eau ultrapure

II.2 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure grâce à un appareil Millex-FH (millipore) contrôlé par son pH et sa résistivité. Les solutions et la phase mobile sont filtrées avec un filtre milipore (0,45 μm) avant d'être utilisées.

II.3 Dispositif d'irradiation

II.3.1 Etude thermique

Les expériences ont été effectuées dans des fioles de 25 ml, enveloppées avec du papier d'aluminium et agitées.

II.3.2 Irradiation monochromatique à 310 nm

Les irradiations à 310 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex ($d_{\text{int}} = 2 \text{ cm}$, $d_{\text{ext}} = 3 \text{ cm}$, $l = 56 \text{ cm}$ et 60 cm). Les solutions ont été refroidies par une circulation d'eau et maintenues sous agitation permanente. Le réacteur est entouré de 6 lampes de type Duke Sun Lamp GL 20 W; ayant un maximum d'émissions vers 310 nm. Le spectre d'émission est présenté dans la figure II.2.

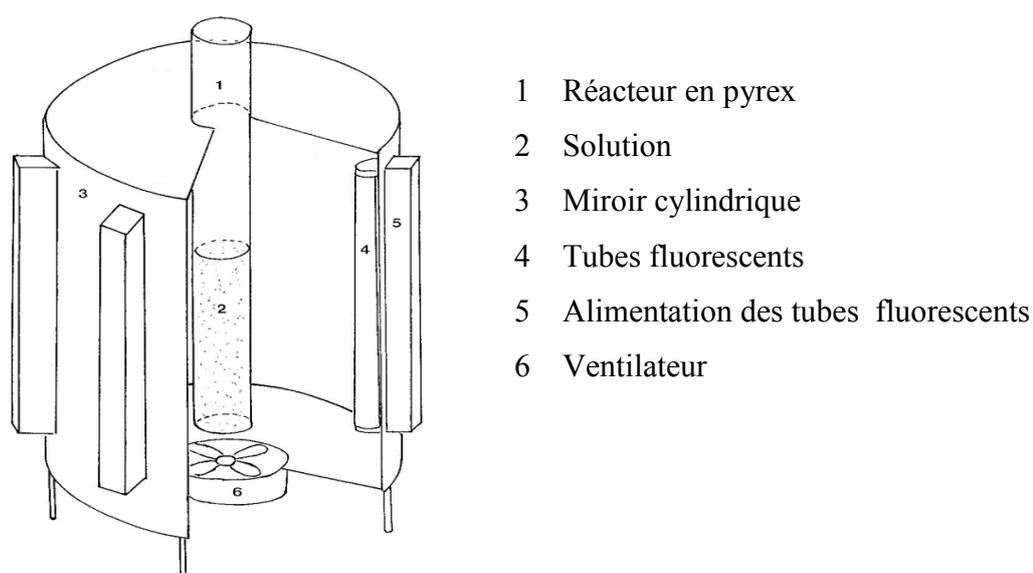


Figure II.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation à 310 nm

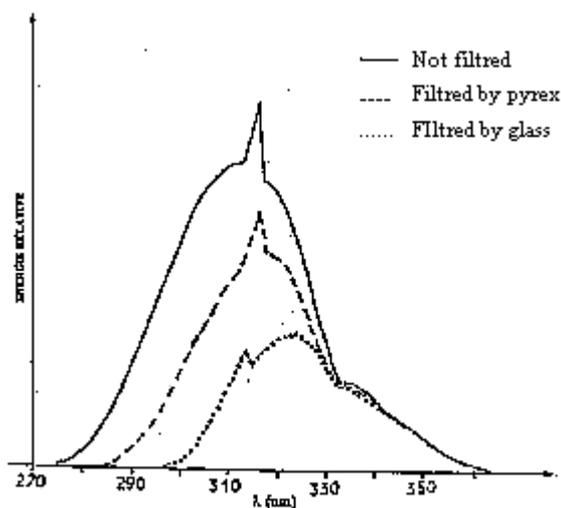
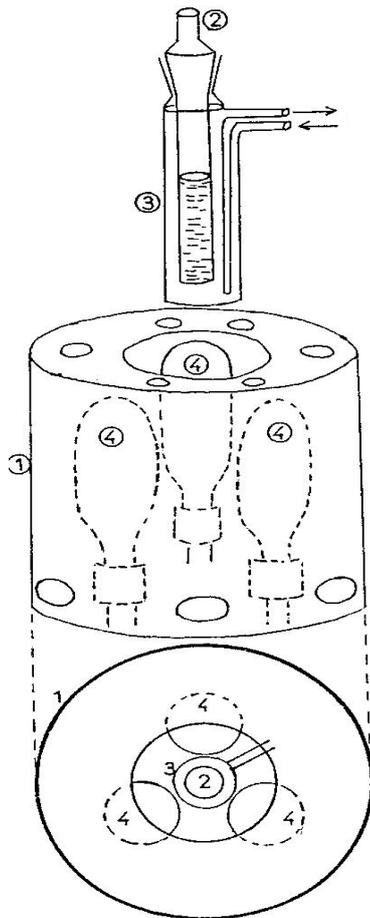


Figure II.2: Spectre d'émission des lampes à 310 nm

II.3.3. Irradiation monochromatique à 365 nm

Le dispositif utilisé pour l'excitation des ions nitrites à 365 nm est équipé de 3 lampes 125 W type Philips HPW 125 W-T, entourées d'un miroir cylindrique. Ces lampes sont à vapeur de mercure moyenne pression, filtrées par un globe noir.

Le réacteur est un tube en Pyrex à double enveloppe ($d_{\text{int}} = 30 \text{ mm}$, $l = 20 \text{ cm}$) pour permettre la circulation de l'eau. Le système est ventilé pour éviter l'échauffement des solutions. Les solutions sont bien agitées afin d'assurer l'homogénéité des mélanges.



1. Miroir cylindrique
2. Réacteur
3. Chemise de refroidissement
4. Lampes HPW 125

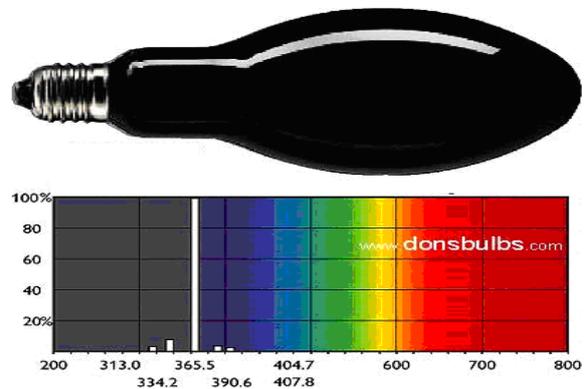
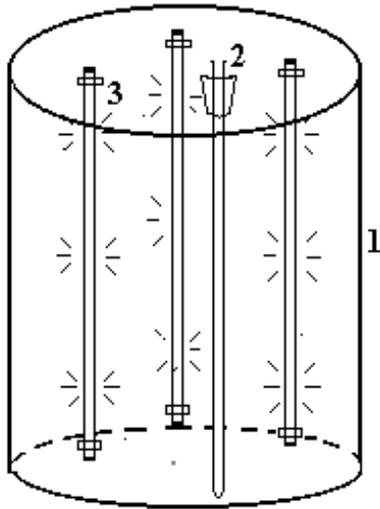


Figure II.4: Spectre d'émission des lampes à $\lambda = 365 \text{ nm}$

Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation à 365 nm

II.3.4. Irradiation monochromatique à 254 nm

Le dispositif d'irradiation à 254 nm est constitué de 3 lampes germicides 15 W refroidies par un ventilateur, le réacteur en quartz est placé le long de l'axe du miroir.



1. Enceinte cylindrique en acier
2. Réacteur en pyrex
3. Lampe 15 W

Figure II.5: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation à 254 nm

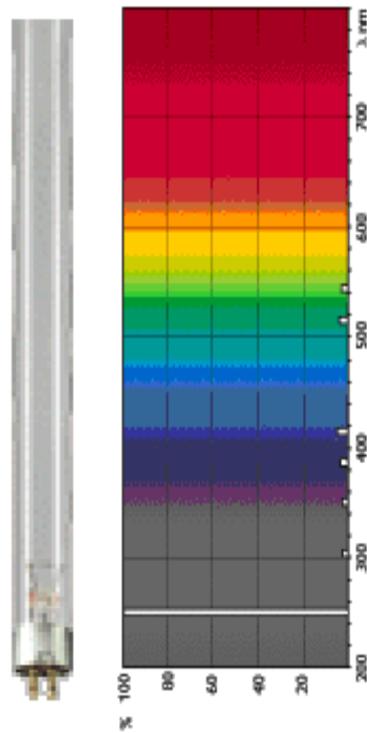


Figure II.6: Spectre d'émission d'une lampe émettant à 254 nm

II.3.5 Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre VLX-3W Vilber Lourmat, Marne la Vallée, France équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Les intensités lumineuses à 365, 310 et 254 nm sont évaluées à 2,5 mW/cm², 0,18 et 0,04 mW/cm² respectivement.

II.4 Techniques analytiques

II.4.1 pH-métrie

Les mesures de pH des différentes solutions ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre du type «*HANNA instruments*» équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4, 7 et 10).

II.4.2 Techniques de désoxygénation

Pour étudier le rôle de l'oxygène dans la photodégradation, certaines solutions ont été désoxygénées par barbotages d'azote ou de l'oxygène dans le réacteur pendant l'irradiation.

II.4.3 Méthodes spectroscopiques

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type Spectronic Unicam «*Helios α* » informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Il a été utilisé pour les mesures d'absorbance, et non de transmittance.

II.4.4 Méthodes chromatographiques

Les solutions irradiées sont analysées par CLHP Shimadzu LC 8A apparatus équipé :

- D'un détecteur photodiode modèle SPD-M10A VP.
- D'un contrôleur SCL-10A VP.
- De deux pompes modèles LC 8A.
- La colonne utilisée est de type phase inverse, greffée C₁₈ Supercosil™ LC-18, 250 × 4.6 mm, la granulométrie est de 5 μ m.
- L'éluant utilisé pour l'analyse du monuron est le mélange méthanol/eau 50/50.
- L'éluant utilisé pour l'analyse de l'isoproturon est un mélange acétonitrile/eau 30/70 ou 20/80.
- Les chromatogrammes ont été traités et mémorisés par un logiciel «Class VP5».

- La longueur d'onde choisie pour détecter le MN et IP et leurs sous-produits est de 244 nm et 240 nm respectivement.

II.4.5 Spectrométrie de masse

La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z). Une molécule M , ionisée par impact électronique ; le processus d'ionisation consiste en l'expulsion d'un électron pour produire un radical cation M^+ .



Elle est provoquée par l'impacte d'électron (70 eV) sur les molécules gazeuses de l'échantillon dans la source.

Les mesures de spectrométrie de masse d'ionisation par impact électroniques ont été enregistrées sur un appareil Shimadzu GCMS-QP2010. Les conditions opératoires d'analyse sont :

- ✓ La colonne utilisée est une colonne capillaire CP-SE30 (L=25 m x 0,25 mm), épaisseur du film 0,25 mm.
- ✓ Le volume injecté est de 1 μ L pour tous les échantillons.
- ✓ L'hélium est employé comme gaz vecteur avec un débit de 1ml/min pour les échantillons du monuron et 0,76 ml/min pour l'isoproturon.
- ✓ Injecteur Splitless.
- ✓ Tout le système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel GCMS solution V2.4 pour le traitement des données.

Les conditions de programmation de température des échantillons du monuron et de l'isoproturon irradiés en présence des nitrates et du monuron à l'obscurité en présence de HOONO sont les suivantes :

- ✓ Température injecteur 250°C
- ✓ Température initiale est de 70°C pendant 3 min
- ✓ Température gradient 10°C/min.
- ✓ Température finale est de 280°C pendant 5 min.

Les conditions de programmation de température de la photolyse de l'isoproturon sont :

- ✓ Température injecteur 250°C
- ✓ Température initiale est de 70°C pendant 3 min
- ✓ Température gradient 5°C/min.
- ✓ Température finale est de 280°C pendant 5 min.

II.5 Détection et identification des sous-produits

Afin d'identifier les sous-produits, nous avons procédé à une extraction liquide-liquide d'une solution de:

- 1 L monuron (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M). La solution du MN et NO_3^- a été irradiée à 310 nm; pendant 32 heures jusqu'à environ 70% de transformation de substrat.
- 500 ml monuron (10^{-4} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) et NO_2^- (10^{-3} M) à l'obscurité pendant 30 minutes.
- 500 ml de l'isoproturon (10^{-4} M) irradié pendant 42 heures à 310 nm.
- 500 ml de l'isoproturon (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M). La solution a été irradiée à 310 nm; pendant 42 heures jusqu'à environ 70% de transformation de substrat.

Toutes les solutions irradiées sont ensuite acidifiées avec du HCl ($\text{pH} \leq 2$) ; extraites à l'éther diéthylique, concentrées sous courant d'azote et séchées avec du Na_2SO_4 . Les échantillons ont été analysés par GC-MS.

CHAPITRE III

*PHOTODÉGRADATION
DU MONURON*

III.1 La photolyse du monuron en milieux aqueux

III.1.1 Propriétés physiques du monuron

a) Solubilité

Le monuron de masse molaire de 198,5 g/mol est peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est de $1,0075 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du monuron (10^{-4} M) présente un maximum situé à 244 nm avec un coefficient d'absorption molaire ϵ égale à $17170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et un épaulement vers 280 nm. Il n'absorbe pas au-delà de 300 nm.

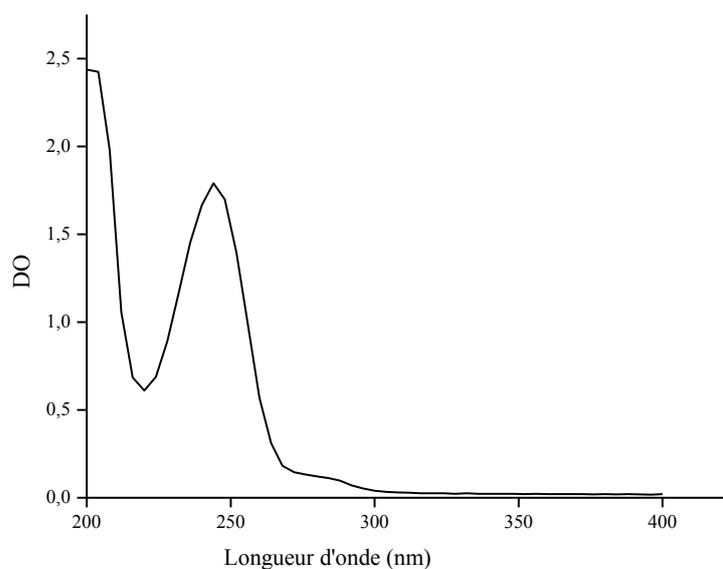


Figure III.1.1 : Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du monuron (10^{-4} M)

c) Spectre de masse

Le spectre de masse du MN est principalement caractérisé par le pic $[(M-1)-H]^+$ à 196 daltons. Le dédoublement du pic à 125/127 est le résultat de la présence du Cl. Les fragments à 161 et 146 apparaissent et correspondent au $[(M-1)-H-Cl]^+$ et $[(M-1)-H-Cl-CH_3]^+$ respectivement.

Tableau III.1.1: Données spectrales du MN

Pic	Ions observés m/z	Attributions
MN	196	$[(M-1)-H]^+$
	161	$[(M-1)-H-Cl]^+$
	146	$[(M-1)-H-Cl-CH_3]^+$
	125/127	$[Cl-C_6H_4-NH]^+$
	85	$[NCONCH_3CH_2]^+$
	57	$[O=CNCH_3]^+$

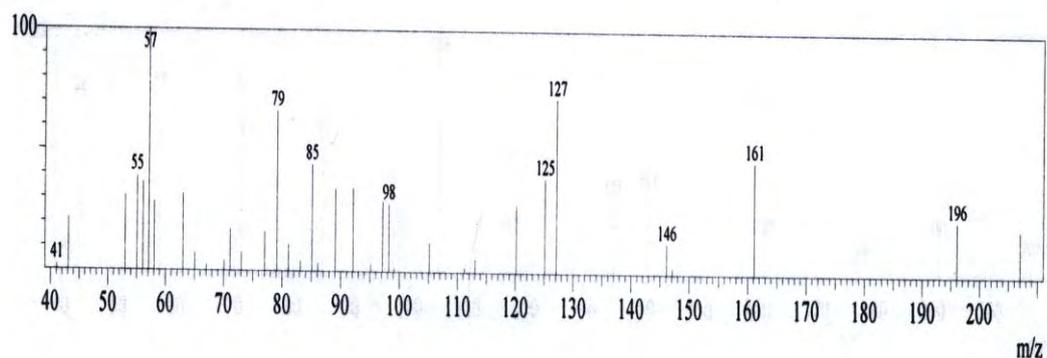


Figure III.1.2: Spectre de masse du MN

III.1.2 Photolyse du monuron

Introduction

La photolyse directe du MN en milieu aqueux a été étudiée par plusieurs auteurs [79, 80]. Plusieurs photoproduits ont été identifiés, spécialement à des concentrations très élevées du MN. L'hydroxylation et la dimérisation du cycle aromatique étaient les processus principaux [79]. Dans un milieu méthanoïque, un produit de réduction, le fénuron est majoritaire [81]. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption. Elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière dans le même domaine de longueur d'onde d'émission des lampes.

L'étude de la photodégradation du MN en solution aqueuse est réalisée par :

1. Méthode spectrophotométrique : le suivi du spectre d'absorption de la solution permet d'obtenir des renseignements globaux sur l'évolution de la solution pendant l'irradiation.
2. Méthode chromatographiques : le suivi du chromatogramme de la solution, permet de connaître les cinétiques de disparition du MN ainsi que les cinétiques d'apparition des photoproduits.

III.1.2.1 Etude thermique

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse de (10^{-4} M) en MN n'est pas modifiée pendant la période des expériences. Ceci est en accord avec les travaux de Měšt'ánková *et al.* [12] et aucune réaction d'hydrolyse n'a été observée à température ambiante. Le MN est stable après quelques mois et la photodégradation reste la voie principale de sa dégradation.

III.1.2.2 Photolyse à 365 nm du monuron

✓ Etude cinétique

Sur la courbe d'évolution de la concentration de MN ($1,7 \times 10^{-4}$ M) en fonction du temps d'irradiation (Figure III.1.3), on n'observe aucune dégradation à 365 nm pendant plusieurs heures d'irradiation. Ceci est dû à l'absorbance pratiquement nulle de la molécule à 365 nm.

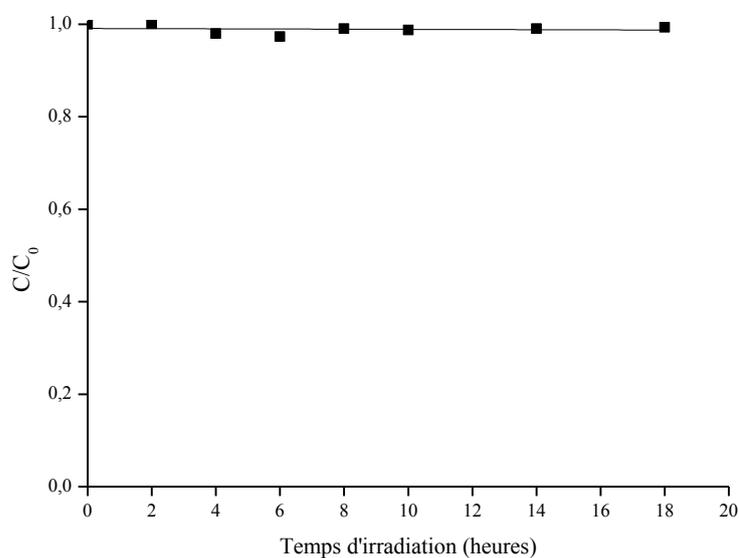


Figure III.1.3: Courbe représentative de la concentration du MN ($1,7 \times 10^{-4}$ M) par irradiation à 365 nm en solution aqueuse aérée

✓ Etude analytique

Le suivi d'une solution de $1,7 \times 10^{-4}$ M en monuron à 365 nm en solution aqueuse ne fait apparaître aucune évolution du pic (le MN n'absorbe pas à 365 nm) et aucun photoproduit n'a été détecté par HPLC (Figure III.1.4).

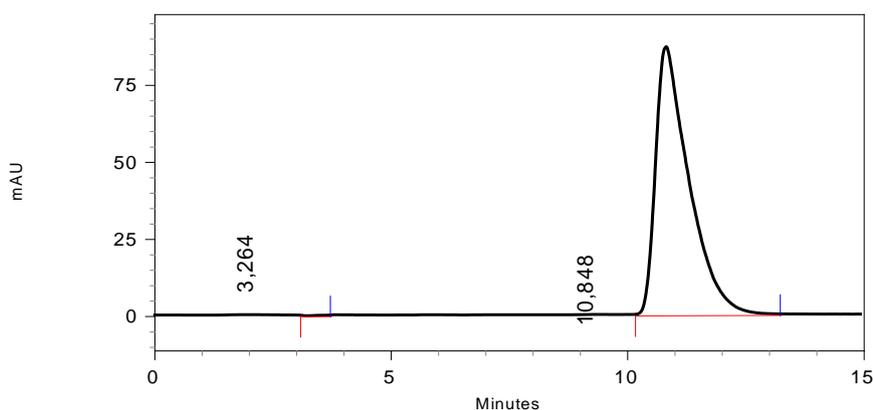


Figure III.1.4: Chromatogramme d'une solution de $1,7 \times 10^{-4}$ M monuron irradiée à 365 nm pendant 10 heures ($\lambda_{\text{dect}}=244$ nm, éluant Me/H₂O 50/50)

III.1.2.3 Photolyse à 310 nm du monuron

✓ Etude spectrophotométrique

L'irradiation à 310 nm d'une solution du MN (10^{-4} M) a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. L'évolution du spectre UV d'une solution du MN irradiée pendant 46 heures montre :

- ✓ Une diminution de l'absorbance dans le domaine 225-270 nm, traduisant une diminution continue du MN.
- ✓ Une augmentation de l'absorbance dans le domaine 250–300 nm due à la formation de photoproduits.

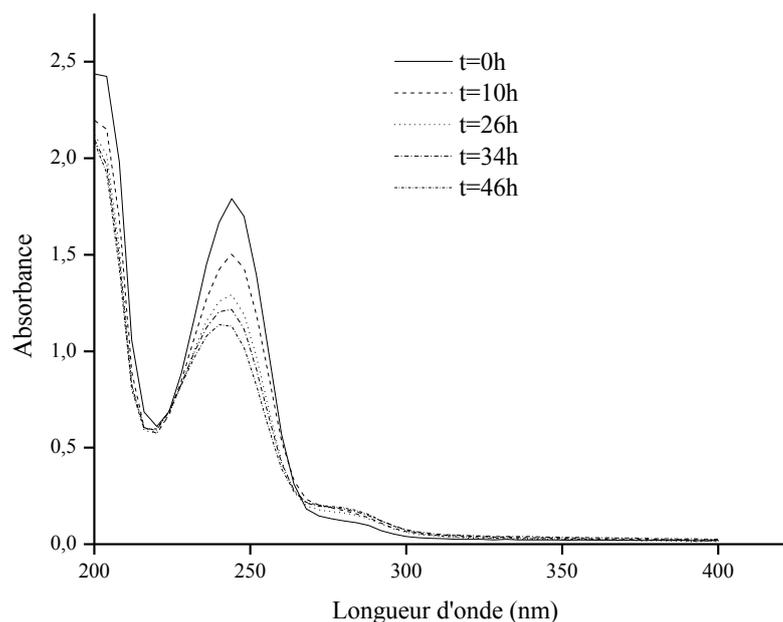


Figure III.1.5: Evolution du spectre UV-visible d'une solution aqueuse du MN (10^{-4} M) irradiée à 310 nm pendant 46 h

✓ Etude cinétique

Sur la courbe de l'évolution de la concentration du MN (10^{-4} M) en fonction du temps d'irradiation (Figure III.1.6), on observe une dégradation lente de 36 % en 30 heures. La décroissance est d'allure exponentielle. Le tracé de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation où C_0 et C représentent les concentrations du MN à $t = 0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,99. La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de réaction de $0,0137 \text{ h}^{-1}$. Le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale du MN, il est de l'ordre de 50,59 heures.

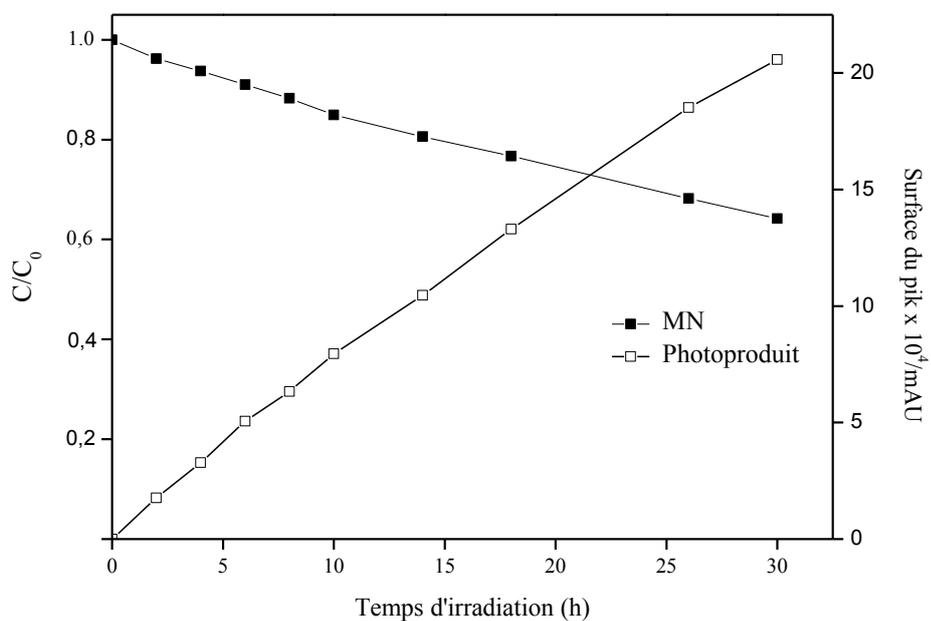


Figure III.1.6: Evolution de la concentration du MN et du photoproduit d'hydrolyse, irradiation à 310 nm en solution aqueuse aérée

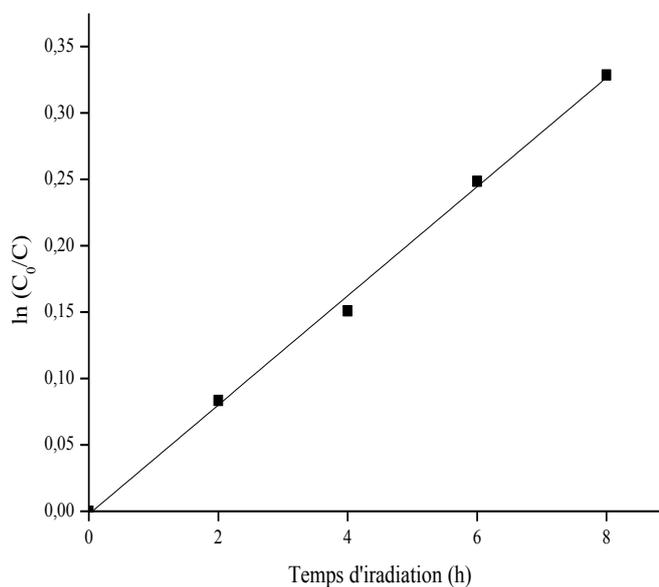


Figure III.1.7: Détermination de l'ordre de la réaction de photodégradation du MN (10^{-4} M)

✓ Etude analytique

Comme il apparaît dans le chromatogramme d'une solution du monuron irradiée à 310 nm pendant 22 h on observe la formation majoritaire d'un seul photoproduit. Selon Boule *et al.* [155], Amine-Khodja *et al.* [156] il s'agit d'un photoproduit d'hydrolyse du MN formé à partir de la substitution du chlore par OH (Cl/OH) induite par l'absorption d'un photon, ainsi que la diminution du pH de la solution irradiée (pH = 5,61 à t = 10 h et à t = 46 h, pH = 4,82) indiquant la formation de HCl. Donc le MN subit une déchloration selon Crosby *et al.* (1969) [79]. Le spectre UV-visible du photoproduit P1 (Figure III.1.9) a montré une absorption élevée à 238 nm et une bande faible à 280 nm. Un résultat similaire a été obtenu avec un certain nombre de phénylurées parahalogénées monolinuron [72] et metobromuron [157]. Ce photoproduit a été reporté dans la littérature comme issu de la photolyse du diuron en solution aqueuse [158].

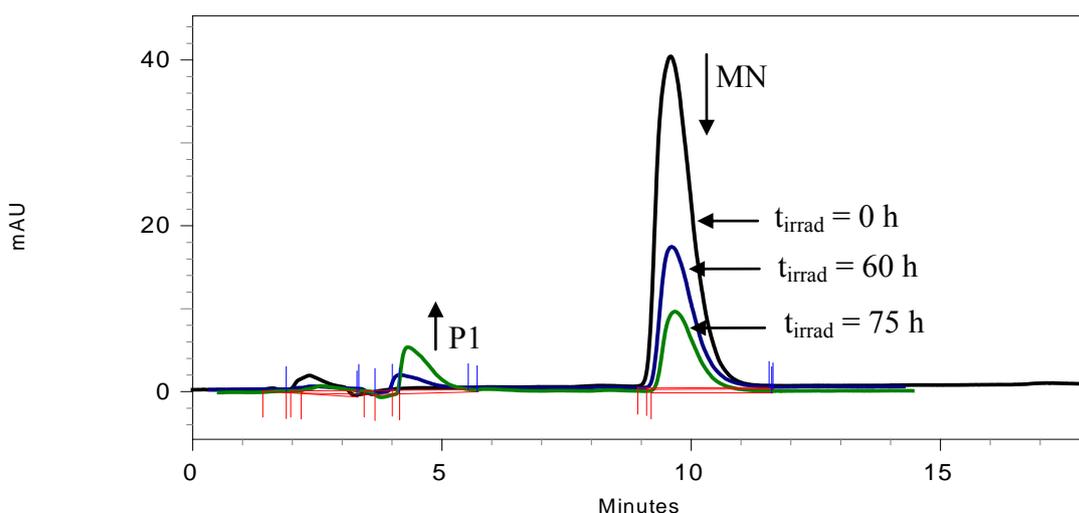
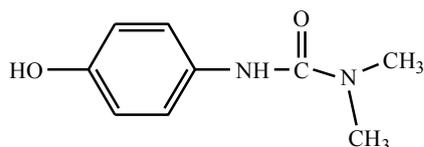


Figure III.1.8: Evolution du chromatogramme HPLC d'une solution du monuron (10^{-4} M) irradiée à 310 nm ($\lambda_{\text{dect}} = 244$ nm, éluant: Me/H₂O 50/50, flux 1ml/min)

Le tracé de la courbe d'évolution du photoproduit (Figure III.1.6) indique que le P1 est un photoproduit primaire et il s'agit du même photoproduit P1 obtenu par photolyse directe du monuron à 254 nm par comparaison de leur temps de rétention et leur spectre UV-visible. Selon Néliu *et al.* [74] il s'agit du (3-(4-hydroxyphényl)-1,1-diméthylurée) de structure chimique suivante :



Formule chimique du photoproduit P1

La même structure a été proposée dans des travaux similaires qui sont généralement rencontrés lors de la phototransformation des composés aromatiques halogénés. Cela est dû à la substitution du chlore par un OH (Cl/OH) [155, 157, 159].

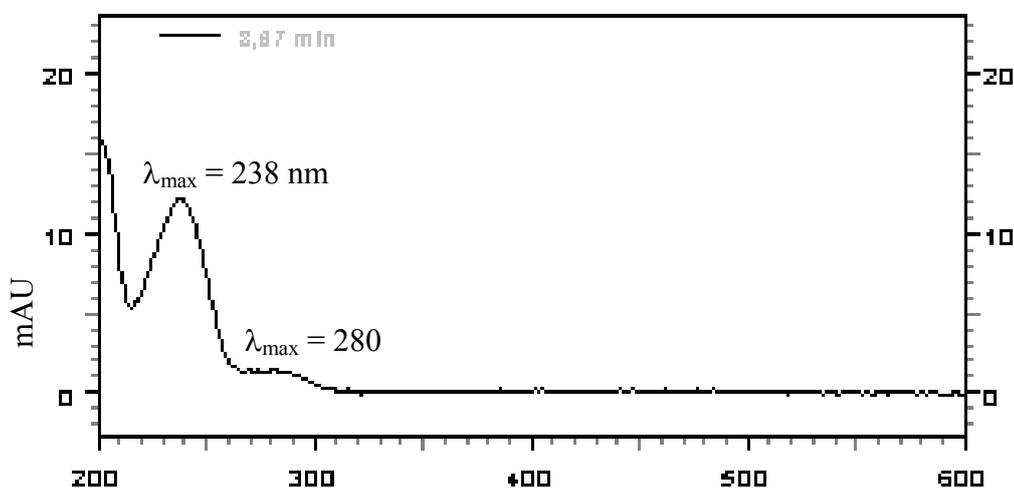
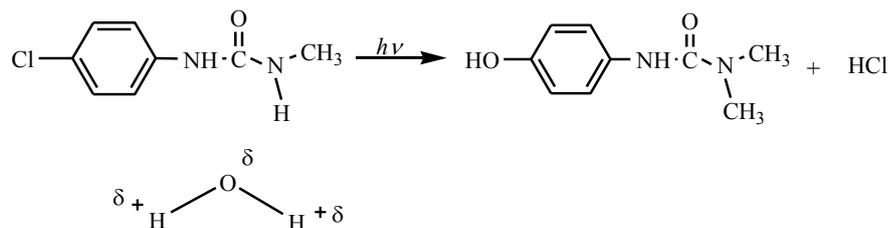


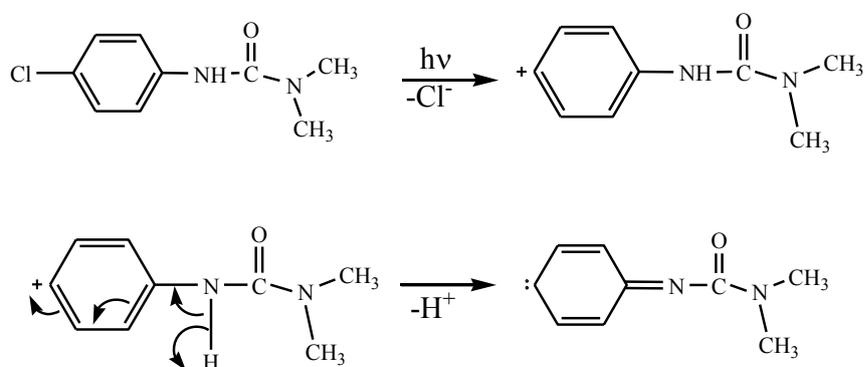
Figure III.1.9: Spectre UV du photoproduit P₁ (tr = 3,79 minutes)

✓ Mécanisme réactionnel de formation du produit de photohydrolyse

On peut admettre que la formation de 3-(4-hydroxyphényl)-1,1-diméthylurée s'effectue par attaque de la molécule d'eau $H^{\delta+}-OH^{\delta-}$ sur le site polaire $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$, activé et davantage polarisé par l'absorption d'un photon par la molécule du MN. Cette attaque a pour conséquence de provoquer une rupture hétérolytique de la liaison C-Cl et le remplacement du Cl^- par OH^- avec libération de HCl.



Il a été suggéré dans des études antérieures ^[157] que la photoexcitation du MN conduit à la formation d'un carbène par la perte d'une molécule de HCl. Ce carbène peut s'insérer dans une molécule d'eau pour produire l'intermédiaire hydroxylé. Le mécanisme suivant détaille la formation du carbène :



Il en a été conclu que l'étape de formation du carbène était la scission hétérolytique de la liaison C-X, libérant l'ion X⁻ suivi d'un réarrangement électronique interne et de la déprotonation du carbocation formé ^[157, 160].

III.1.2.4 Photolyse à 254 nm du monuron

✓ Etude spectrophotométrique

L'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution du MN (10⁻⁴ M) irradiée à 254 nm avec 3 lampes, en milieu aéré, montre une diminution importante de l'absorption à 244 nm. Ceci caractérise bien évidemment la disparition du MN. Une augmentation de l'absorbance dans le domaine 270-280 nm est également observé et une nouvelle bande d'absorption apparaît vers 270 nm pendant quelques minutes d'irradiation. Un déplacement important du maximum d'absorption de la bande 244 nm

se produit essentiellement pendant 10 minutes d'irradiation. Il se traduit par la formation d'un photoproduit majoritaire.

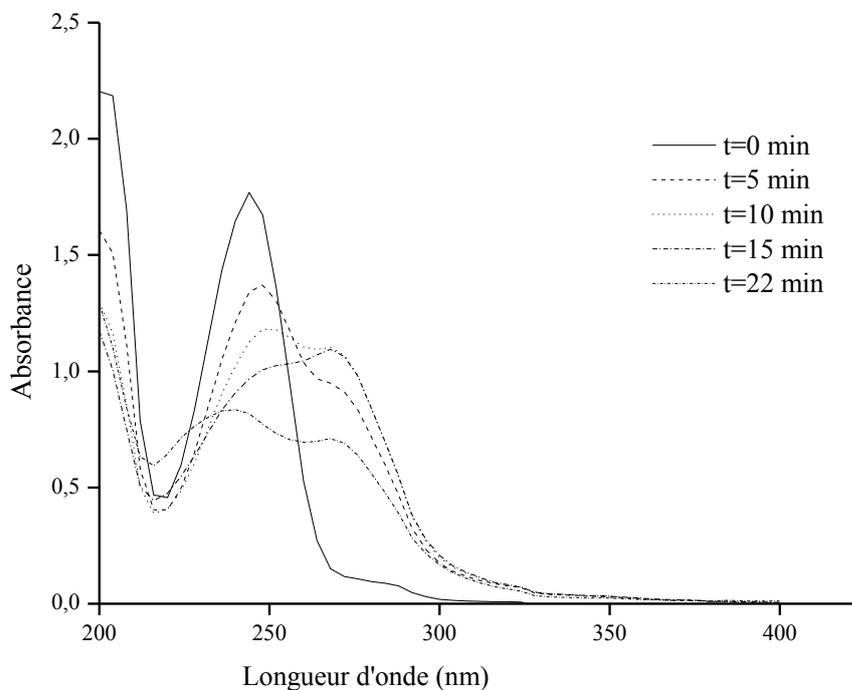


Figure III.1.10: Evolution du spectre UV-visible d'une solution aqueuse du MN (10^{-4} M) irradiée à 254 nm en milieu aéré.

✓ Etude cinétique

La variation de la concentration du MN en fonction du temps d'irradiation est traduite sur la figure III.1.11. Ces résultats montrent qu'après 10 minutes d'irradiation, 23% du MN persiste dans la solution. La disparition du MN se fait suivant une cinétique apparente du pseudo premier ordre. Par ailleurs, Le temps de demi-vie est de l'ordre de 5 minutes et une constante de vitesse apparente de $k' = 0,14 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

La photodégradation du MN est plus rapide à 254 nm qu'à 310 nm. Le taux de dégradation qui correspond à 6 % de disparition du MN passe de 0,4 minute à 254 nm, à plus de 180 minutes à 310 nm.

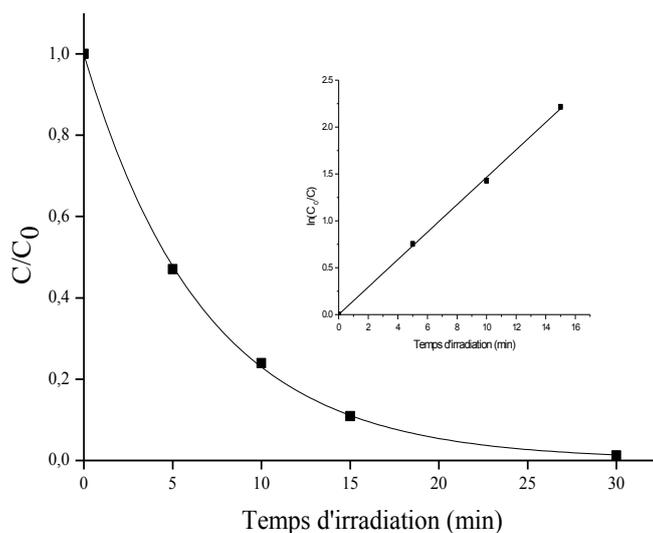


Figure III.1.11: Evolution de la concentration du MN (10^{-4} M) par irradiation à 254 nm en solution aqueuse aérée

✓ **Comparaison de l'analyse par HPLC et UV-visible**

L'augmentation de la vitesse initiale de disparition du MN analysée par HPLC ($V_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est importante comparée à celle analysée par spectrophotométrie UV-visible ($V_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Ce phénomène est dû à la formation de photoproduits intermédiaires qui absorbent dans le même domaine de longueur d'onde de l'absorption du MN (figure III.1.12). Le photoproduit P1 absorbe à 238 nm et à 280 nm proche de 244 nm (longueur d'onde maximale d'absorption du MN).

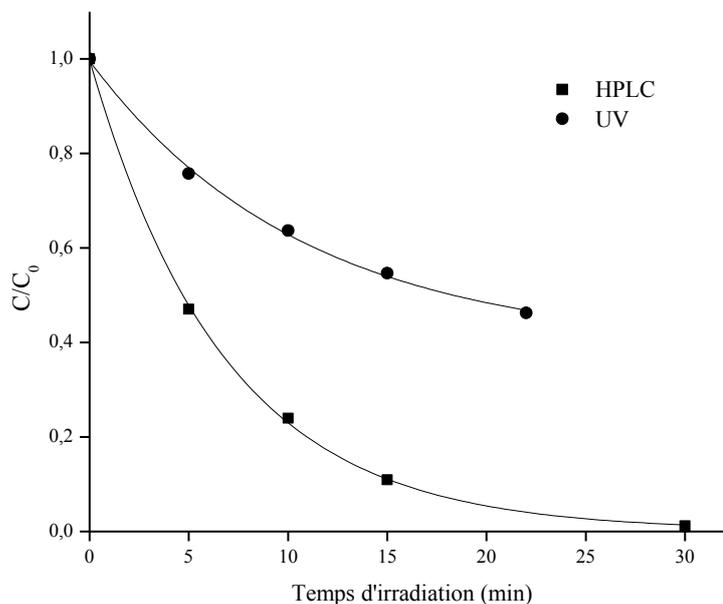


Figure III.1.12: Comparaison de l'évolution du mélange réactionnel d'une solution aqueuse du MN (10^{-4} M) à 254 nm par HPLC et UV-Visible

✓ **Influence du flux photonique sur la dégradation du monuron à 254 nm**

L'analyse de deux solutions aqueuses aérées du MN (10^{-4} M) irradiées à 254 nm avec une seule lampe et avec 3 lampes a été effectuée par spectroscopie UV-visible. Elle indique que la vitesse initiale de la photodégradation du substrat est environ 8 fois moins rapide dans le cas d'une seule lampe $V_o = 0,006 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ qu'avec 3 lampes $V_o = 0,048 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Comme indiqué sur la figure III.1.13, il apparaît clairement que la disparition du MN augmente avec l'augmentation du flux photonique.

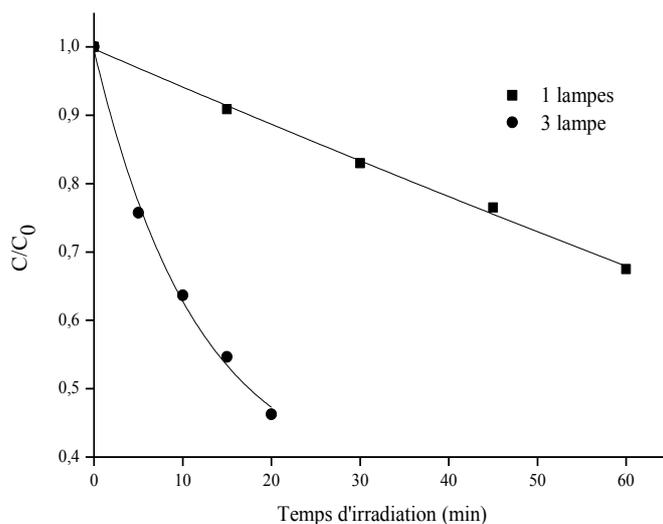


Figure III.1.13: Effet du flux photonique sur la phototransformation du MN (10^{-4} M), $\lambda = 254$ nm

✓ **Effet du pH sur la photolyse de monuron à 254 nm**

Le pH est un paramètre important dans les processus photochimiques. L'effet du pH a donc été étudié lors de l'irradiation à 254 nm du MN (10^{-4} M) en milieu aéré, à pH = 2,4 et 10,0. Le MN est complètement dégradé en 20 minutes à pH = 2,4. Une décroissance remarquable à pH 10, cela est expliqué par la différence du rendement quantique à ces valeurs de pH. Le rendement quantique en milieu acide est plus élevé que celui du milieu neutre et basique ^[161, 162]. Cependant, la réaction de photolyse du MN est accélérée en milieu acide par rapport au milieu neutre et basique.

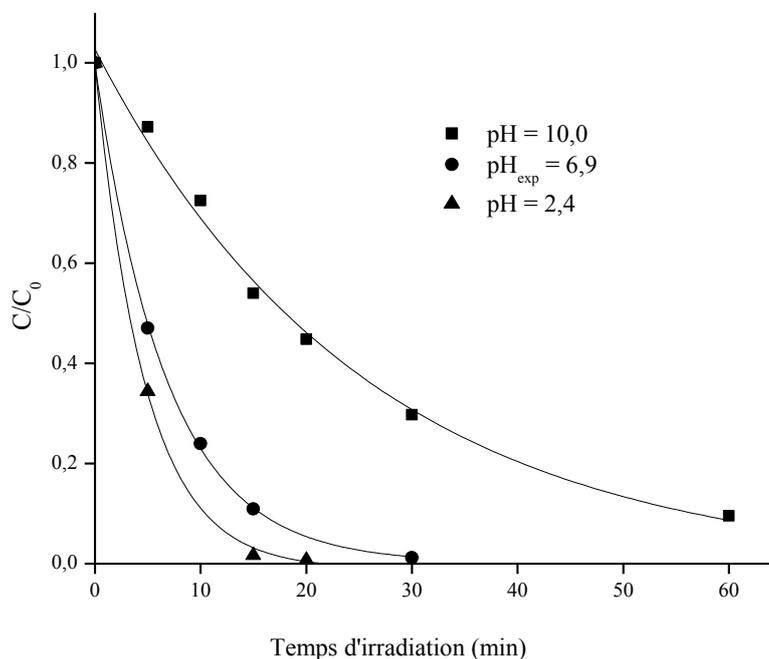


Figure III.1.14: Effet du pH sur la cinétique de disparition du monuron (10^{-4} M) irradiée à 254 nm

Tableau III.1.2: Paramètre cinétique de la photolyse du MN à différents pH

pH	$t_{1/2}$ (min)	K_{app} (min^{-1})
10	17,3	0,04
6,9	5	0,14
2	2,5	0,27

✓ **Etude analytique**

L'analyse par spectrophotomètre était insuffisante pour identifier les photoproduits, nous avons utilisé la HPLC qui permet de comparer leur spectre UV-visible et leur temps de rétention. Sur le chromatogramme d'une solution de MN 10^{-4} M à pH 6,5, irradiée à 254 nm en milieu aéré (Figure III.1.15), deux pics apparaissent. Une observation qui mérite d'être mentionnée est la bonne accumulation du photoproduit P2 qui absorbe mieux à 254 nm.

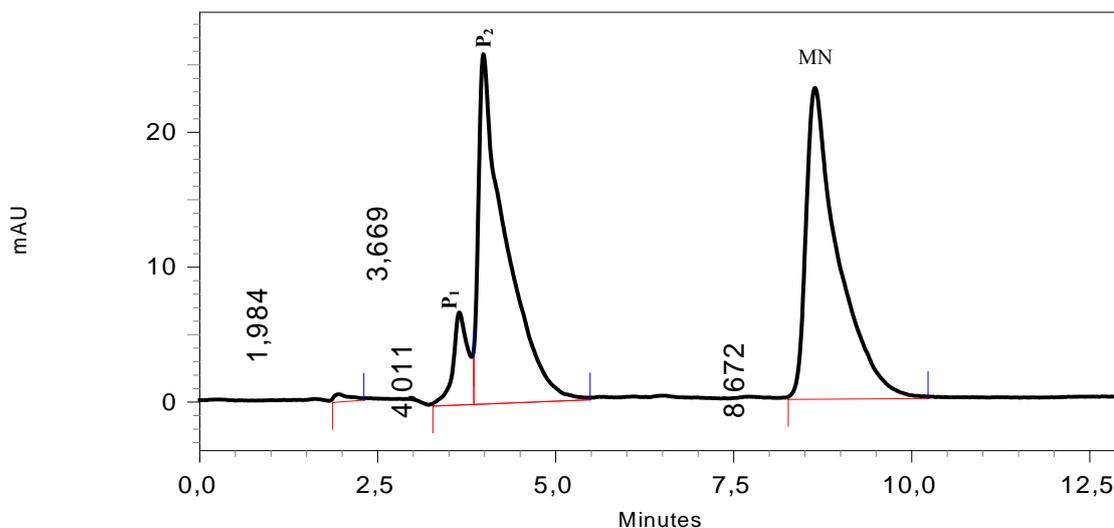


Figure III.1.15: Chromatogramme d'une solution de MN 10^{-4} M ($\text{pH}_{\text{exp}} = 6,9$) irradié à 254 nm pendant 10 minutes ($\lambda_{\text{dect}} = 244$ nm, Eluant Me/H₂O 60/40)

♦ **Le photoproduit P1** ($t_r = 3,67$ min)

Le spectre d'absorption de P1 est présenté sur la figure III.1.16.

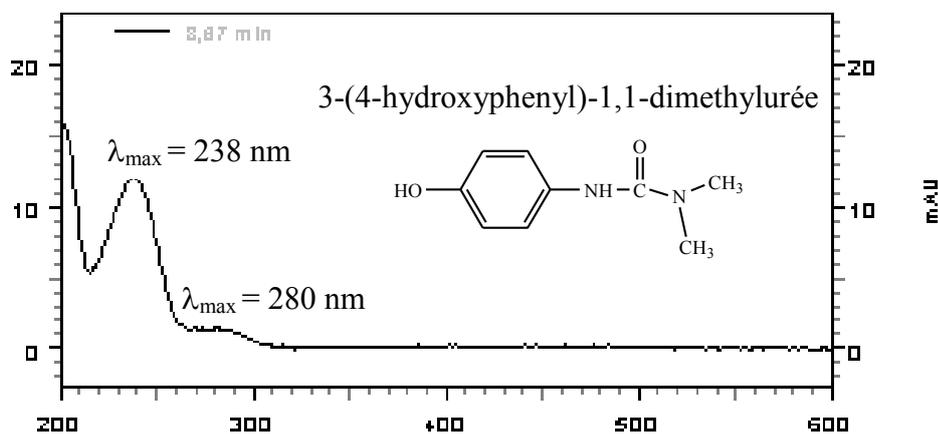


Figure III.1.16: Spectre UV-visible et structure chimique du photoproduit P1

Ainsi, P1 est un photoproduit minoritaire ; son spectre UV obtenu avec le détecteur à barrette de diode est similaire au spectre du photoproduit obtenu à 310 nm. C'est un produit de substitution du Cl par OH. On peut toutefois noter que la formation du

produit P1 est identique à 254 nm et à 310 nm. Ce produit s'accumule moins aux longueurs d'onde d'irradiation plus courtes. Ceci est dû au fait qu'il présente une plus grande absorption aux longueurs d'onde élevées. Ce type de photoproduit a été observé par Boukamh *et al.* [163] lors de leurs études sur la photolyse du métobromuron.

♦ **Le photoproduit P2** ($t_r = 4,01$ min)

Le spectre d'absorption du photoproduit P2 est présenté sur la figure III.1.17.

L'analyse par HPLC indique que P2 apparaît comme produit primaire majoritaire. Ce composé, non observé à 310 nm, a été identifié dans la littérature, dans des travaux similaires [14, 155].

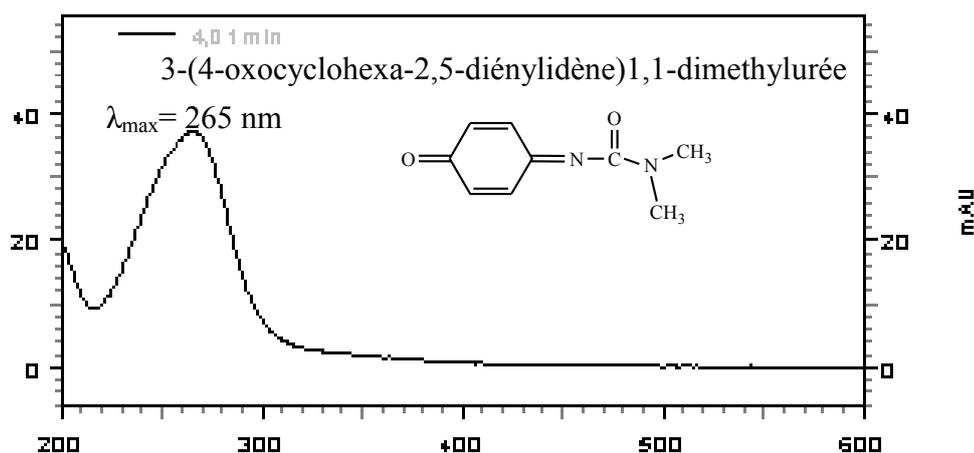


Figure III.1.17: Spectre UV-visible et structure chimique du photoproduit P₂

Le suivi de la formation et de la disparition de ces intermédiaires montre que ceux sont des photoproduits qui apparaissent et disparaissent au fur et à mesure que le produit de départ disparaît. La cinétique des photoproduits confirme que les photoproduits P1 et P2 sont des photoproduits primaires. Dans un travail similaire Néliu et *al.* ont observé l'apparition de trois photoproduits, un photoproduit d'hydroxylation (P1) un iminoquinone (P2) et un benzoquinone (non détecté dans notre travail). En milieu désoxygéné P1 apparaît comme photoproduit majoritaire, P2 et le 1,4 benzoquinone sont des produits minoritaires [14].

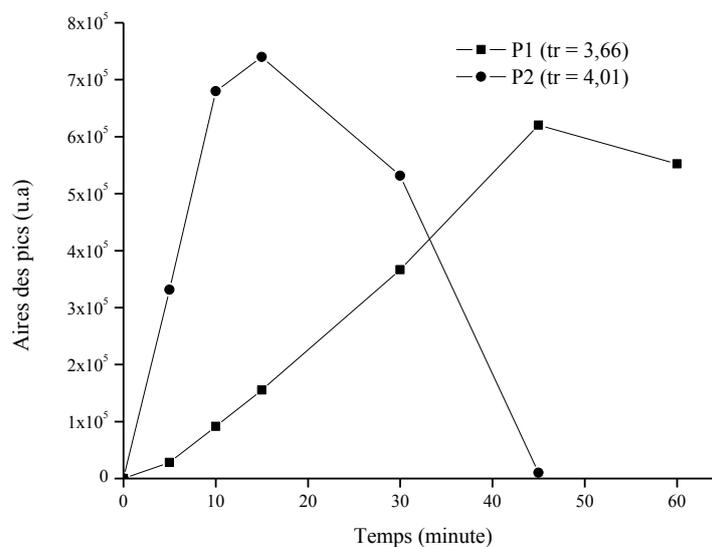


Figure III.1.18: Cinétique d'évolution des intermédiaires à 254 nm à $\text{pH}_{\text{exp}} = 6,9$

✓ **Mécanisme réactionnel de formation des photoproduits**

La phototransformation du monuron conduit à la formation d'un carbène par la perte d'une molécule de HCl. Le carbène peut réagir ensuite par différentes voies pour donner des photoproduits. Le photoproduit d'hydrolyse P1 est obtenu par la fixation d'une molécule d'eau par le carbène. L'oxydation du carbène par l'oxygène en milieu aéré conduit à la formation majoritaire du photoproduit P2. Un mécanisme analogue a été proposé par Gabner *et al.* et Boulkamh *et al.* [157, 164]. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de l'étude de la photolyse d'aloxymidim en solution aqueuse [165].

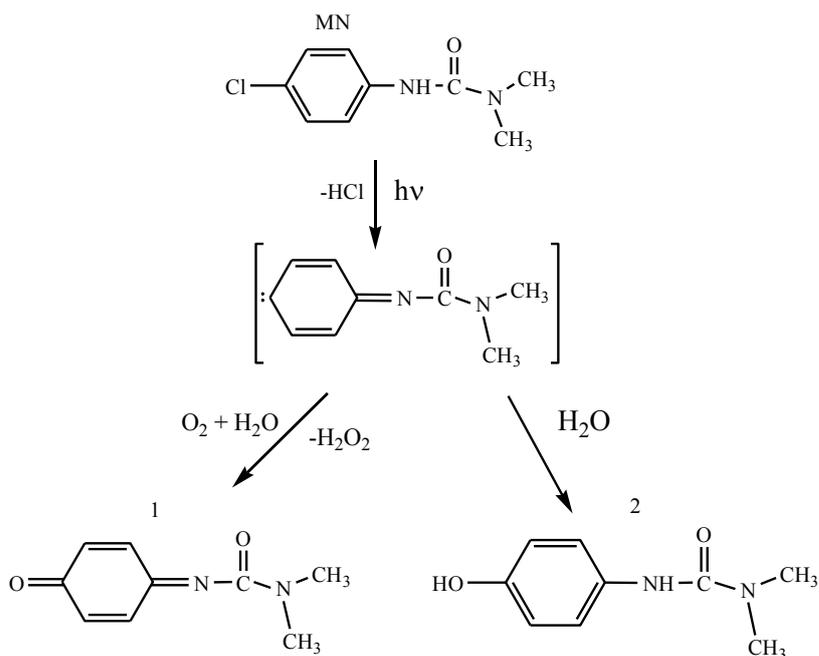


Figure III.1.19: Mécanisme réactionnel de la photolyse directe de MN à 254 nm en solution aqueuse aérée

On peut admettre que la longueur d'onde d'irradiation affecte l'orientation de la réaction. Quand le MN est irradié à 310 nm, le produit de la photohydrolyse est le seul produit observé tandis qu'à 254 nm le photoproduit P2 est également observé. Il est à noter que le même phénomène a été déjà observé dans la phototransformation de certaines halogénophénylurées [155, 156, 157].

Conclusion

Au cours des études de photolyse du MN, l'analyse par HPLC nous a permis de détecter un photoproduit à 310 nm et deux photoproduits à 254 nm caractérisés par leurs temps de rétention. L'évolution du photoproduit observé à 310 nm est présentée dans la figure III.6. Le produit noté P2 semble être le photoproduit principal, il apparaît dès le début de la photodégradation. La quantité maximale de ce composé est observée quand la quantité du MN atteint sa valeur minimale.

L'étude cinétique de la réaction de photolyse du monuron sous irradiation à 365 nm, 310 nm et 254 nm a été étudiée. Le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm, lent à 310 nm et négligeable à 365 nm.

III.2 Transformation photoinduite du monuron par excitation des ions nitrate

Introduction

La photolyse indirecte ou induite provient de l'absorption de la lumière par une molécule, autre que le polluant. Ce chapitre sera consacré aux résultats obtenus pour l'étude cinétique et analytique de dégradation photochimique du MN par excitation des ions NO_3^- et NO_2^- en solution aqueuse. Des solutions aérées contenant généralement du MN (10^{-4} M) et des nitrates de potassium (10^{-3} M) ont été irradiées à 310 nm. Les solutions irradiées à 365 nm contiennent du MN (10^{-4} M) et des nitrites de sodium (10^{-3} M). La concentration en MN a été choisie de façon à être suffisante pour l'analyse des photoproduits par HPLC. La concentration en ions nitrite a été choisie de façon à ce que la réaction des radicaux hydroxyles avec les nitrites ne soit pas le phénomène prépondérant. Compte tenu de la faible valeur du coefficient d'extinction molaire des ions nitrate à 310 nm (environ $\epsilon = 5,5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il est nécessaire donc de travailler avec des concentrations relativement élevées, afin de pouvoir observer par HPLC une évolution des photoproduits pour des temps d'irradiation raisonnables.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à:

- ◆ l'influence de la puissance lumineuse sur la vitesse de dégradation.
- ◆ l'influence de la concentration de l'herbicide sur la vitesse de dégradation.
- ◆ l'influence de la concentration de l'inducteur sur la vitesse de dégradation.
- ◆ l'influence du pH sur la vitesse de dégradation.
- ◆ l'influence des piègeurs à radicaux hydroxyle.
- ◆ l'influence de l'oxygène sur le comportement de MN lors de la photodégradation.

La détermination des vitesses de réaction de MN ainsi que l'influence des paramètres environnementaux sur sa cinétique sont importantes pour l'optimisation des systèmes de photodégradation.

III.2.1 Etude cinétique

a) Etude spectrophotométrique

Des essais ont été réalisés qualitativement à l'obscurité pour montrer que l'irradiation était le facteur principal de l'évolution des solutions contenant le MN et les ions nitrate. En effet, les mélanges ne subissent aucune évolution thermique après plusieurs jours de contact à l'obscurité, ce qui montre que les transformations de MN sont dues seulement à l'absorption de l'énergie lumineuse des lampes.

Les spectres UV-visible du MN seul, des nitrates et du mélange du MN en présence des ions nitrate sont représentés sur la figure III.2.1. Le spectre du mélange du MN et des ions nitrate couvrent le spectre du MN et se trouve superposé avec le spectre des nitrates seul et ne montre aucune augmentation de l'absorbance ce qui est anormal puisque celle-ci est additive. Sur la figure III.2.1 on remarque que l'absorbance de la somme des spectres du MN et des NO_3^- pris individuellement à 244 nm est supérieure à l'absorbance du mélange, il semble donc avoir une interaction entre les NO_3^- et le MN. Cependant, à cause du recouvrement du spectre du MN par les nitrates on n'a pas pu suivre sa cinétique de photodégradation par la spectroscopie UV-Visible pour cette raison on a fait appel à la chromatographie haute performance (HPLC).

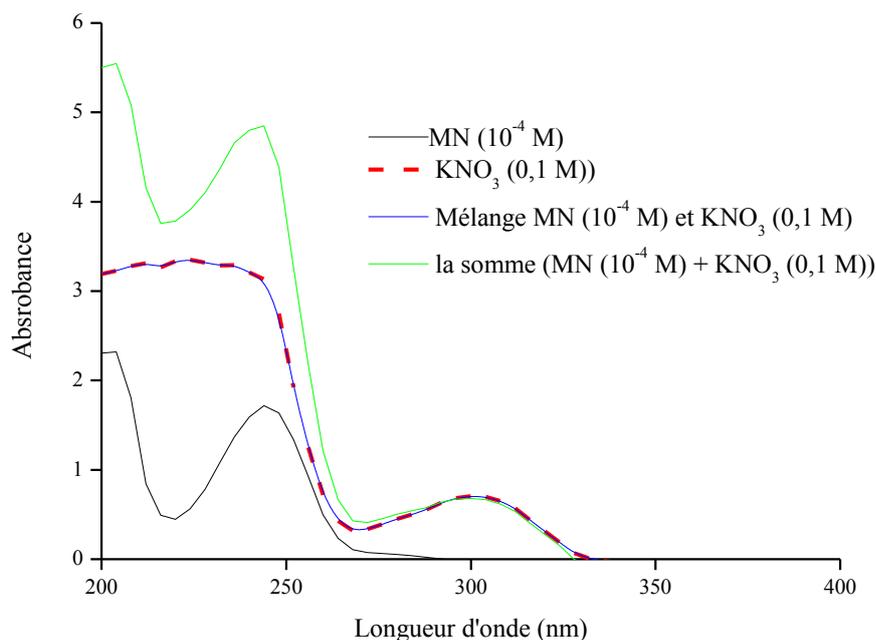


Figure III.2.1: Spectres d'absorption du MN, NO_3^- , du mélange MN + NO_3^- et la somme des densités optiques des spectres du MN et des NO_3^-

b) Etude chromatographique

L'étude quantitative de phototransformation a été faite pour des solutions du MN et des nitrates de potassium de concentration respectives 10^{-4} M et 10^{-3} M non tamponnées et irradiées à 310 nm avec 6 lampes.

La dégradation du MN est beaucoup plus marquée en présence des ions nitrate que pour le MN seul. Il est pratiquement dégradé en totalité en 30 heures environ. Dans ces conditions, la transformation suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante apparente $k' = 0,04 \text{ h}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$). Le temps de demi-vie expérimental est environ de 17,35 h. La solution irradiée sans KNO_3 pendant 26 h conduit à 31 % de disparition alors qu'en présence des nitrates, la disparition est de 71 % pour la même durée d'irradiation. La cinétique est environ accélérée 3 fois en présence des ions nitrate que pour le MN seul.

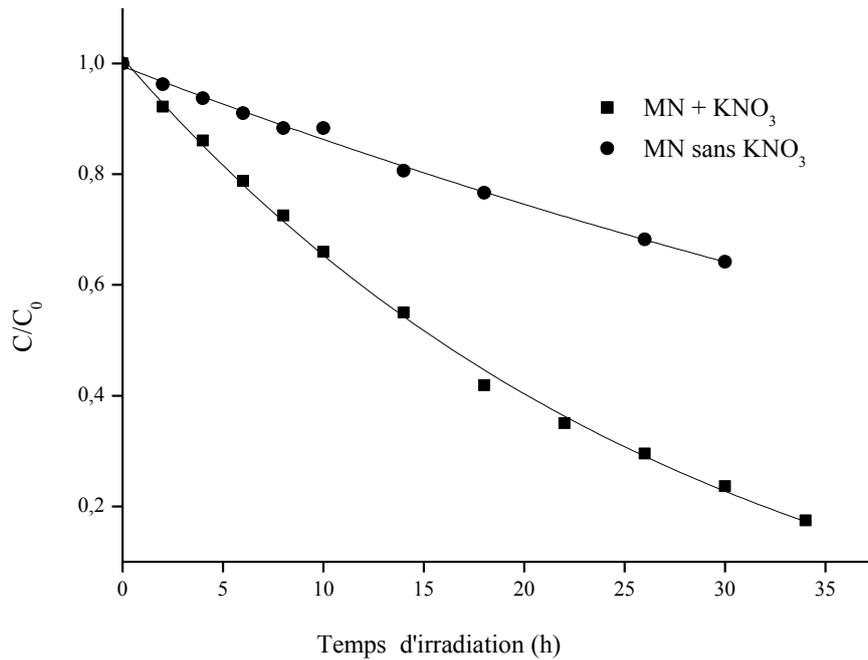


Figure III.2.2: Cinétique de dégradation du MN (10^{-4} M) par excitation des ions nitrate (10^{-3} M) à 310 nm

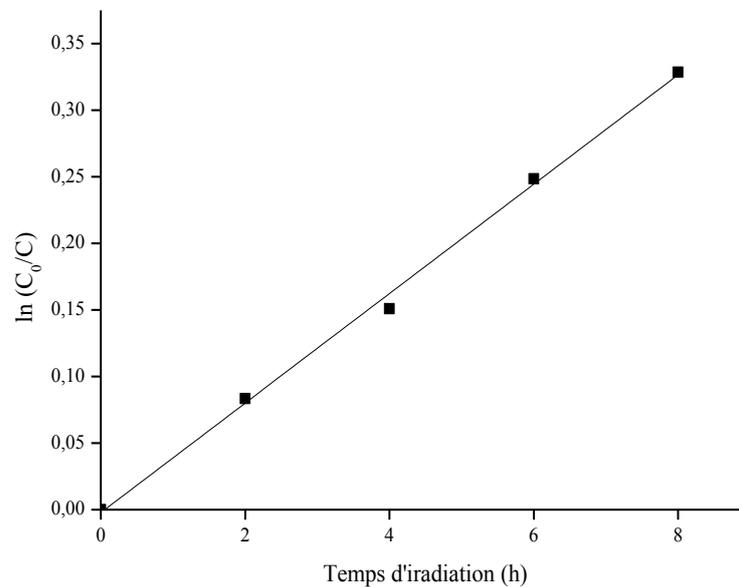


Figure III.2.3: Détermination de l'ordre de la réaction de la phototransformation du MN en présence de KNO₃ ($\lambda_{\text{irrad}} = 310$ nm, [MN] = 10^{-4} M, [NO₃⁻] = 10^{-3} M)

III.2.2 Effet du flux photonique à 310 nm sur la dégradation du monuron

Afin de confirmer l'effet du flux photonique, nous avons irradié des solutions du MN (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M) à 310 nm. On remarque que la cinétique de disparition du MN en présence des ions nitrate lorsque le mélange est irradié avec 6 lampes (Puissance = 120 W, $k' = 0,04$ h $^{-1}$) est accélérée de 2 fois par rapport à la cinétique d'irradiation avec 3 lampes (intensité = 60 W, $k' = 0,02$ h $^{-1}$). Ainsi, le flux photonique fait augmenter le taux de dégradation du MN. Il est très évident que la photodégradation du monuron dépend fortement de l'intensité de la lumière dans ce système (figure III.2.4 et tableau III.2.1).

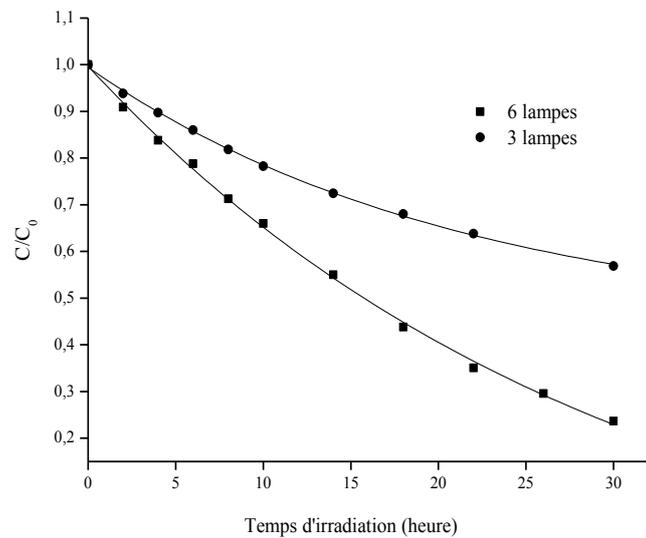


Figure III.2.4: Effet du flux photonique sur la cinétique de disparition du monuron (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M), $\lambda_{\text{irrad}} = 310$ nm

Tableau III.2.1: Les paramètres cinétiques de la dégradation du monuron (10^{-4} M) et des ions nitrate (10^{-3} M) en fonction de l'intensité des lampes à 310 nm

	k' (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
3 lampes	0,02	34,65
6 lampes	0,04	17,32

III.2.3 Effet de la concentration des ions nitrate sur la dégradation du monuron

Nélieu et *al.* (2004) ainsi que Shankar et *al.* (2007) ont remarqué l'effet de la concentration initiale des ions nitrate lors de leur étude sur la dégradation photoinduite du monolinuron ^[72] et du diuron ^[73] respectivement. Nous avons remarqué le même effet. La cinétique de transformation dépend de la concentration des ions nitrate. Ce phénomène est dû essentiellement aux caractéristiques spectrophotométriques des ions nitrate (faible coefficient d'extinction molaire à 310 nm $\epsilon = 5,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^[116] et au taux de formation des espèces réactifs. Brezonik et *al.* ^[166] ont conclu que l'augmentation de la concentration des ions nitrate conduit à la formation de plus grandes quantités des radicaux hydroxyles. Une diminution de la concentration engendre un effet négligeable sur la dégradation des polluants ^[122], donc nécessite de travailler à des concentrations élevées. Lorsque la concentration des nitrates est abaissée d'un facteur de 50, le temps d'irradiation est multiplié par 4 pour obtenir le même pourcentage d'évolution (Tableau III.2.2). Un résultat meilleur est obtenu pour une concentration plus élevée en ions nitrate. Donc les nitrates jouent un rôle important dans la photodégradation du MN.

III.2.4 Effet de la concentration du substrat

L'étude des cinétiques de réaction photochimique du MN en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en substrat de 5×10^{-5} M à 5×10^{-4} M à pH initial. La solution contenant la même concentration en ions nitrate. Le tableau III.2.2 rapporte les constantes de vitesse de dégradation pour chaque concentration du MN avec le temps de demi-vie.

Le temps nécessaire pour dégrader une solution de concentration de 5×10^{-4} M est presque deux fois plus important que dans le cas du MN 5×10^{-5} M. Le temps nécessaire pour l'élimination est donc en fonction de la concentration initiale. La vitesse de dégradation augmente à mesure que la concentration initiale du substrat diminue. En outre, plus la concentration initiale du MN est importante plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Ce qui pourrait être expliqué par une absorption concurrentielle entre les NO_3^- et le MN, donc une réduction indirecte des radicaux $\cdot\text{OH}$ (effet d'écran)^[14], or la production des $\cdot\text{OH}$ n'était pas en excès comparé aux molécules du MN. La photodégradation avec les nitrates est donc une méthode qui convient à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

Tableau III.2.2: Les paramètres cinétiques de la dégradation du MN en présence des ions nitrate dans des conditions différentes après 10 h d'irradiation à 310 nm.

$[MN]_0 \times (10^4 \text{ M})$	$[\text{NO}_3^-]_0 \text{ (mM)}$	$k' \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (h)}$
1	50	0,15	4,62
1	20	0,09	7,70
1	1	0,04	17,32
1	0,1	0,03	23,10
1	0,01	0,02	34,65
0,5	1	0,05	13,86
5	1	0,03	23,10

III.2.5 Effet de l'oxygène sur la dégradation du monuron

Des solutions contenant le MN (10^{-4} M), des nitrates (10^{-3} M) et de l'oxygène à différentes concentrations ont été irradiées dans les conditions suivantes:

- ☞ Solution désoxygénée par barbotage de N_2
- ☞ Solution aérée, l'oxygène présent de façon naturelle.
- ☞ Solution saturée d'oxygène par barbotage de l' O_2 .

Pour les expériences en milieu désoxygéné et suroxygéné nous avons effectué les prélèvements à différents intervalles de temps au cours de l'irradiation (environ toutes les deux heures). Les solutions sont alimentées de flux continu et permanent en azote pour le milieu désoxygéné et de flux continu et permanent en oxygène pour le milieu oxygéné. Notons par ailleurs que le barbotage d'azote permet de réduire considérablement la concentration d'oxygène, mais ne peut permettre sa suppression totale du milieu.

La transformation obéit à une cinétique du pseudo premier ordre et conduit aux valeurs de k' égaux à 0,02, 0,04 et 0,08 h^{-1} pour un milieu désoxygéné, aéré et saturé d'oxygène respectivement. La cinétique est accélérée en milieu oxygéné ce qui explique que l'oxygène est impliqué dans certain processus de phototransformation.

III.2.6 Effet du pH sur la cinétique de dégradation de monuron par excitation des ions nitrate

Le pH est une variable opérationnelle importante dans les systèmes de dégradation photochimique. La valeur du pH est aussi un des facteurs qui influe sur le taux de dégradation. L'influence du pH initial sur la transformation du MN induite par les nitrates a été étudiée dans un milieu acide. Le pH initial de la solution a été ajusté par ajout de solution tampon phosphate (pH = 2, 3 et 5).

Des solutions aérées de MN (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-4} M) tamponnées à pH = 2, 3 et 5 ont été irradiées à 310 nm. On observe une nette accélération de la disparition du MN lorsque le milieu est acidifié à pH = 2, 3 et 5. Les résultats obtenus dans nos expériences de photodégradation pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans le tableau III.2.3. Il semble d'après ces résultats que la photodégradation est plus importante à pH = 2. La cinétique de dégradation est favorisée en milieu acide par la formation de l'acide nitreux résultant de la photolyse des ions nitrate.

Tableau III.2.3: Les paramètres cinétiques de la dégradation du monuron (10^{-4} M) et ions nitrate à des pH différents

pH	k' (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
2	0,054	12,83
3	0,051	13,59
5	0,044	14,74

III.2.7 Effet de l'éthanol sur la cinétique de dégradation

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer quelle est la part des radicaux hydroxyles dans la réaction de photodégradation du MN et les ions nitrate. L'éthanol est d'un emploi facile et a l'avantage de ne pas modifier le pH, ni la force ionique de la solution. Il est utilisé comme piègeur à radicaux hydroxyle ^[13],



Une solution aérée contenant une concentration du MN (10^{-5} M) et NO_3^- (10^{-3} M) avec 2% d'éthanol, a été irradiée à 310 nm. Cette réaction a en effet une constante de vitesse apparente $k' = 0,03 \text{ h}^{-1}$. On voit que cet ajout de l'éthanol n'inhibe que partiellement la disparition du MN.

III.2.8 Effet des sels sur la photodégradation du monuron par excitation des ions nitrate

Dans le domaine agricole, des eaux usées, des herbicides ont été observés en présence d'ions inorganiques ^[167]. A travers cette étude, on va essayer de montrer l'effet éventuel des ions inorganiques, fréquemment présents dans les eaux industrielles ou les eaux salées, qui peuvent influencer la cinétique de disparition du MN en présence de KNO_3 afin de mieux comprendre le devenir du polluant en leur présence. L'influence d'iodure, sulfocyanide et les ions bromure sur la photodégradation des phénylurées en présence de KNO_3 est mal documentée; il serait très intéressant d'étudier l'effet de ces anions sur la phototransformation du MN puisque le rôle de ces ions n'est pas négligeable et leur effet ne devrait pas être exclu dans certaines circonstances.

Les ions I^- , SCN^- et Br^- captent les radicaux $\cdot\text{OH}$ pour former un dihalogéno radical anions, qui est moins réactif que les radicaux hydroxyles, envers les composés organiques et inorganiques. Les ions bromure, iodure et sulfocyanide sont des piègeurs

des radicaux hydroxyles dans les eaux naturelles ^[168, 169], ils peuvent piéger jusqu'à 97% de ces radicaux ^[45].

Le schéma réactionnel de SCN⁻, I⁻ et Br⁻ avec les radicaux ·OH est le suivant :



En effet, l'ajout des ions I⁻, SCN⁻ et Br⁻ à une concentration égale à 10⁻² M à des mélanges réactionnel contenant le MN (10⁻⁴ M) et les ions nitrate (1mM) et après 10 heures d'irradiation montre que : KI fait disparaître 22 % seulement du MN, alors qu'en à son absence, la disparition est un peu plus importante 31 % se décomposent après le même temps d'irradiation. Les constantes apparentes de vitesse sont 0,0226, 0,0259 et 0,036 h⁻¹ pour KI, KSCN et KBr respectivement.

Les sels ont un effet inhibiteur sur les cinétiques de dégradation avec un degré d'inhibition allant dans le sens : Br⁻ < SCN⁻ < I⁻. L'addition de 10⁻² M de ces inhibiteurs diminue la vitesse de dégradation du MN.

III.2.9 Cinétique de phototransformation du monuron avec un mélange équimolaire de NO₃⁻ et NO₂⁻ à 310 nm

Comme le rendement quantique de phototransformation des ions nitrite varie avec la longueur d'onde d'irradiation $\phi = 0,020 \pm 0,005$ à 365 nm et $\phi = 0,07 \pm 0,01$ à 313 nm. Le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles dans la photolyse des ions nitrate à 310 nm est de $\phi (20^\circ\text{C}) = 0,013 \pm 2$ (Zafiriou) ^[36] est indépendant de la longueur d'onde ^[26]. On voit que, pour la même longueur d'onde (310 nm), le rendement quantique de phototransformation des ions nitrite est beaucoup plus élevé que celui des ions nitrate.

La photodégradation a été réalisée sur trois solutions aqueuses du MN (10⁻⁴ M) renfermant :

1. Solution 1 : 10^{-3} M d'ions nitrate
2. Solution 2 : 10^{-3} M d'ions nitrite
3. Solution 3 : un mélange équimolaire de 5×10^{-4} M de nitrates et de nitrites

Les solutions ont été irradiées à 310 nm pendant plusieurs heures

Il est intéressant de remarquer qu'avec les nitrites la cinétique de disparition est plus élevée alors qu'en présence de NO_3^- la dégradation du MN est beaucoup plus lente.

La valeur de la constante de vitesse de la solution contenant un mélange équimolaire de NO_3^- et de NO_2^- 0,5 mM est proche de celle de la valeur des de NO_2^- seul (Tableau III.2.4), ce qui indique probablement un léger effet additif. Le rôle des NO_2^- ne doit pas être négligé parce que cette espèce est caractérisée par un coefficient d'absorption molaire et un rendement quantique légèrement plus élevés que ceux des ions nitrate à 310 nm ^[36].

Tableau III.2.4: Effets des nitrates, nitrites et nitrates + nitrites sur la photodégradation du MN (10^{-4} M) dans une solution aqueuse, irradiation à 310 nm.

$[\text{NO}_3^-]_0$ (mM)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mM)	k' (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
0	1	0,07	9,90
1	0	0,04	17,32
0,5	0,5	0,06	11,55

III.2.10 Effet des acides humiques sur la phototransformation du monuron

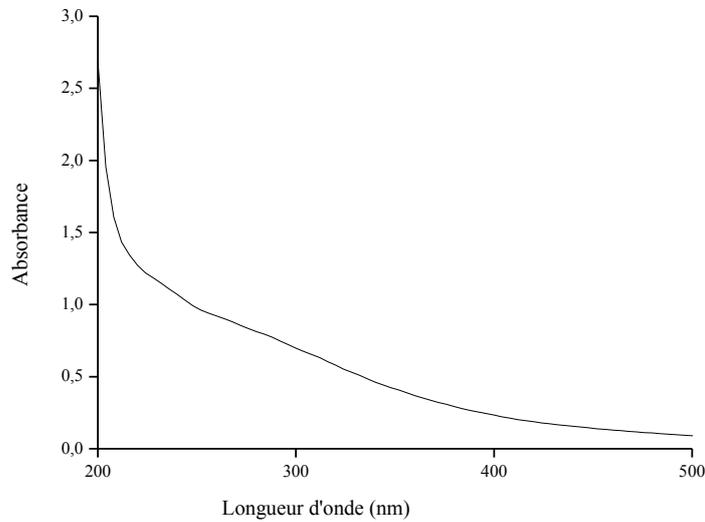


Figure III.2.5: Spectre UV-Visible d'une solution d'acide humique (0,1 g/L) à pH = 7,04

L'effet de la présence des acides humiques (AH) sur la cinétique de la photodégradation du MN est illustré dans le tableau III.2.5. La vitesse de phototransformation du MN est 2 fois plus grande que dans l'eau pure et le temps de demi-vie est réduit par le même facteur. Les ions nitrate présentent un effet accélérateur plus important : nous avons observé une augmentation de la constante de vitesse et une réduction du temps demi-vie d'un facteur de 1,5. Enfin en présence à la fois de l'AH et des ions nitrate, la vitesse de disparition de MN est environ 50 % plus faible qu'en présence des ions nitrate seuls. Ce qui signifie que l'AH réduit la photolyse des ions nitrate par effet écran, essentiellement dû au rôle que joue les acides humiques comme piègeurs à radicaux hydroxyle [170, 171]. Le même phénomène a été observé dans la photodégradation du trifluralin en présence des acides humiques et des nitrates [172].

Tableau III.2.5: Effets des AH et AH + NO₃⁻ sur la photodégradation du monuron

Conditions initiales [MN]₀= 10⁻⁴ M, [NO₃⁻]₀= 1 mM, [HA]₀ = 0,1 g/L

	k'(h ⁻¹)	t _{1/2} (h)
MN + AH	0,026	26,65
MN + NO ₃ ⁻ + AH	0,021	33,00
MN	0,0137	50,59

III.2.11 Effet de la longueur d'onde sur la photodégradation du monuron

Le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles n'a pas été déterminé à 254 nm, mais il est vraisemblable qu'il y ait un effet de longueur d'onde important selon que l'excitation soit faite dans la première ou dans la deuxième bande d'absorption des ions nitrate. En effet, Alif et Boule ^[69] ont montré que le rendement quantique de formation des ions nitrite par excitation des ions nitrate, en présence de pièges à radicaux hydroxyle, est 13 à 15 fois plus important à 254 nm qu'à 313 nm.

En 2003, Sharpless *et al.* ont trouvé que la valeur du rendement quantique de formation des ·OH par photolyse des NO₃⁻ est comprise entre 0,1 et 0,14 ^[114, 173]. D'autre part Mark *et al.* ^[31] ont montré que la photolyse des nitrates à 254 nm génère aussi d'autres espèces telles que l'acide peroxy-nitrique/peoxy-nitrite (HOONO/ONOO⁻) avec un signifiant rendement quantique de 0,1 qui peut être impliqué dans un des processus de dégradation des polluants organiques par excitation des ions nitrate.

Pour évaluer l'influence de la longueur d'onde sur la vitesse de dégradation du MN, une solution aqueuse aérée du MN environ 10⁻⁴ M et ions nitrate 10⁻³ M a été irradiée avec une lumière continue de longueur d'onde égale à 254 nm et 310 nm. La disparition du MN à 254 nm et à 310 nm se fait suivant une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante apparente de k'_{254 nm} = 0,24 h⁻¹ et k'_{310 nm} = 0,04 h⁻¹ (Figure III.2.6). Par ailleurs, Le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale en MN, il est de l'ordre de environ de 2,81 et 17,35 heures à 254 et 310 nm respectivement. Ce résultat s'explique par une très haute absorption des nitrates à 254 nm.

Nous pouvons déduire que la longueur d'onde d'irradiation a un effet considérable sur la cinétique de photodégradation du MN. Ce qui indique par ailleurs que la cinétique de dégradation sous irradiation à 254 nm en présence d'ions nitrate est plus rapide que la cinétique de dégradation par photolyse directe. Le MN absorbe une partie du rayonnement à 254 nm (Figure III.2.6). Il a été remarqué une coloration violette de la solution lors de la dégradation sous irradiation à 254 nm. Ce phénomène n'apparaît pas sous irradiation à 310 nm. Nous concluons qu'il y'a un effet de longueur d'onde.

Du point de vue de la dégradation du MN, l'utilisation des lampes qui émettent un rayonnement à 254 nm pourrait se révéler avantageuse car les cinétiques observées sont rapides et les lampes ont un meilleur rendement énergétique. Il faut s'intéresser aussi aux mécanismes réactionnels et à la minéralisation du MN en présence des nitrates, irradiés par les différentes sources lumineuses.

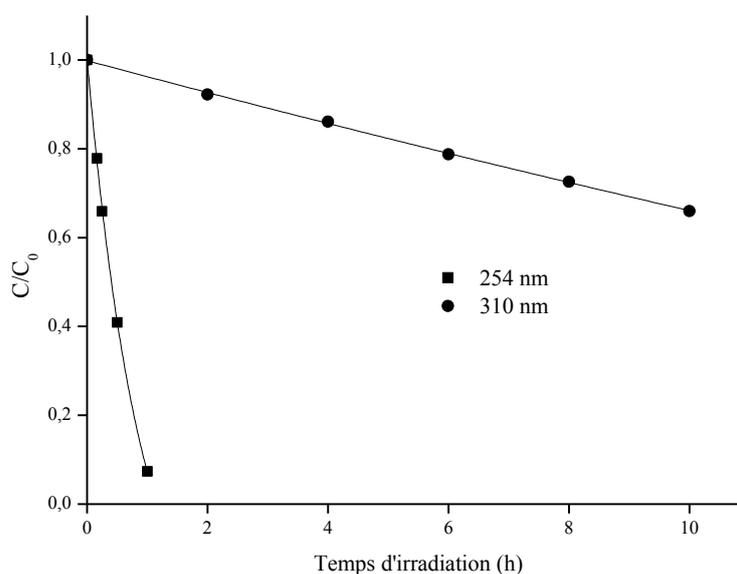


Figure III.2.6: Cinétique de phototransformation du MN (10^{-4} M) en présence des nitrates (10^{-3} M) à 254 nm et à 310 nm

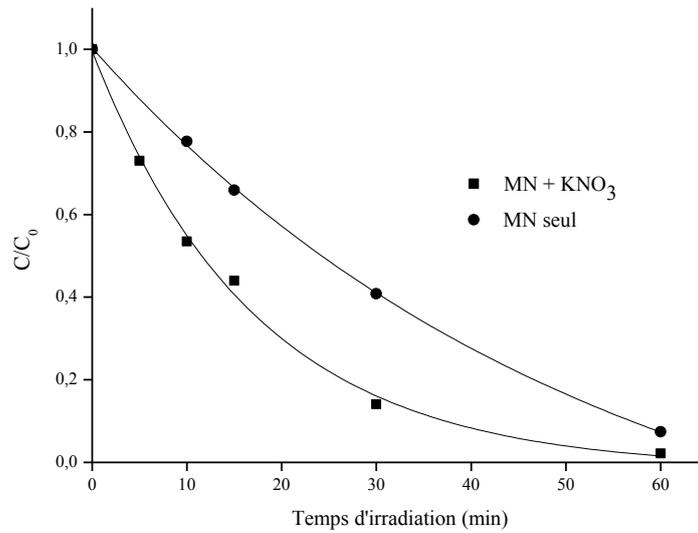


Figure III.2.7: Cinétique de phototransformation du MN (10^{-4} M) en présence et en absence des nitrates (10^{-3} M) à 254 nm (irradiation avec une seule lampe)

Conclusion

Les résultats cinétiques obtenus dans ce chapitre ont montré que le MN subit une dégradation photochimique en présence des nitrates et que la dégradation à 310 nm du MN n'est importante que par voie indirecte.

L'étude de l'influence des facteurs qui affectent cette dégradation a montré que la dégradation photochimique du MN est corrélée à une cinétique de pseudo premier ordre et elle dépend de la concentration initiale du MN et de KNO_3 . Le pH est un paramètre à prendre en considération, l'efficacité est meilleure à des valeurs du pH acide. Tandis que la présence de certains ions (Br^- , SCN^- et I^-), l'éthanol et les acides humiques ont un effet inhibiteur. La présence de l'oxygène dans le milieu et la longueur d'onde d'irradiation influent sur la cinétique de la photodégradation du MN.

III.3 Transformation photoinduite du monuron par excitation des ions nitrite

III.3.1 Photodégradation du monuron à 365 nm

La détermination des cinétiques de réaction sous irradiation à 365 nm ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur les cinétiques de photodégradation du MN en présence des ions nitrite est une étape importante pour la prévention de sa durée de vie dans le milieu naturel.

a) En présence des nitrates

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation du MN en présence des NO_3^- , nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si cet herbicide ne subirait pas de dégradation sous irradiation à 365 nm en présence des nitrates. Pour cet effet, une solution de substrat et KNO_3 de concentration 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement et de volume de 50 ml est soumise à une irradiation par 3 lampes HPW 125W. La courbe (figure III.3.1) ne montre aucune évolution de la concentration du MN en fonction du temps d'irradiation, les nitrates et le MN n'absorbent pas à 365 nm, pour cette raison aucun photoproduit n'a été détecté par HPLC. Il est donc normal d'obtenir des vitesses de dégradation photochimiques négligeables sous irradiation à 365 nm.

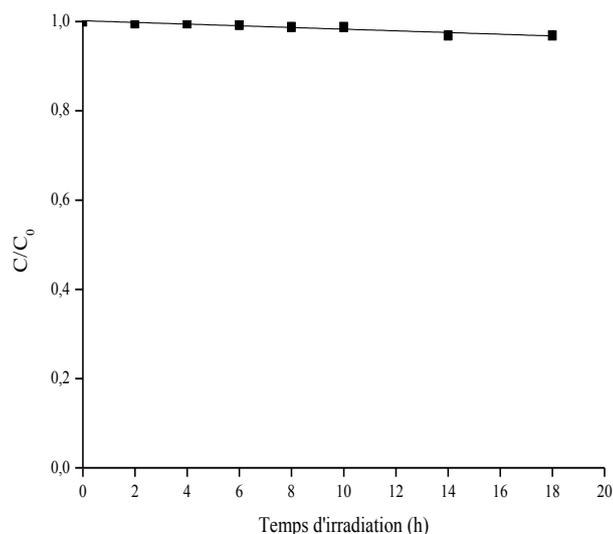


Figure III.3.1: Représentation de la concentration du MN (10^{-4} M) en fonction du temps d'irradiation à 365 nm en présence des nitrates (10^{-3} M)

b) En présence des nitrites

Les ions nitrite ont un coefficient d'extinction molaire et un rendement quantique légèrement plus élevé que ceux des ions nitrate. En revanche, l'inconvénient des ions nitrite est qu'ils sont de très bons capteurs de radicaux hydroxyles. Ainsi la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ en solution est efficace seulement si la concentration en ions nitrite est faible. Donc la concentration en ions nitrite a été choisie de telle façon que tous les radicaux hydroxyle formés ne réagissent pas seulement avec les ions nitrite, mais aussi avec notre substrat.

Dans une étude préliminaire de la photodégradation de MN sans irradiation UV-visible et afin de mettre en évidence la contribution de l'irradiation dans les expériences supplémentaires de la dégradation tels que: UV/MN/ NaNO_2 ; une solution de MN 10^{-4} M et ions nitrite 10^{-3} M est maintenue à l'obscurité pendant plusieurs jours.

Effectivement aucun signe de dégradation induite par les NO_2^- à température ambiante, à pH expérimental (pH = 6) et sans irradiation n'a été observé.

Une solution aérée non tamponnée contenant une concentration du MN de l'ordre de 10^{-4} M et une concentration de nitrite de sodium de l'ordre de 10^{-3} M a été irradiée. La phototransformation en présence des nitrites est bien marquée, 78% de MN sont dégradés en 18 heures. La cinétique est de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de la réaction $k' = 0,08 \text{ h}^{-1}$. Le chromatogramme de solution de MN et ions nitrite est donné sur la figure III.3.3.

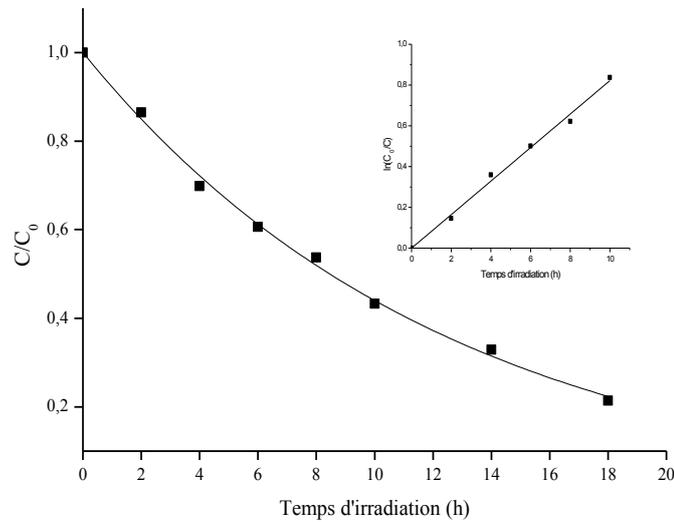


Figure III.3.2: Cinétique de disparition du MN (10^{-4} M) en présence des NO_2^- (10^{-3} M), irradiation à 365 nm ;

Insertion : Détermination de l'ordre de réaction

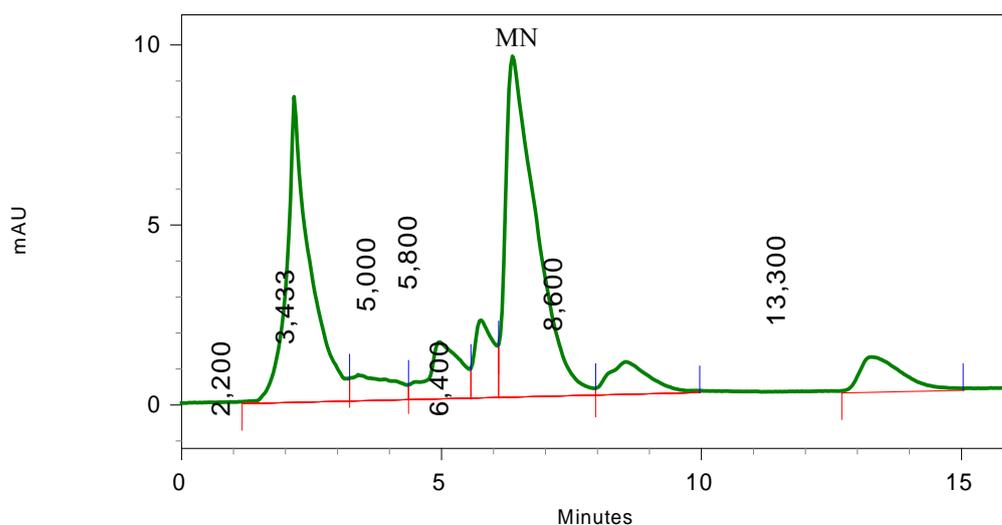


Figure III.3.3: Chromatogramme d'une solution du MN (10^{-4} M) et NaNO_2 (10^{-3}) en milieu aqueux irradiée à 365 nm pendant 34 heures, $\lambda_{\text{détéc}} = 244$ nm
Éluant $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 60/40, flux 1 ml/min

III.3.2 Effet du pH sur la cinétique de disparition du monuron par excitation des ions nitrite

Le pH est un facteur important dans toute étude photochimique. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. Le pH peut influencer sur la transformation des différentes espèces intermédiaires mises en jeu ou modifier la stabilité des produits formés. C'est la raison pour laquelle, toute étude analytique relative aux ions nitrite en fonction du pH de la solution est indispensable.

L'effet du pH sur la vitesse de dégradation photochimique des solutions de MN dans les mêmes conditions de concentration est représenté sur la figure III.3.4. Les courbes indiquent que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la diminution du pH en solution. Les rendements quantiques sont généralement plus élevés en milieu acide qu'en milieu neutre, ce qui vient du fait que la photolyse de HNO_2 a un rendement quantique plus élevé ($\Phi = 0,45$) que celle des nitrites ($\Phi = 0,025$).

La cinétique est très influencée par la variation du pH (tableau III.3.1), ceci est dû à l'équilibre $\text{NO}_2^- / \text{HNO}_2$ ($\text{pK}_a = 3,37$) et à l'absorbance élevée de l'acide nitreux à côté du maximum d'émission de la lampe ($\lambda_{\text{max}} 352$ nm, $\epsilon = 51,9 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [29]).

Donc la diminution du pH, conduit à l'accélération de la vitesse de photodégradation induite par NO_2^- . Du point de vue analytique, il y'a une différence notable entre les chromatogrammes du MN à pH expérimental (pH = 6) et le chromatogramme du MN pH égal à 2.

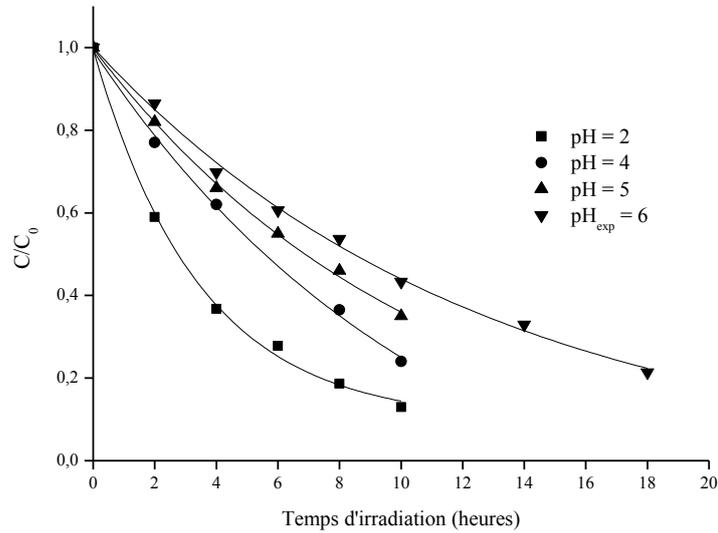


Figure III.3.4: Effet du pH sur la dégradation du MN (10^{-4} M) et ions nitrite (10^{-3} M) à 365 nm

Tableau III.3.1: Paramètres cinétiques de la photodégradation du MN (10^{-4} M) et ions nitrite (10^{-3} M) en fonction du pH

	$t_{1/2}$ (h)	K_{app} (h^{-1})
pH = 2	3,44	0,19
pH = 4	4,95	0,14
pH = 5	6,93	0,10
pH _{exp} = 6	8,66	0,08

III.3.3 Effet de la concentration du substrat

La concentration de polluant est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation. Cet effet a été décrit par Nélieu et *al.* [72], ils ont montré que la vitesse de dégradation diminue avec la masse de monolinuron, le même phénomène a été observé pour le diuron [73]. L'étude des cinétiques de réaction photoinduite du MN et ions nitrite en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en herbicide de 5×10^{-4} à 5×10^{-5} M à $\text{pH}_{\text{exp}} = 6$. Le tableau III.3.2 rapporte les paramètres cinétiques de dégradation de chaque concentration de l'herbicide. Ces résultats montrent que, lorsqu'on irradie la solution, les vitesses de dégradation augmentent pour les plus faibles concentrations. Alors que, la concentration de 5×10^{-4} M a le plus grand temps de dégradation.

En tenant compte de ces résultats, l'effet de la concentration du substrat sur la cinétique de dégradation est non négligeable :

- à faibles concentrations de MN, le processus de dégradation est accéléré.
- à fortes concentrations de MN, les molécules de l'herbicide n'ont pas assez de radicaux hydroxyles pour être dégradées.

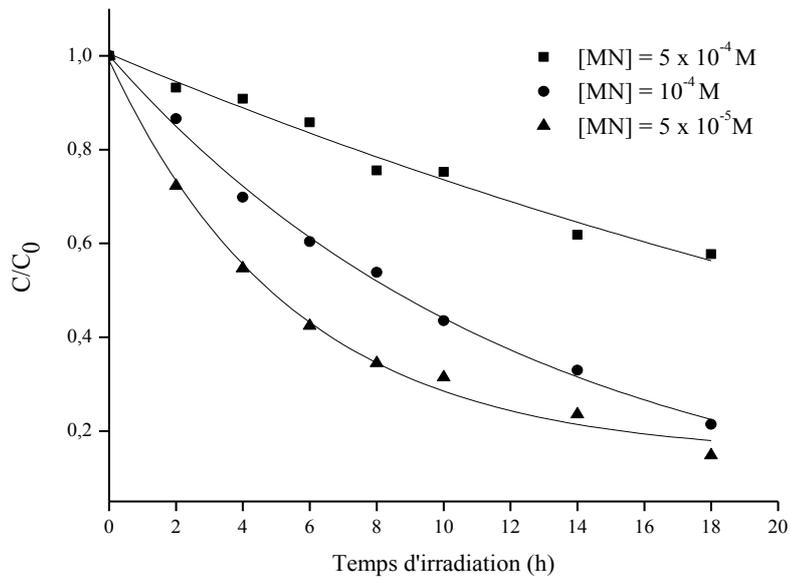


Figure III.3.5: Cinétiques de dégradation du MN à différentes concentrations initiales en présence des ions nitrite ($10^{-3} M$) à 365 nm.

Tableau III.3.2: Paramètres cinétiques de dégradation en fonction de la concentration du substrat

$[MN]$ (M)	$t_{1/2}$ (h)	K_{app} (h^{-1})
5×10^{-4}	23,10	0,03
10^{-4}	8,66	0,07
5×10^{-5}	6,93	0,10

III.3.4 Effet de la concentration des ions nitrite sur la dégradation du monuron

L'étude des cinétiques de réaction de la phototransformation du MN en fonction de la concentration initiale de l'inducteur a été réalisée en faisant varier les concentrations de 10^{-2} à $10^{-5} M$ à pH expérimental ($pH = 6,5$). La figure III.3.6 montre que, lorsqu'on irradie la solution, l'herbicide est éliminé pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination de l'herbicide est fonction de la concentration initiale des ions nitrite.

On voit que la vitesse de transformation augmente quand la concentration en ions nitrite passe de 10^{-3} M à 10^{-2} M. La quantité de lumière absorbée par les ions est presque proportionnelle à leur concentration. Cela met en évidence le rôle capital de la concentration des nitrites pour la destruction photochimique du MN (tableau III.3.3). On a également observé l'effet des ions nitrite comme inducteur à une concentration de 10^{-5} M, où 50% de MN ont été dégradé au bout de 34,6 heures ($k' = 0,02 \text{ h}^{-1}$).

- ❖ La concentration des ions nitrite doit être relativement élevée car le coefficient d'extinction molaire de ces ions est faible
- ❖ La réaction d'inhibition est expliquée par la réaction des $\cdot\text{OH}$ avec les nitrites^[174] selon la réaction :

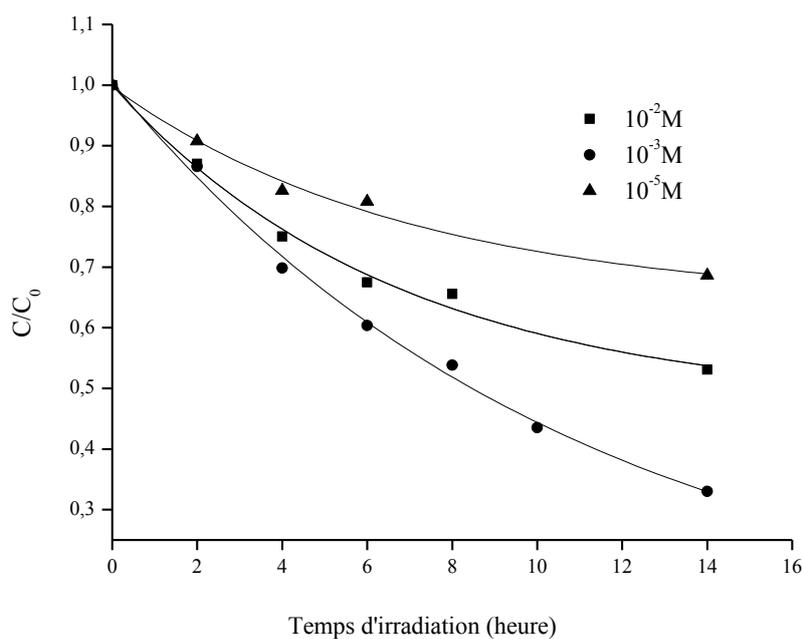


Figure III.3.6: Effet de la concentration des ions nitrite sur la cinétique de disparition du MN (10^{-4} M) à 365 nm

Tableau III.3.3: Les paramètres cinétiques de la photodégradation du monuron (10^{-4} M) en fonction de la concentration initiale des NO_2^-

$[\text{NO}_2^-]$ (M)	$t_{1/2}$ (h)	K_{app} (h^{-1})
10^{-2}	17,32	0,04
10^{-3}	8,66	0,08
10^{-5}	34,65	0,02

III.3.5 Cinétique de disparition de monuron en présence des ions nitrite et du peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Une solution aqueuse de monuron (10^{-4} M) et de H_2O_2 (10^{-3} M), en absence de HNO_2 ne subit aucune évolution thermique après plusieurs heures à l'obscurité. L'étude cinétique de la dégradation de MN en présence de 10^{-3} M en H_2O_2 et 10^{-3} M en NaNO_2 à différentes valeurs de pH a été réalisée dans une fiole de 50 ml. On a utilisé le HClO_4 pour les différents pH afin d'éviter les variations du pH durant la transformation de MN.

Après 30 min à l'obscurité, le taux de dégradation de MN était environ de 44% pour un pH=1,5 tandis que pour pH = 3 le taux de dégradation était environ de 9%. En augmentant l'intervalle du temps des prélèvements, une considérable augmentation dans le taux de dégradation de MN a été observée, 56% à pH = 1,5 et seulement 17% à pH=3 après 60 minutes à l'obscurité.

A pH = 4 le taux de dégradation de MN était beaucoup plus lent (4%) après 60 minutes (figure III.3.7). Ceci pourrait être expliqué probablement par le fait que la formation du HOONO est lente. Comparé au phénol^[175-177], 1-naphthol^[68] et le DCP^[175], le MN n'a pas été nitraté ou hydroxylé par HNO_2 à l'obscurité sans H_2O_2 , ceci suggère que le groupement OH été nécessaire pour l'oxydation et la nitration par HNO_2 . Le MN réagit avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{NO}_2\cdot$ pour former les produits hydroxylés et nitrés respectivement. L'apparition des intermédiaires par HPLC montre que ces derniers se forment en quantités différentes et leur formation augmentent en diminuant le pH en présence de HNO_2 et H_2O_2 à l'obscurité, ce qui reflète le taux de formation de HOONO à l'obscurité.

La figure III.3.8 montre l'évolution de la constante de vitesse apparente. D'après cette figure, les constantes de dégradation augmentent en diminuant le pH.

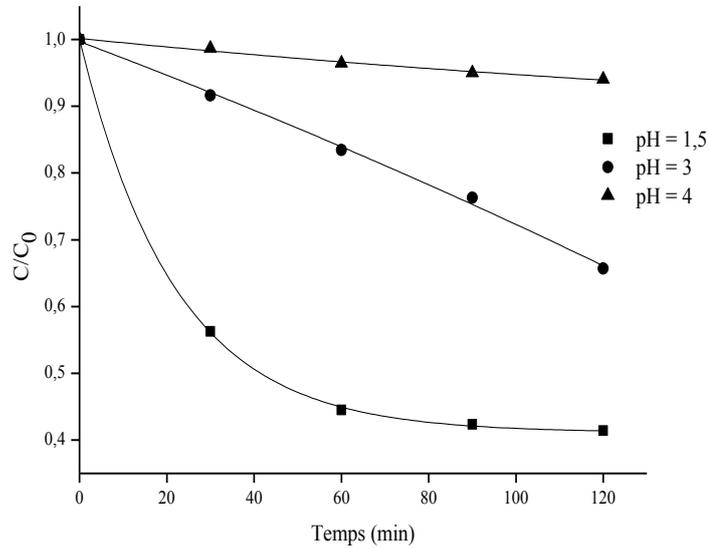


Figure III.3.7 : Evolution de MN (10^{-4} M) en présence de NaNO_2 (10^{-3} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) en fonction du pH (ajusté avec du HClO_4) à l'obscurité

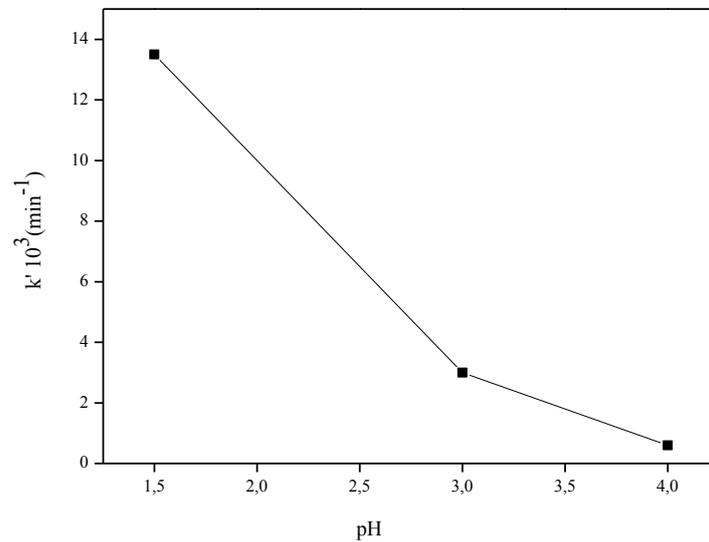


Figure III.3.8: Evolution de la constante de vitesse de MN (10^{-4} M) en présence de NaNO_2 (10^{-3} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) en fonction du pH

Conclusion

L'étude de la photodégradation du MN en milieu aqueux sous irradiation à 365 nm et en présence des NO_2^- a été étudiée à différentes concentrations en MN et NO_2^- , à différents pH. La dégradation de MN a été suivie par la mesure des constantes de dégradation (k') et l'effet de tels paramètres a été défini. De même, l'effet de la présence de H_2O_2 en milieu acide et à l'obscurité sur la dégradation du MN en présence des nitrites a été étudié.

Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de dégradation de MN est de pseudo premier ordre. En conséquence, Cette étude a prouvé aussi d'une part, que la dégradation de MN a été plus efficace à l'obscurité et en présence de l' H_2O_2 et NO_2^- à pH très acide.

III.4 Etude analytique du MN en présence des nitrates

Introduction

La connaissance des processus de dégradation des pesticides revêt une importance croissante. De nombreuses études abordent ce sujet sous forme d'essais au laboratoire ou en plein champ, cherchant à identifier les principales voies de dégradation pour chaque famille de pesticides et leur devenir dans l'environnement. D'autres ont montré qu'il était important de connaître les produits de dégradation des pesticides, qui sont parfois plus toxiques et plus persistants que le composé d'origine. Ces intermédiaires peuvent donc contribuer de nouveau à la pollution des eaux et poser de réels problèmes environnementaux. Ainsi, l'identification et le suivi de ces intermédiaires réactionnels de dégradation s'avèrent nécessaire.

Etant donné que l'analyse par HPLC n'a pas pu permettre d'identifier ces intermédiaires formés lors de la photodégradation du MN en milieu aqueux, nous avons effectué l'identification de ces sous-produits de la réaction par couplage GC-MS comme méthode d'analyse rapide et sélective. Le tableau III.6.1 récapitule les caractéristiques structurales de chaque composé détecté.

L'identification des sous-produits de dégradation des composés organiques est primordiale dans le but de :

- ✓ Déterminer quels sont les composés formés dans le milieu.
- ✓ Mieux comprendre le mécanisme de dégradation pour révéler l'étape principale du processus globale.

Bien que l'analyse par HPLC du mélange réactionnel (10^{-4} M du MN et 10^{-3} M ions nitrate) après 32 heures d'irradiation à 310 nm, révèle l'existence de 8 photoproduits (Figure III.4.1), le couplage GC-MS nous a permis de détecter plusieurs produits de dégradation (Figure III.4.2).

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de la littérature portant sur les processus de phototransformation du MN et des autres herbicides phénylurées. Les sous-produits d'oxydation, d'hydroxylation et de nitration qui ont pu être identifiés ont tous conservé dans leur structure le noyau aromatique original ainsi que les deux atomes d'azote.

Bien que nous n'ayons pas identifié tous les pics minoritaires visualisés sur le chromatogramme GC-MS, certains sous-produits paraissent être composés de plusieurs cycles aromatiques sont des molécules qui peuvent se recombinaer entre elles comme l'ont montré Legube et *al.*^[178]. Le spectre du pic le plus intense est sûrement un phtalate. Les composés phtaliques sont fréquemment rencontrés en spectroscopie de masse et proviennent essentiellement d'impuretés pendant la phase d'extraction.

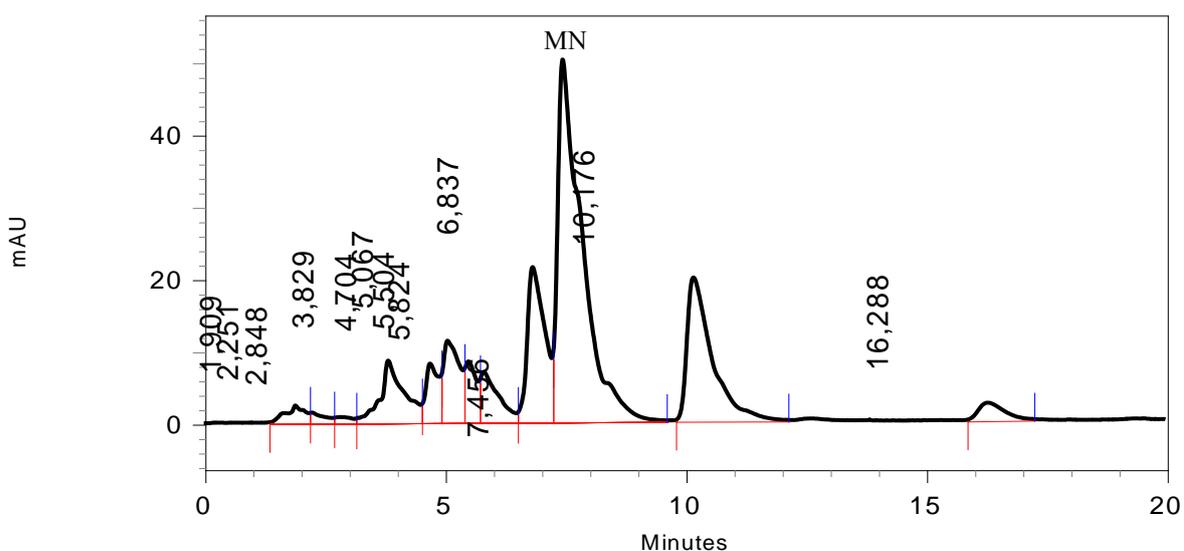


Figure III.4.1: Chromatogramme HPLC d'une solution du MN (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M) concentrée avec de l'éther et irradiée pendant 32 heures, $\lambda_{\text{détection}} = 244$ nm, milieu aéré, $\lambda_{\text{irradiation}} = 310$ nm

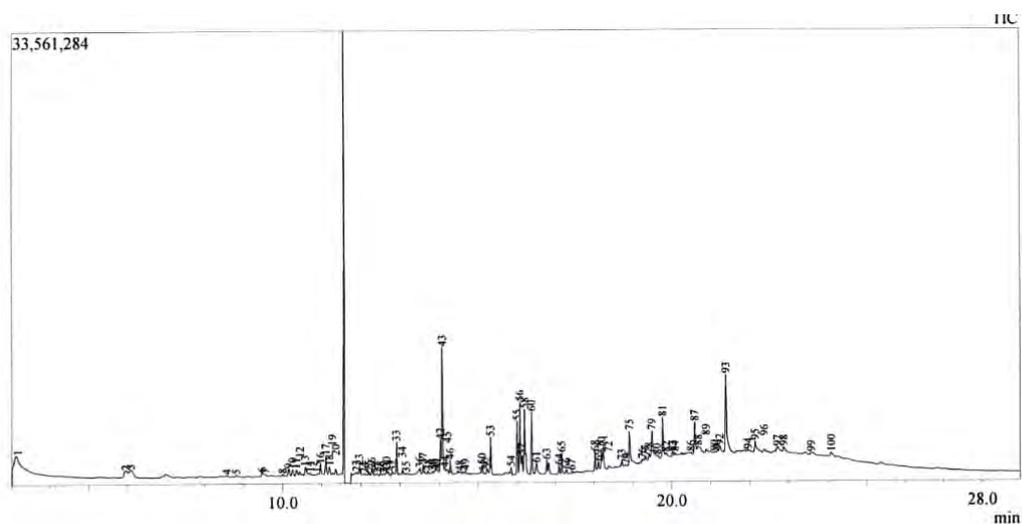


Figure III.4.2: Chromatogramme GC-MS d'une solution de MN (10^{-4} M) et NO_3^- (10^{-3} M) irradiée pendant 32 heures à 310 nm

➤ **Photoproduit 16 (P1)**

Le temps de rétention de ce produit est de 11,0 minutes et de masse molaire 178 daltons. Son spectre de masse montre un pic à 177 représentatif de $[\text{M}-1]^+$. Le fragment spécifique 105 correspond à $[(\text{M}-1)\text{-OCN}(\text{CH}_3)_2]^+$ indique la perte d'un formamide ($\text{CON}(\text{CH}_3)_2$). Le fragment de m/z 91 correspond à $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ et le fragment 161 montrent que la molécule a perdu un méthyle et un hydrogène ainsi que les données issues du spectre de masse regroupées dans le tableau III.4.1 indiquent qu'il s'agit du **3-(4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene) 1,1-diméthylurée**.

Le même photoproduit a été observé lors de la photolyse du monuron par irradiation à 254 nm et lors de la phototransformation du MN par excitation des ions nitrate en lumière polychromatique [14].

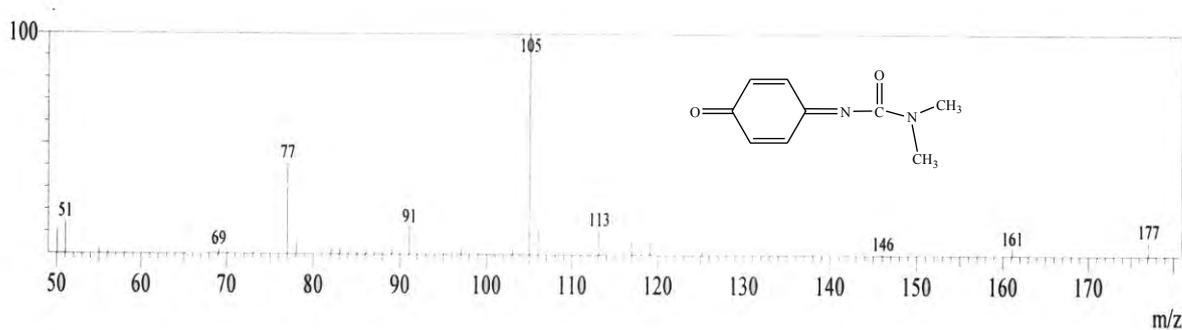


Figure III.4.3: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P1

Tableau III.4.1: Données spectrales du photoproduit P3

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
16 (P1)	177	$[M-1]^+$	
	161	$[(M-1) - CH_3 - H]^+$	
	146	$[(M-1) - 2CH_3 - H]^+$	
	105	$[(M-1) - OCN(CH_3)_2]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	77	$[C_6H_5]^+$	

➤ **Photoproduit 33 (P2)**

Ce photoproduit a un temps de rétention de 12,9 minutes et une masse molaire 228 daltons. Le spectre de masse présente un pic moléculaire à 226 et correspond à $[(M-1)-H]^+$. Les fragments 57 et 85 attribués à $[NCH_3CO]^+$ et $[CONCH_3CO]^+$ respectivement confirment que l'oxydation est sur le groupement méthyle. Les fragments 127 $[Cl-C_6H_3(OH)]^+$ et 141 $[(M-1)-OCNCH_3CHO]^+$ indiquent qu'un groupe hydroxyle est sur le cycle aromatique. La structure proposée est celle du *3-(4-chlorohydroxyphenyl)-1-formyle-1-méthylurée*.

Des composés analogues au composé P2 ont été identifiés comme photoproduits du monuron^[14], monolinuron^[72] et du diuron^[73] lors de leur phototransformation en présence des nitrates en lumière polychromatique, et comme photoproduit du chlortoluron sensibilisé par les complexes du Fe(III)^[179].

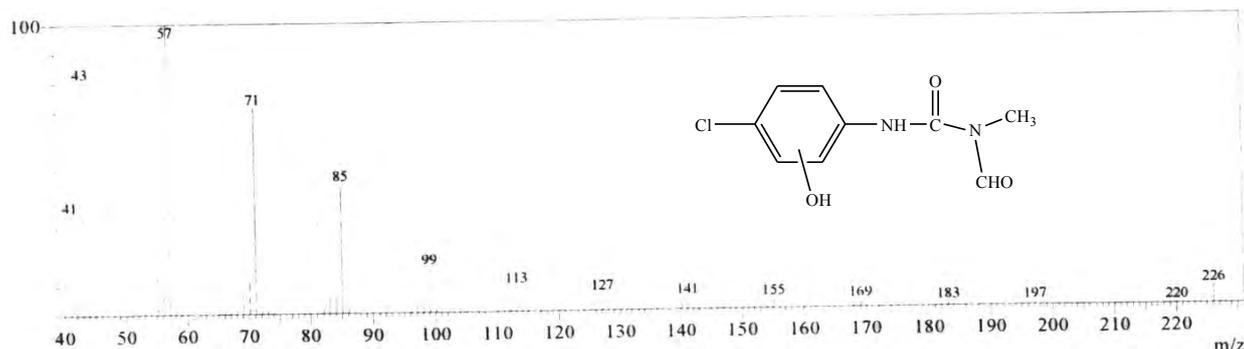


Figure III.4.4: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P2

Tableau III.4.2: Données spectrales du photoproduit P2

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
33(P2)	226	$[(M-1) - H]^+$	
	197	$[(M-1) - CHO - H]^+$	
	183	$[(M-1) - CHO - CH_3]^+$	
	169	$[(M-1) - N(CH_3)CHO]^+$	
	155	$[Cl-C_6H_4NHCOH]^+$	
	141	$[(M-1) - OCNCH_3CHO]^+$	
	127/129	$[Cl-C_6H_3(OH)]^+$	
	113	$[C_6H_{10}(OH)N]^+$	
	99	$[C_6H_{11}NH_2]^+$	
	85	$[OCN(CH_3)CO]^+$	
	71	$[N(CO)N(CH_3)]^+$	
	57	$[N(CH_3)(CO)]^+$	
	43	$[HNCO]$	

➤ **Photoproduit 36 (P3)**

Ce photoproduit a un temps de rétention 13,5 minutes et une masse molaire 212 daltons. Son spectre de masse fait apparaître un pic à 57 uma représentatif de $[NCH_3CO]^+$. On retrouve également un pic de m/z 71 correspond à $[NCON(CH_3)]^+$ et un autre à m/z 85 attribué à $[OC-N(CH_3)(CO)]^+$. Il indique que l'oxydation est sur le méthyle et pas sur le noyau aromatique. Tous ces pics nous ont permis de confirmer la

structure proposée (figure III.4.5) de formule chimique *3-(4-chlorophenyl)-1-formyle-1-méthylurée*.

Des composés analogues ont été observés dans les réactions de phototransformation du monuron en photolyse directe en présence du fer (III) et des nitrates [8, 12,14], comme sous produits d'oxydation de l'isoproturon par le système ozone/peroxyde d'hydrogène [146] et parmi les photoproduits détectés lors de l'irradiation du chlortoluron en présence du Fe(III) à 365 nm [180].

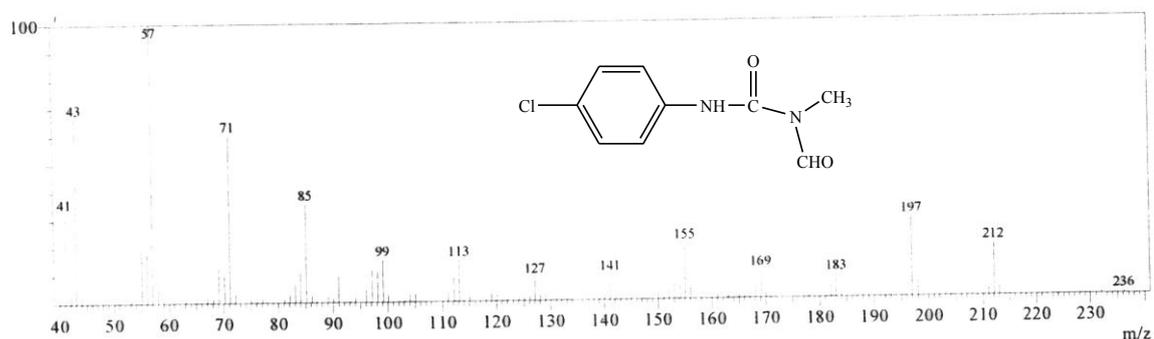


Figure III.4.5: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P3

Tableau III.4.3: Données spectrales du photoproduit P3

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
36(P3)	212	$[M]^+$	
	197	$[M-CH_3]^+$	
	183	$[M-CH_3-CHO]^+$	
	169	$[(M+1)-(CH_3)CHO]^+$	
	153/155	$[(M+1)-N(CH_3)CHO]^+$	
	127	$[Cl-C_6H_4-NH_2]^+$	
	99	$[C_6H_{11}NH_2]^+$	
	85	$[OCN(CH_3)CO]^+$	
	71	$[NCON(CH_3)]^+$	
	57	$[N(CH_3)(CO)]^+$	
	43	$[NCHO]^+$	

➤ **Photoproduit 43 (P4)**

Ce photoproduit de temps de rétention de 14,1 minutes et de masse molaire de 180 daltons est obtenu par substitution du Cl par le groupe hydroxyle. Son spectre de masse montre un pic moléculaire à 180 obtenu par perte d'un Cl et par l'addition d'un OH. Un autre pic à m/z 151 correspond à $[(M+1)-2CH_3]^+$ et à partir des données spectrales du tableau III.4.4 on en déduit que le composé P4 est le **3-(4-hydroxyphenyl)-1,1-diméthylurée**.

La même structure a été proposée lors de la photolyse du monuron à 310 nm (notre travail actuel) et à 254 nm ^[14] dans la photolyse directe du métabromuron ^[82] et du monolinuron en présence des nitrates ^[72].

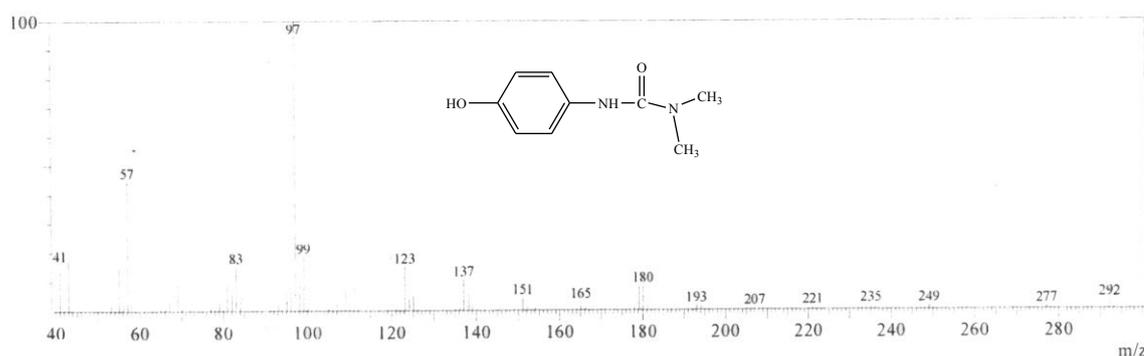


Figure III.4.6: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P4

Tableau III.4.4: Données spectrales du photoproduit P4

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
43(P4)	180	$[M]^+$	
	165	$[M - CH_3]^+$	
	151	$[(M+1) - 2CH_3]^+$	
	137	$[(M+1) - N(CH_3)_2]^+$	
	70	$[NCON(CH_2)]^+$	
	57	$[OCNCH_3]^+$	

➤ **Potoproduit 53 (P5)**

Le photoproduit a un temps de rétention de 14,6 minutes et une masse molaire de 225 daltons. D'après le spectre de masse, le pic moléculaire est présenté à 223 attribué à $[(M-1)-H]^+$. Le fragment 177 correspond à $[(M-1)-NO_2-H]^+$ et le fragment 149 correspond à $[M-NO_2-2CH_3]^+$. D'après les données du tableau III.4.5, nous avons pu conclure qu'il s'agit du *3-(4-hydroxy nitrophényl)-1,1-diméthyluré*.

La formation de ce type de produit a été signalée dans le cas de la phototransformation du diuron [73] et du monuron [14].

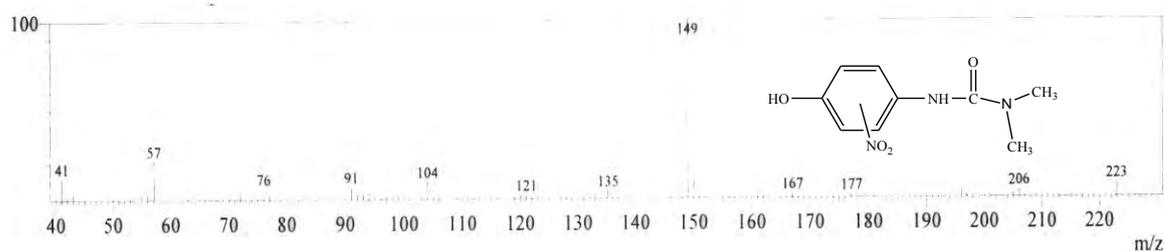


Figure III.4.7: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P5

Tableau III.4.5: Données spectrales du photoproduit P5

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
53(P5)	223	$[(M-1) - H]^+$	
	206	$[(M-1) - OH - H]^+$	
	177	$[(M-1) - NO_2 - H]^+$	
	167	$[(M+1) - NO_2 - CH_2 + H]^+$	
	149	$[C_6H_5NHOCN(CH_3)]^+$	
	149	$[M - NO_2 - 2CH_3]^+$	
	135	$[M - NO_2 - N(CH_3)_2]^+$	
	121	$[M - OH - NHCON(CH_3)_2]^+$	
	121	$[C_6H_5NHCOH]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	76	$[C_6H_3]^+$	
	57	$[OCNCH_3]^+$	

➤ **Photoproduit 55 (P6)**

L'identification du photoproduit P6 a été effectuée en examinant son spectre de masse qui présente un pic à 180 uma correspondant à $[M-Cl+H]^+$ et un autre pic à m/z 43 attribué à $[N(CH_3)CH_2]^+$. L'ion moléculaire $[M]^+$ à m/z 214 et d'autres fragments caractéristiques expliqués dans le tableau III.4.6 montrent que ce photoproduit de temps de rétention de 16,0 min et de masse molaire de 214 g/mol correspond à un dérivé hydroxylé sur le noyau aromatique. Toutes ces données sont compatibles avec la structure *3-(hydroxy-4-chlorophenyl)-1,1-diméthylurée*.

Lors d'une étude de la minéralisation du monuron photoinduite par le Fe(III) en solution aqueuse, la présence du photoproduit P6 a été détectée ^[12] et durant la minéralisation photocatalytique de l'isoproturon par TiO₂/HY sous irradiation solaire ce composé a été également observé ^[143]. Ce photoproduit était aussi le résultat de la réaction de photodégradation de fluometuron en présence des nitrates ou les acides fulviques ^[181].

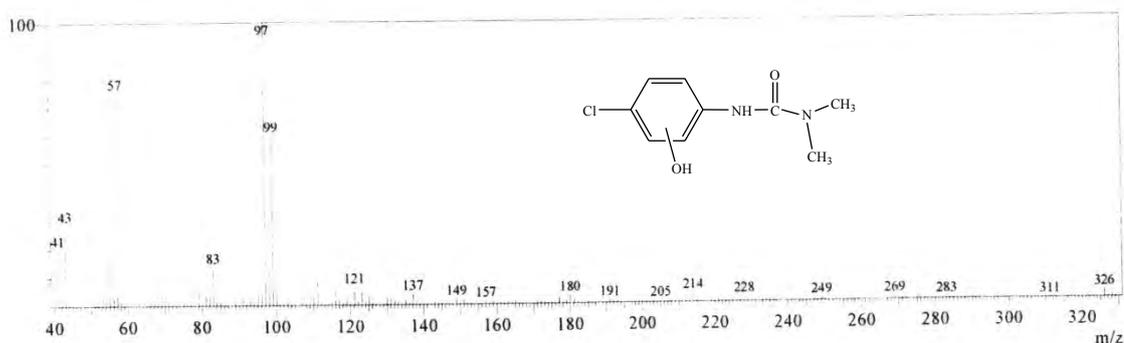
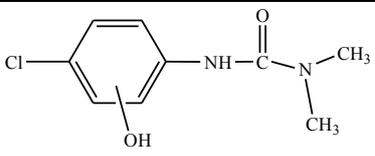


Figure III.4.8: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P6

Tableau III.4.6: Données spectrales du photoproduit P6

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
55(P6)	214	$[M]^+$	
	180	$[M - Cl + H]^+$	
	157	$[Cl-C_6H_4NHCOH]^+$	
	149	$[C_6H_5NHCON(CH_3)]^+$	
	137	$[(M+1) - Cl-N(CH_3)_2 + H]^+$	
	121	$[C_6H_5NHCOH]^+$	
	111/113	$[Cl-C_6H_4]^+$	
	57	$[OCN(CH_3)]^+$	
	43	$[N(CH_3)CH_2]^+$	

➤ **Composé 56 (P7)**

Ce composé de masse molaire 214 daltons et de temps de rétention de 16,1 minute a le même spectre de masse que celui du photoproduit P6 on a donc pensé à une hydroxylation en position *ortho*. Le pic 181 qui correspond à $[(M+1) - Cl + H]^+$ et l'ensemble des données est regroupés est regroupé dans le tableau III.4.7 confirment que la structure de P7 est le *3-(4-chloro-2-hydroxyphenyl)-1,1-diméthylurée*.

A noter ici que le même photoproduit a été identifié avec le chlorotoluron ^[181] et le fluometuron ^[182]. Au cours d'une étude photoinduite sur le fenuron par des radicaux carbonate générés à 254 nm le produit d'hydroxylation a été observé ^[183].

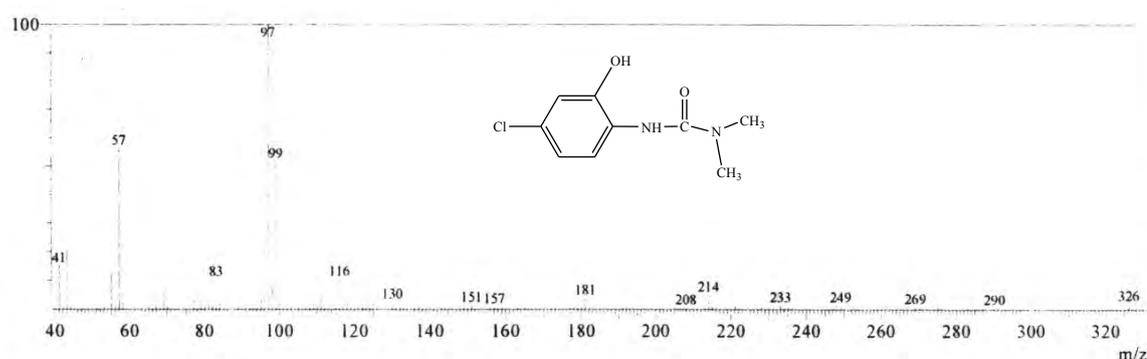
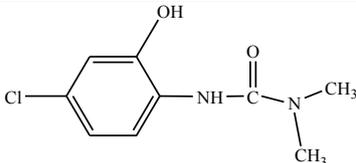


Figure III.4.9: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P7

Tableau III.4.7 : Données spectrales du photoproduit P7

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
56(P7)	249	$[(M-1) + 2H_2O]$	
	233	$[(M+1) + H_2O]^+$	
	214	$[M]^+$	
	181	$[(M+1)-Cl + H]^+$	
	111/113	$[Cl-C_6H_4]^+$	
	97	$[C_6H_{10}NH]^+$	
	57	$[OCN(CH_3)]^+$	

➤ **Composé 58 (P8)**

Le temps de rétention de ce photoproduit est de 16,2 minutes et de masse molaire 228 daltons. Son spectre de masse représenté sur la figure III.4.10 montre un pic à 227 à 199 et un autre à 143 représentatifs de $[M-1]^+$, $[M-CHO]^+$ et $[Cl-C_6H_3(OH)NH_2]^+$ respectivement. Ils nous laissent penser à une hydroxylation sur le cycle aromatique en position *ortho* accompagnée par une oxydation sur l'alkyl confirmée par les pics 87, 74. La structure proposée est celle du **3-(4-chloro-2-hydroxyphenyl)-1-formyl-1-méthylurée**.

Mazellier *et al.* (1997) ^[184] montrent lors de la dégradation du diuron par le fer ferrique qu'il existe deux sites d'attaque préférentiels des radicaux $\bullet OH$ sur cette molécule. Ce sont les groupes méthyle de la fonction urée et le cycle aromatique. Un composé similaire au photoproduit P8 a été identifié par S. Néliu *et al.* (2008), Shankar *et al.* (2007) comme produit de photodégradation du monuron et du diuron par excitation des ions nitrate et comme sous-produit de la dégradation du chlortoluron en présence des sels de fer ^[149]. Très récemment d'autres auteurs (Chu *et al.*, 2012) ^[95] ont montré que l'analogue de ce photoproduit était un produit de la réaction de photocatalyse du MN par WO_3 et TiO_2 .

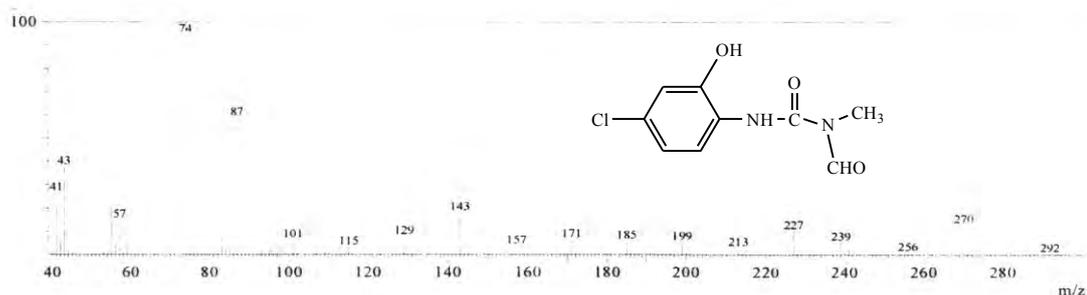


Figure III.4.10: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P8

Tableau III.4.8: Données spectrales du photoproduit P8

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
58 (P8)	227	$[(M-1)]^+$	
	199	$[M - \text{CHO}]^+$	
	185	$[M - \text{CHO} - \text{CH}_3 + \text{H}]^+$	
	171	$[(M+1) - \text{N}(\text{CH}_3)\text{CHO}]^+$	
	143	$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2]^+$	
	127/129	$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]^+$	
	87	$[\text{HCON}(\text{CH}_3)\text{CHO}]^+$	
	74	$[\text{H}_2\text{NOCNHCH}_3]^+$	
	57	$[\text{OCN}(\text{CH}_3)]^+$	
	43	$[\text{NCHO}]^+$	

➤ **Composé 60 (P9)**

Le spectre de masse du sous-produit **P9** montre un fragment à 71 correspond à $[\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)]^+$. Un fragment à 57 correspond $[\text{OCN}(\text{CH}_3)]$ et un autre de m/z 127 résultant d'une perte de 57 uma explicable dans ce cas par la coupure de la liaison N-CO. Ainsi, la présence du fragment 168 correspond à la perte du radical (CH_3) . La valeur de m/z 183 permet de penser qu'il s'agit de *3-(4-chlorophenyl)-1-méthylurée*. Ce photoproduit a un temps de rétention de 16,5 minutes et de masse molaire 184 daltons.

Ce type de produit a été identifié par plusieurs auteurs dans le cadre de la dégradation du MN par plusieurs procédés d'oxydation : photoinduite par le Fe (III) [12], ozonation [96], photocatalyse hétérogène [95] et photo-fenton [97]. La présence de ce produit a été identifiée pour la première fois dans le cadre de la dégradation du fénuron par le procédé photocatalytique. Le même produit de la N-déméthylation a été observé par Phanikrishna Sharma et *al.* par plusieurs procédés de dégradation photocatalytique de l'isoproturon sous lumière solaire et sous différents catalyseurs : TiO₂ [135], TiO₂/H-MOR [144], TiO₂/Al-MCM-41 [143]. Il a été observé également par les procédés d'oxydation avancés [149].

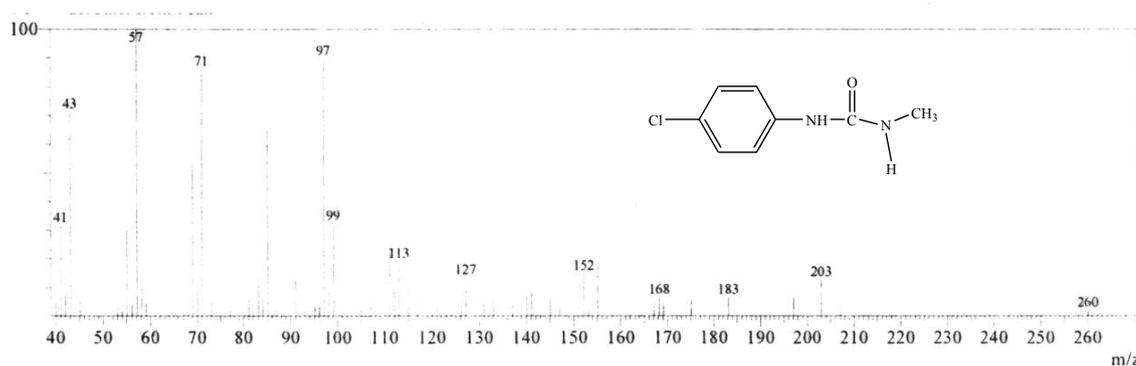
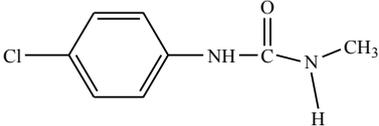


Figure III.4.11: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P9

Tableau III.4.9: Données spectrales du photoproduit P9

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
60 (P9)	203	$[(M+1) + H_2O]^+$	
	183	$[M-1]^+$	
	168	$[(M-1) - CH_3]^+$	
	152	$[(M-1) - NHCH_3 - H]^+$	
	127	$[(M+1) - OCNH(CH_3)]^+$	
	111/113	$[Cl-C_6H_4]^+$	
	71	$[N(CO)N(CH_3)]^+$	
	57	$[OCN(CH_3)]^+$	
	43	$[HNCO]^+$	

➤ **Composé 65 (P10)**

Le spectre de masse de ce composé indique que P10 de temps de rétention de 17,2 minutes, et de masse molaire de 194 daltons, est un sous-produit non-chloré. Les fragments à 135, 120 et 177 correspondent à $[M-N(CH_3)CHO]^+$, $[C_6H_5-NHCO]^+$ et $[(M-1)-CH_3-H]^+$ respectivement. Le spectre fait apparaître un pic à 72 attribué à $[(M-1) - CH_3 - H]^+$ indique qu'on a une oxydation sur la chaîne alkyle. Les différents fragments de masses représentés sur le tableau III.4.10 confirment la structure du **3-(4-hydroxyphenyl)-1,1 formyle méthylurée**.

Lors d'une étude effectuée par Néliu *et al.* sur la photodégradation du MN par excitation des ions nitrate en solution aqueuse, un photoproduit issue de l'oxydation de la fonction urée et de la substitution du Cl par un OH, a été observé ^[14].

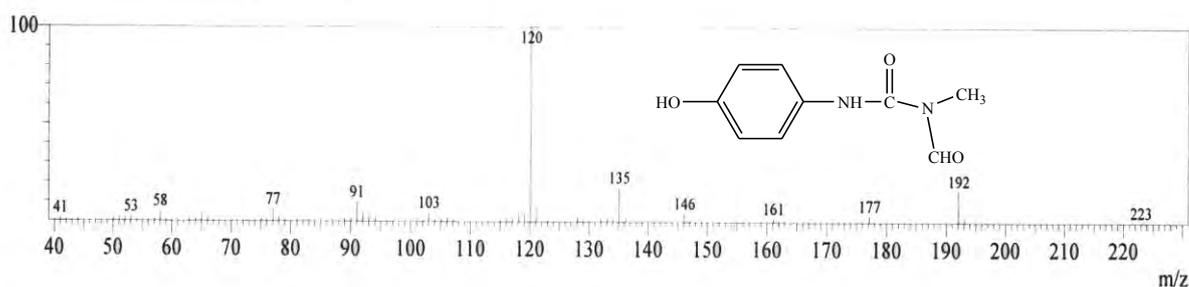


Figure III.4.12: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P10

Tableau III.4.10: Données spectrales du photoproduit P10

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
65(P10)	192	$[(M-1) - H]^+$	
	177	$[(M-OH)]^+$	
	161	$[(M-1) - CH_3 - OH]^+$	
	146	$[(M-1) - OH - CHO - H]$	
	135	$[(M-1) - N(CH_3)CHO]^+$	
	120	$[C_6H_5-NHCO]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	77	$[C_6H_5]^+$	
	58	$[N(CH_3)CHO]^+$	

➤ **Composé 69 (P11)**

Le spectre de masse indique que le photoproduit a un temps de rétention de 18,1 minutes et une masse molaire de 200 daltons. Il s'agit d'une N-déméthylation accompagnée par une hydroxylation sur le cycle aromatique confirmée par les fragments 74, 141 et 185 qui correspondent à $[H_2NOCNH(CH_3)]^+$, $[Cl-C_6H_3(OH)N]^+$ et $[M-CH_3]^+$ respectivement, donc perte d'un groupement méthyle. Les pics 129, 57 confirment largement la structure du *3-(4-chloro-2-hydroxyphenyl)-1-méthylurée*.

Des composés analogues au composé P11 ont été mis en évidence comme photoproduits de dégradation photocatalytique par TiO_2 en suspension du chlorotoluron

[181] et du MN par WO_3 et TiO_2 [95]. Ce photoproduit a déjà été reporté dans la littérature comme issu de la photodégradation du diuron par le procédé électro-fenton [109].

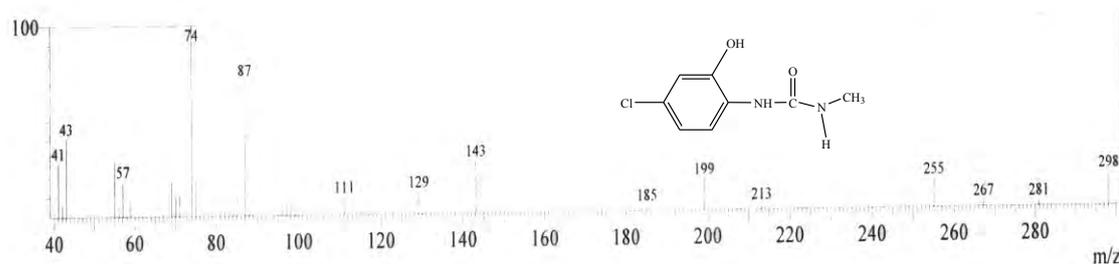


Figure III.4.13: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P11

Tableau III.4.11: Données spectrales du photoproduit P11

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
69(P11)	199	$[\text{M}-1]^+$	
	185	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	
	141/143	$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{N}]^+$	
	129	$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$	
	111	$[\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4]^+$	
	74	$[\text{H}_2\text{NOCNHCH}_3]^+$	
	71	$[\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)]^+$	
	57	$[\text{OCN}(\text{CH}_3)]^+$	
	43	$[\text{HNCO}]^+$	

➤ **Composé 72(P12)**

Les informations sur la structure du photoproduit P12 sont obtenues à partir du spectre (Figure III.4.14). Ce composé a un temps de rétention de 18,4 minutes et une masse molaire de 243 daltons. L'ion de $m/z = 241$ correspond à $[(\text{M}-1)-\text{H}]^+$. Une perte de masse de 46 représentatif de $[(\text{M}+1)-\text{NO}_2]^+$. On retrouve également un fragment de 154

et 71 représentant $[(M-1)-H-HNCON(CH_3)_2]^+$ et $[O=C-N(CH_3)CH_2]^+$ respectivement. La structure proposée est celle du *3-(4-chloro-2-nitrophényl)-1,1-diméthylurée*.

La formation de ce composé n'est pas surprenante du fait qu'elle avait déjà été signalée lors de l'étude de la photodégradation du diuron et de monolinuron par excitation des ions nitrate [72, 73].

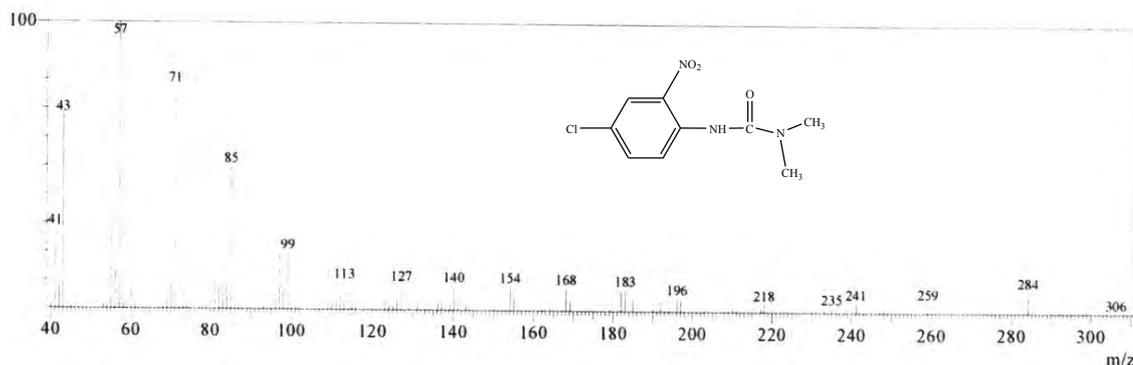


Figure III.4.14: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P12

Tableau III.4.12: Données spectrales du photoproduit P12

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
72 (P12)	259	$[(M-1) - H + H_2O]^+$	
	241	$[(M-1) - H]^+$	
	196	$[(M-1) - NO_2]^+$	
	183	$[(M+1) - NO_2 - CH_3]$	
	168	$[(M+1) - NO_2 - 2CH_3]$	
	154	$[(M-1) - H - HNCON(CH_3)_2]^+$	
	127	$[Cl-C_6H_4NH_2]^+$	
	111/113	$[Cl-C_6H_4]^+$	
	71	$[O=C-N(CH_3)CH_2]^+$	
	57	$[O=CNCH_3]^+$	
43	$[N(CH_3)CH_2]^+$		

➤ **Composé 78(P13)**

Ce photoproduit a un temps de rétention de 19,4 minutes et une masse molaire de 229 daltons. On observe un « dédoublé » (un produit monochloré) à 153/155 et un fragment de m/z 46 coorespond à $[\text{NO}_2]^+$, un autre à 229 correspond à $[\text{M}]^+$. Le fragment m/z 171 est obtenu par la rupture de la liaison NH-CO par perte de $[\text{O}=\text{C}=\text{NH}(\text{CH}_3)]^+$. Le fragment 247 correspond à $[\text{M} + \text{H}_2\text{O}]^+$. Le composé est donc le **3-(4-chloro-2-nitrophenyl)-1-methylurée**.

Des composés analogues ont été observés dans les réactions de photodégradation en présence des ions nitrate en lumière psychromatique du monuron^[122], monolinuron^[72], diuron^[73].

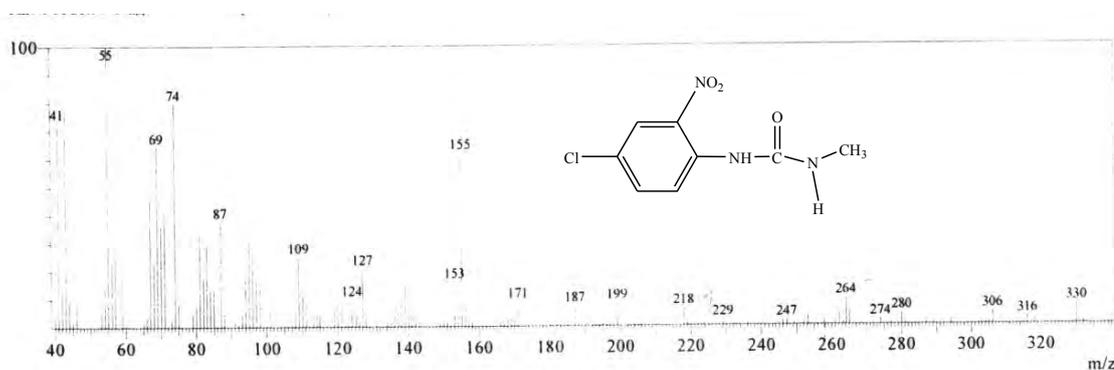


Figure III.4.15: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P13

Tableau III.4.13: Données spectrales du photoproduit P13

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
78(P13)	264	$[\text{M} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$	
	247	$[\text{M} + \text{H}_2\text{O}]^+$	
	229	$[\text{M}]^+$	
	199	$[\text{M} - \text{NH}(\text{CH}_3)]^+$	
	171	$[\text{M} - \text{CONH}(\text{CH}_3)]^+$	
	153/155	$[(\text{M}+1)-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHO}]^+$	
	127	$[\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$	
	74	$[\text{H}_2\text{NOCNH}(\text{CH}_3)]^+$	
	46	$[\text{NO}_2]^+$	

➤ **Composé 79(P14)**

Ce photoproduit a un temps de rétention de 19,5 minutes et une masse molaire de 214 daltons. Son spectre de masse montre le fragment 156/157 correspond à un produit monochloré $[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NHCOH}]^+$. La formation du fragment à 126 attribué à $[\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}]^+$, indique la rupture de la liaison NH-CO et montre que l'hydroxylation est sur le groupe méthyle et pas sur le noyau aromatique. La valeur de $m/z = 214$ permet de penser qu'il s'agit du *3-(4-chlorophenyl)-1-(hydroxyméthyle)-1-méthylurée*.

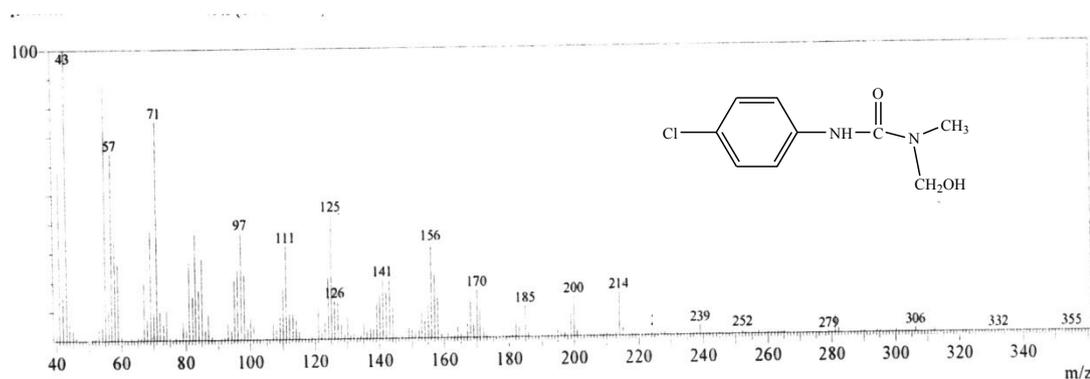
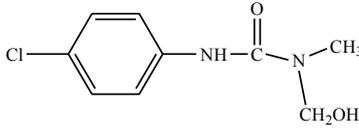


Figure III.4.16: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P14

Il est à noter que des produits de ce type ont déjà été mis en évidence dans la phototransformation de certaines halogénophénylurée comme le monuron^[122], diuron^[73, 185], monolinuron^[72]. L'étude de la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire de l'isoproturon par Al-MCM-41 a permis d'identifier des composés d'hydroxylation du groupement méthyle^[144].

Tableau III.4.14: Données spectrales du photoproduit P14

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
79(P14)	214	$[M]^+$	
	200	$[(M+1) - CH_3]^+$	
	185	$[(M+1) - CH_2OH + H]^+$	
	156	$[(M+1) - NCH_3CH_2OH + H]^+$	
	126	$[Cl-C_6H_4-NH]^+$	
	111	$[Cl-C_6H_4]^+$	
	71	$[NCON(CH_3)]$	
	43	$[HNCO]^+$	

➤ **Composé 93 (P15)**

En ce qui concerne le photoproduit P15, les résultats du spectre de masse (Figure III.4.17) consignés dans le Tableau III.4.15 permettent de confirmer la structure chimique proposée. Ce photoproduit a un temps de rétention de 21,4 minutes et une masse moléculaire de 166 daltons. Son spectre de masse présente un pic moléculaire de 167 représentant $[M+1]^+$ et un autre à 57 représentant $[O=CN(CH_3)]^+$. Le fragment 149 attribué à $[M-OH]^+$ indique que l'hydroxylation est sûrement sur le cycle aromatique et confirme la proposition de la formule structurale du *3-(4-hydroxyphenyl)-1-méthylurée*. Le composé analogue du P15 a été mis en évidence comme produit de photodégradation du monolinuron^[72]. Différentes études en photocatalyse^[95], par photodégradation du MN par excitation des ions nitrates ont montré la formation de ce photoproduit^[14].

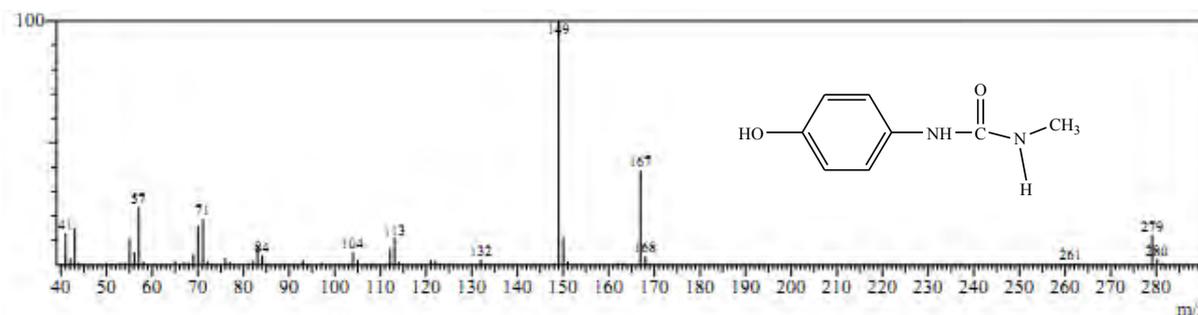
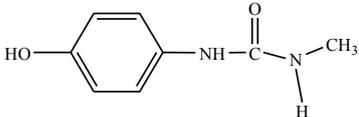


Figure III.4.17: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P15

Tableau III.4.15: Données spectrales du photoproduit P15

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
87(P15)	280 167 149 132 71 57 43	$[2(M - OH) - H_2O]^+$ $[M+1]^+$ $[M - OH]^+$ $[(M-1) - OH - CH_3 - H]^+$ $[NCON(CH_3)]^+$ $[O=CN(CH_3)]^+$ $[HNCO]^+$	

III.5 Etude analytique du MN en présence de l'acide peroxy nitreux

Le chromatogramme HPLC d'une solution du monuron et d'acide nitreux et de peroxyde d'hydrogène en milieu très acide (pH = 1,5), présente une forte ressemblance à celui de la solution irradiée en présence des nitrates. Presque les mêmes photoproduits d'oxydations et d'hydroxylations sont obtenus dans les deux cas. Le photoproduit P15 est le produit très largement majoritaire à l'obscurité.

La Figure III.5.1 représente le chromatogramme GC-MS d'une solution de MN (10^{-4} M) et $NaNO_2$ (10^{-3} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) à pH= 1,5 extraite à l'éther. Les spectres de masse pour chaque photoproduits identifiés à l'obscurité sont similaires aux spectres de masses observés au cours de l'irradiation du MN par excitation des nitrates et présentent les mêmes fragments.

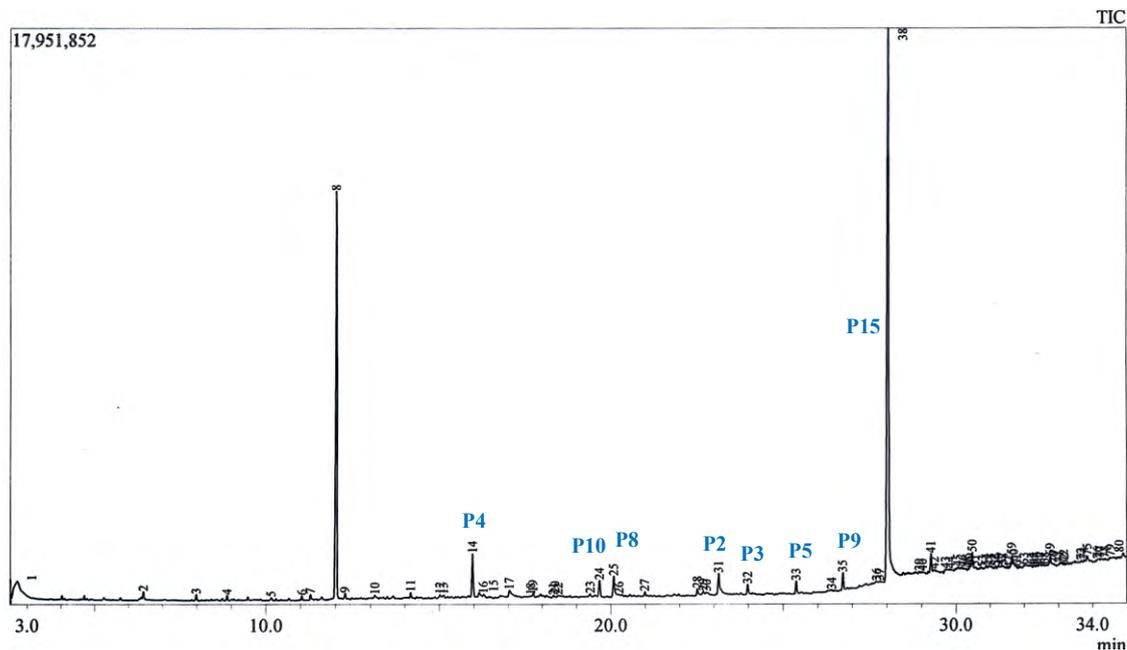


Figure III.5.1: Chromatogramme CG-SM d'une solution du MN (10^{-4} M) en présence de NaNO_2 (10^{-3} M) et H_2O_2 (10^{-3} M) à pH= 1,5.

III.6 Proposition d'un mécanisme de formation des différents photoproduits

Sur la base des résultats donnés dans le tableau III.6.1, nous avons proposé un mécanisme général de dégradation du MN (Figure III.6.1). Ce mécanisme est composé de quatre types de réactions oxydation, hydroxylation, déméthylation et nitration.

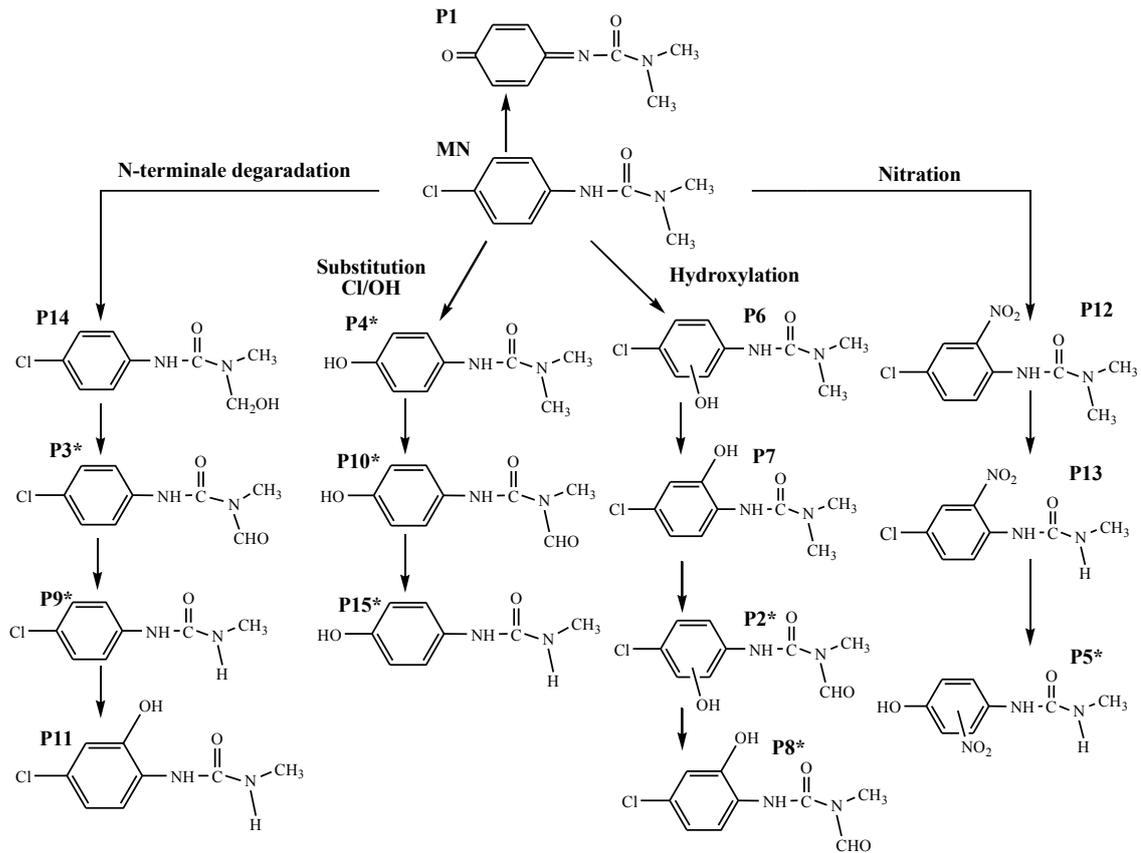


Figure III.6.1: Mécanisme proposé de la photodégradation du MN par excitation des ions nitrate

* Photoproduits du MN obtenu à l'obscurité en présence d' HNO_2 et H_2O_2

III.6.1 Hydroxylation du cycle aromatique

L'hydroxylation du cycle aromatique prend une place dans la photodégradation du monuron et conduit à la formation des composés P2, P6, P7, P8 et P11 par la réaction d'addition de radicaux $\cdot\text{OH}$, suivie d'une oxydation par l'oxygène moléculaire. La position *ortho* par rapport à la fonction urée est favorisée. Ce résultat est en accord avec le caractère électroattracteur du chlore et électrodonneur de la fonction urée. Ces derniers qui induisent ensemble une charge partielle négative plus élevée sur les sites en *ortho* de l'urée et donc une plus grande réactivité de ceux ci vis à vis des attaques électrophiles du radicale hydroxyle.

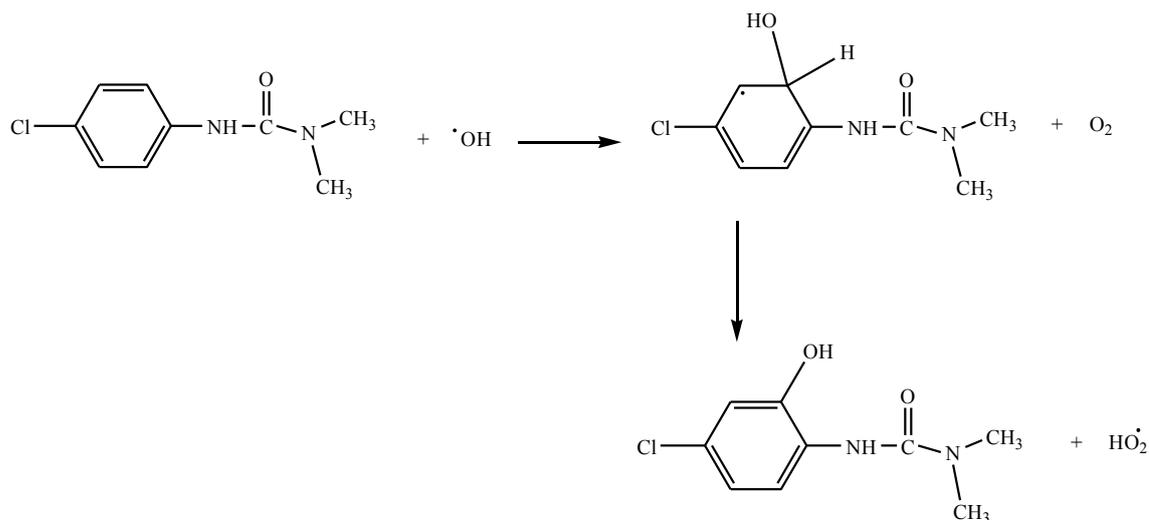


Figure III.6.2: Mécanisme de formation des produits d'hydroxylation du cycle aromatique

III.6.2 Produit de N-déméthylation

La N-déméthylation est la principale réaction qui se produit initialement sur la chaîne urée. Elle conduit à des composés N-déméthylés de type $-\text{NH}-\text{CH}_3$. Cette réaction a été déjà observée avec un certain nombre de composés de la famille des phénylurées. Il s'agit d'une interaction intramoléculaire qui conduit à la fixation de deux radicaux hydroxyles au détachement du formaldéhyde et d'une molécule d'eau.

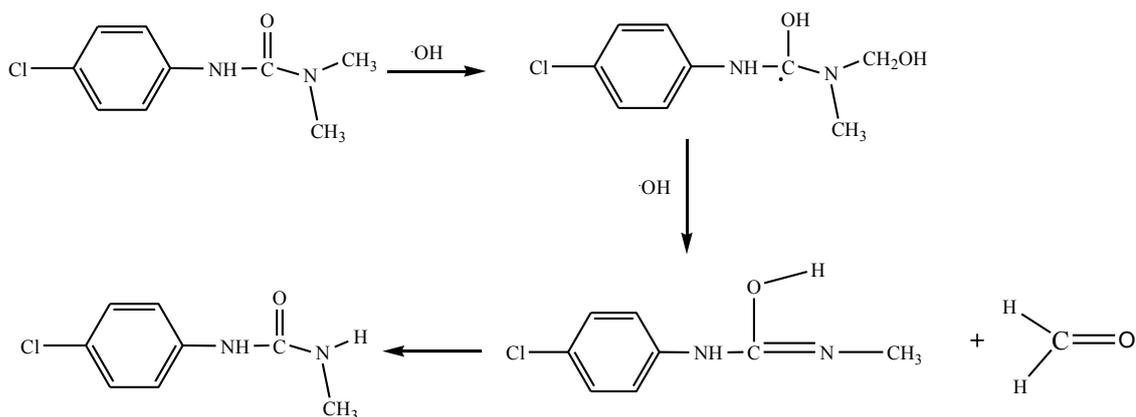


Figure III.6.3: Mécanisme de formation des produits de N-déméthylation du MN

III.6.3 Oxydation du N-méthyl en N-formyl

Le N-méthyl est susceptible de subir une oxydation donnant le produit formylé. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ photogénérés par excitation des NO_3^- réagissent avec un groupe méthyle de la chaîne aliphatique du MN par abstraction d'un atome d'hydrogène, conduisant à la formation du radical $\text{RNCH}_3\text{CH}_2\cdot$. En présence d'oxygène dissous, $\text{RNCH}_3\text{CH}_2\cdot$ réagit avec le dioxygène pour former le radical peroxy $\text{RNCH}_3\text{CH}_2\text{OO}\cdot$ qui donne en présence d'ion H^+ le photoproduit RNCH_3CHO avec la libération d'une molécule d'eau. Le radical $\text{RNCH}_3\text{CH}_2\cdot$ réagit avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ pour former le photoproduit $\text{RNCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

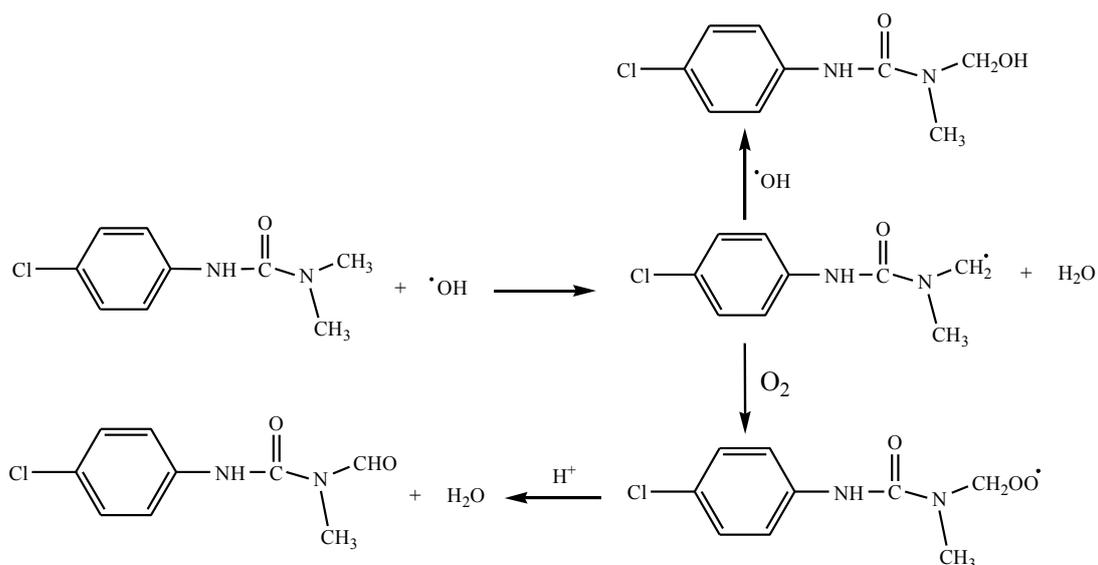


Figure III.6.4: Mécanisme de formation des photoproduits contenant les fonctions CHO et CH_2OH

III.4.4 Substitution d'un atome de chlore

La photodégradation du MN conduit également à une substitution du chlore présent dans la molécule par un OH. Ces photoproduits sont issus à la fois d'une déhalogénéation et d'une hydroxylation du cycle. Cette voie de dégradation a été décrite dans des études de photolyse de phénylurée mettant en jeu, ou non des radicaux $\cdot\text{OH}$ [79, 123]. Ce photoproduit est obtenu par photolyse directe selon le mécanisme décrit précédemment.

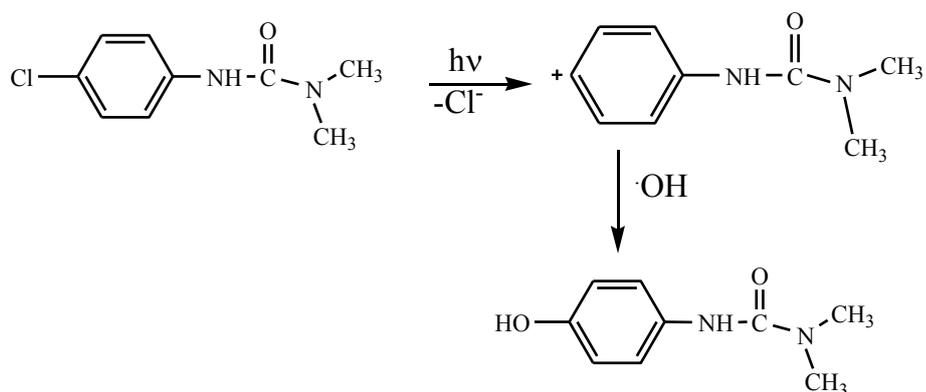


Figure III.6.5: Mécanisme de la substitution du Cl par OH

III.6.5 Nitration du cycle aromatique

La nitration du cycle aromatique pourrait être due à une oxydation du complexe dérivé phenolique...OH par NO_2^\cdot suivie d'élimination d'une molécule d'eau ce qui conduit à la formation des photoproduits P5, P12 et P13 respectivement selon la voie proposée dans la figure III.6.6, qui serait à rapprocher du mécanisme décrit par Vione et *al.*^[177]. Un aspect intéressant est l'effet du pH. Le fait que la nitration est favorisée à pH acide pourrait indiquer le rôle de l'acide nitreux formé et qui est dû à sa grande réactivité photochimique à l'obscurité.

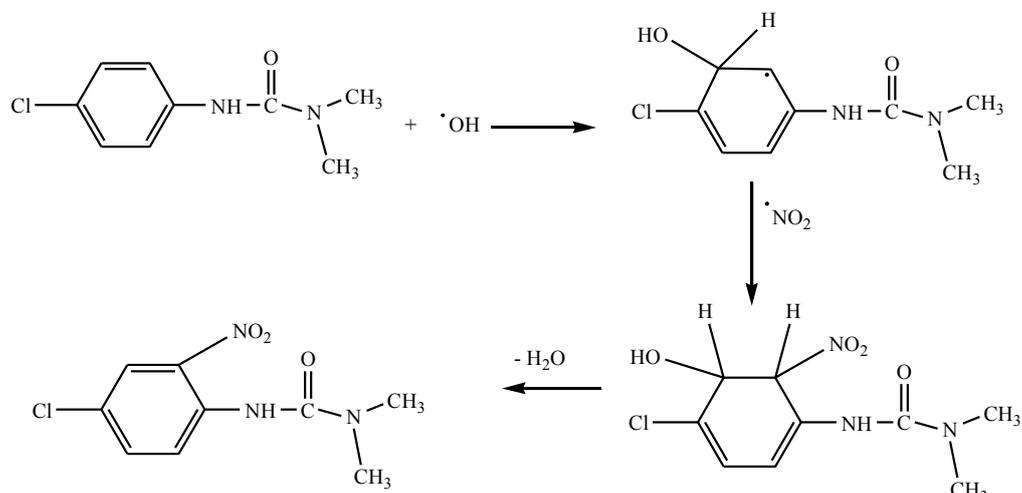


Figure III.6.6: Mécanisme de la nitration du MN

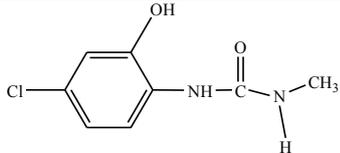
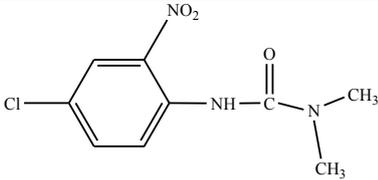
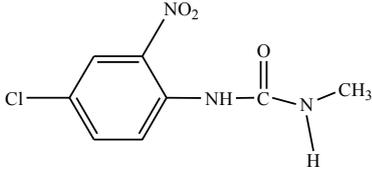
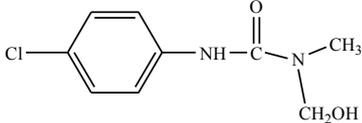
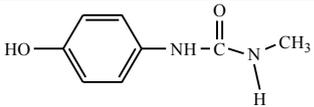
Conclusion

En se basant sur la chromatographie gaz couplée à la spectroscopie de masse, la plus part des produits intermédiaires formés lors de la dégradation photochimique du monuron en milieu acide en présence de l'acide peroxy-nitrique à l'obscurité et sous irradiation à 310 nm en présence des nitrates ont été identifiés, aussi on a proposé pour chaque intermédiaire un chemin mécanistique de sa transformation photochimique qui se produit par les réactions suivantes:

- ✓ oxydation
- ✓ nitration
- ✓ Substitution de H par OH sur le cycle benzénique
- ✓ N-déméthylation

Tableau III.6.1: Photoproduits obtenu par dégradation du monuron (10^{-4} M) et NO_3^- (10^{-3} M) irradiée à 310 nm pendant 32 heures

N	Poids mol.	m/z	tr (min)	Structure Proposée
P1	178	177, 161, 146, 105, 91, 77	11,0	
P2	228	226, 155, 141, 127/129, 113, 85	12,9	
P3	212	212, 197, 183, 169, 153/155, 127, 57	13,5	
P4	180	180, 165, 151, 137	14,1	
P5	225	223, 206, 177, 149, 135, 121, 91	14,6	
P6	214	214, 180, 149, 137, 111/113, 43	16,0	
P7	214	214, 181, 111/113, 97, 57	16,1	
P8	228	227, 199, 171, 143, 127/129, 74	16,2	
P9	184	183, 152, 168, 111/113, 71, 57	16,5	
P10	194	192, 177, 161, 135, 120, 91	17,2	

P11	200	199, 185, 141/143, 129, 74, 57, 43	18,1	
P12	243	241, 196, 168, 111/113, 71, 57	18,4	
P13	229	229, 199, 153/155, 127, 74, 46	19,3	
P14	214	214, 200, 185, 111/113, 71, 43	19,5	
P15	166	167, 149, 132, 57, 43	21,4	

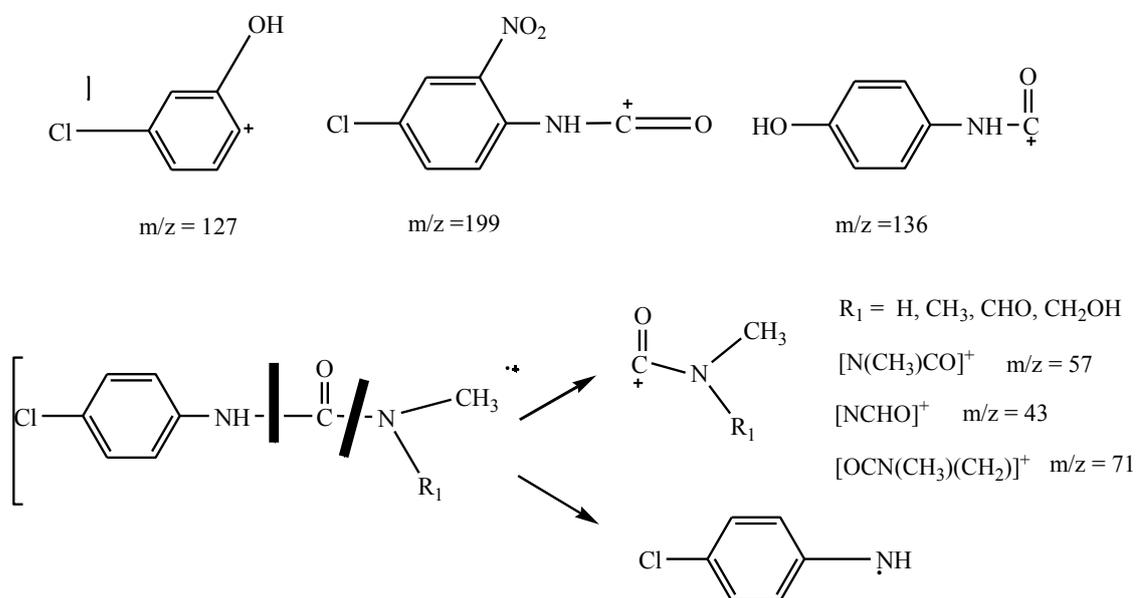


Figure III.6.7 : Les principaux fragments des sous-produits

CHAPITRE IV

*PHOTODÉGRADATION
DE L'ISOPROTURON*

IV.1 Photolyse de l'isoproturon en milieu aqueux

IV.1.1 Propriétés physiques de l'isoproturon

a) Solubilité

La solubilité de l'isoproturon dans l'eau a été évaluée à 65 mg.L^{-1} à 22°C [124].

b) Spectre UV-visible de l'isoproturon

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de l'isoproturon (10^{-4} M) présente deux bandes d'absorption, la bande principale située à 240 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $16200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et une bande secondaire à 280 nm avec $\epsilon = 1180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'absorption est négligeable au-delà de 305 nm .

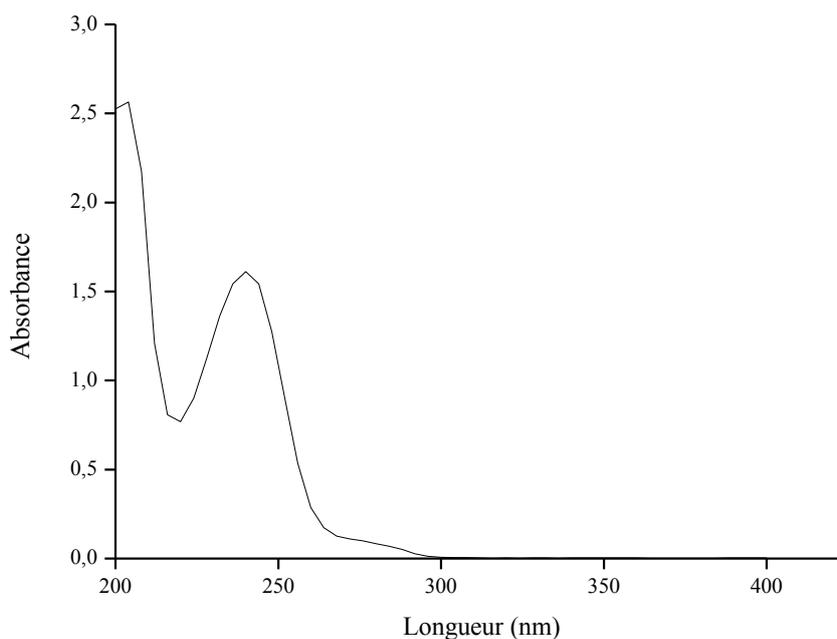
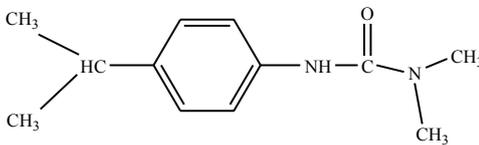


Figure IV.1.1: Spectre d'absorption UV-Visible de l'isoproturon (10^{-4} M) en solution aqueuse

c) Spectre de masse

Le spectre de masse de IP présente deux pics principaux 206 et 146 attribué à $[M]^+$ et $[M - 4(CH_3)]^+$ et un pic de base à 72 $[CON(CH_3)]^+$. Les fragments à m/z 191 et 161 sont obtenus par perte d'un groupement méthyl et $NH(CH_3)_2$.

Tableau IV.1.1: Données spectrales de IP

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
IP	206	$[M]^+$	
	191	$[M - CH_3]^+$	
	161	$[M - N(CH_3)_2 - H]^+$	
	146	$[M - 4(CH_3)]^+$	
	121	$[(M+H) - CON(CH_3)_2]^+$	
	91	$[C_6H_4NH]^+$	
	72	$[CON(CH_3)]^+$	
	45	$[HN(CH_3)_2]^+$	

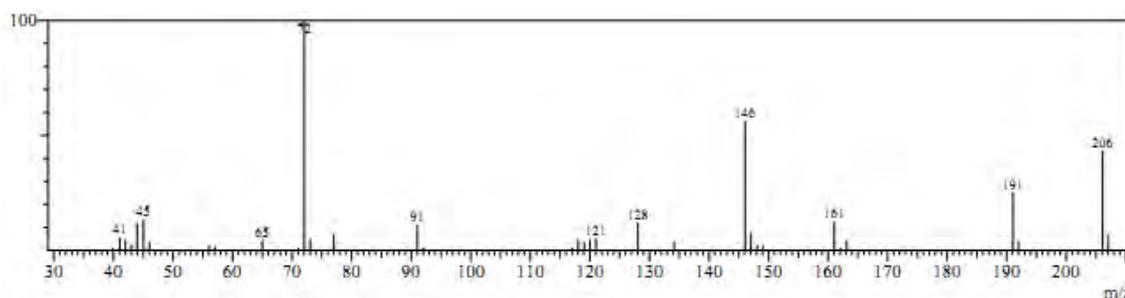


Figure IV.1.2: Spectre de masse de IP

IV.1.2 Photolyse de l'isoproturon

Nous allons étudier le devenir de IP lorsqu'il est soumis à une irradiation ultraviolette à 310 nm.

IV.1.2.1 Etude thermique

Le spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de IP seul à une concentration de 10^{-5} M (Figure IV.1.3) mise à obscurité pendant 3 jours montre qu'aucune dégradation n'a eu lieu, la concentration de la solution reste relativement constante donc les solutions de IP sont stables thermiquement : il n'y a pas de dégradation de IP en absence de lumière et à la température ordinaire.

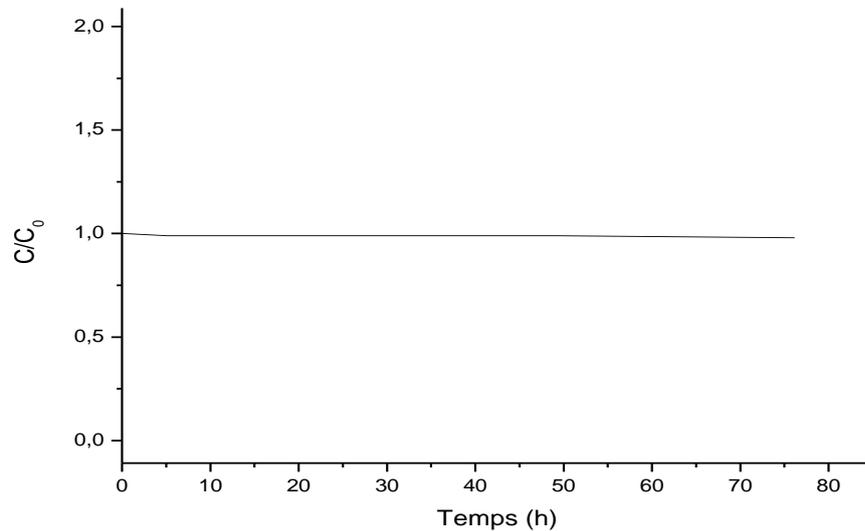


Figure IV.1.3 : Suivi de l'évolution d'une solution de IP (10^{-5} M) à l'obscurité

IV.1.2.2 Photolyse de l'isoproturon à 310 nm

Sur la figure IV.1.4, nous avons représenté le spectre d'absorption UV-visible d'une solution de IP (10^{-4} M) irradiée avec 6 lampes de 15 W émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde égale à 310 nm à différents temps d'irradiation. En effet, nous observons une diminution de la densité optique de la bande principale qui correspond aux transformations de IP, nous notons ainsi l'augmentation de la bande secondaire, ce qui indique une accumulation des photoproduits.

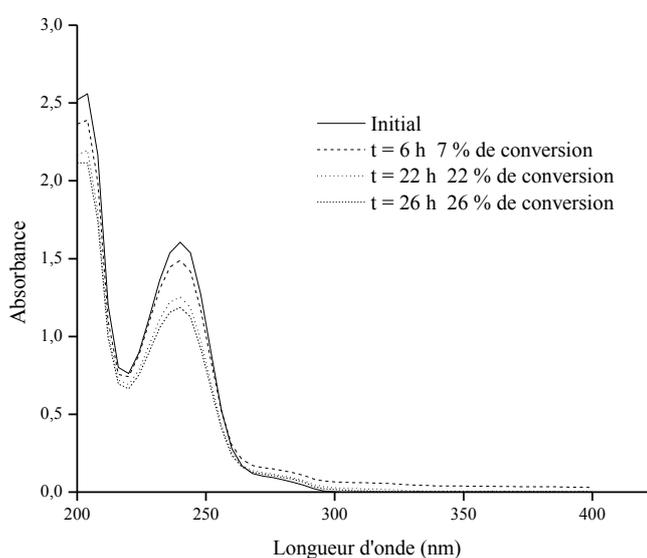


Figure IV.1.4: Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse aérée de IP (10^{-4} M) et irradiée à 310 nm pendant 26 h

✓ Etude cinétique

La figure IV.1.5 montre les cinétiques de photolyse de IP par HPLC comparée à celle de l'UV-visible, on observe une dégradation de 40% en 45 heures d'irradiation. La décroissance est d'allure exponentielle avec une cinétique apparente d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente de $0,01341 \text{ h}^{-1}$. Le temps de demi-vie expérimental est environ de 51,72 heures, donc la dégradation de IP par l'irradiation directe (UV seul)

nécessite une durée de plus de 100 heures. C'est une durée trop longue et pour obtenir de meilleurs résultats concernant sa photodégradation, on a envisagé d'utiliser les ions nitrate et les ions nitrite.

La diminution de la concentration de IP analysée par HPLC est importante comparée à celle observée pendant la dégradation de IP en utilisant la spectroscopie UV-Visible. Ce phénomène est dû essentiellement à la formation de photoproduits qui absorbent dans le même domaine de longueur d'onde de IP. Les mêmes résultats ont été obtenus lors de la photolyse du MN.

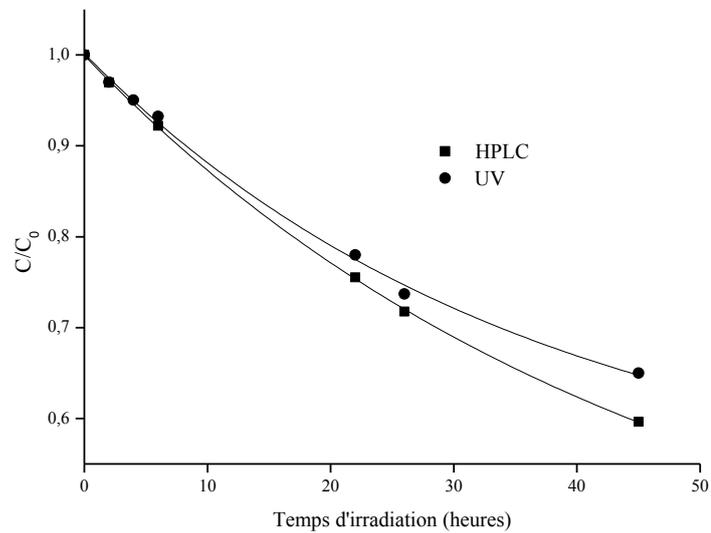


Figure IV.1.5: Cinétique de la photolyse directe d'une solution aqueuse aérée de IP (10^{-4} M) à 310 nm

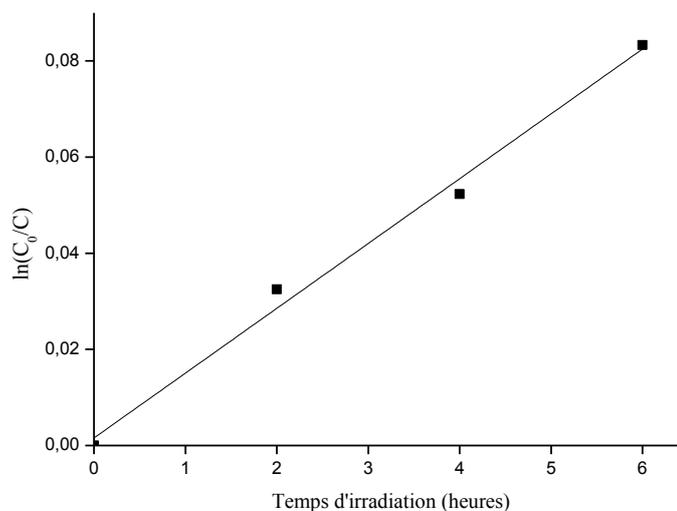


Figure IV.1.6: Détermination de l'ordre de la réaction de photolyse de IP

✓ Etude Analytique

Une solution de IP (10^{-4} M) a été irradiée à 310 nm pendant 42 h temps pour lequel nous avons obtenu plus de 40% de dégradation de l'herbicide. L'analyse par HPLC (Figure IV.1.7) et l'analyse GC-MS (Figure IV.1.8) fait apparaître un grand nombre de photoproduits. Les composés identifiés ont tous conservé la structure aromatique originale ; l'oxydation ait porté sur le groupement diméthylurée plutôt que sur le cycle benzénique. La photolyse directe de IP en milieu aqueux a été étudiée par plusieurs auteurs à 254 nm et en lumière polychromatique ^[130, 131, 132].

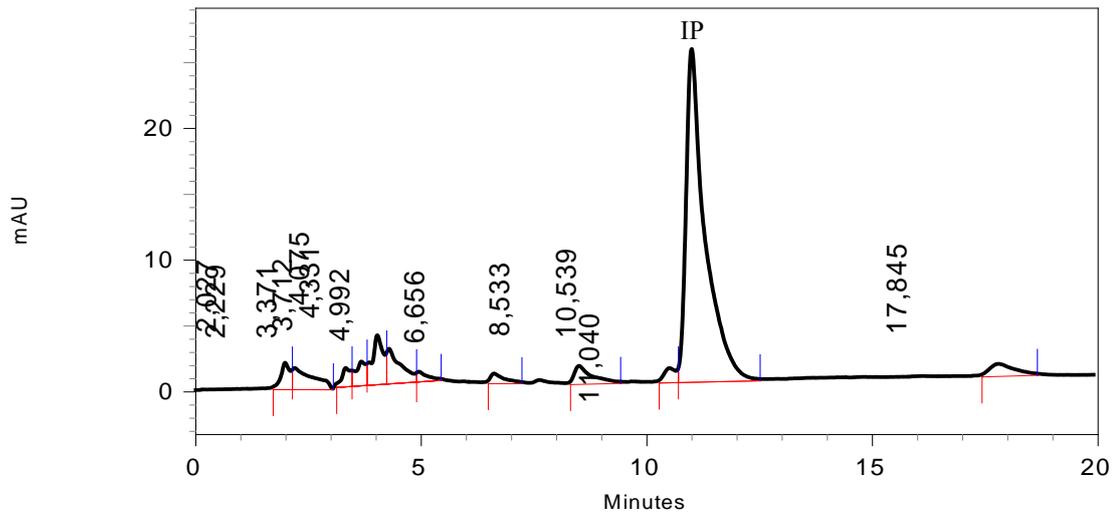


Figure IV.1.7: Chromatogramme d'une solution de IP (10^{-4} M) irradiée à 310 nm pendant 42 heures.

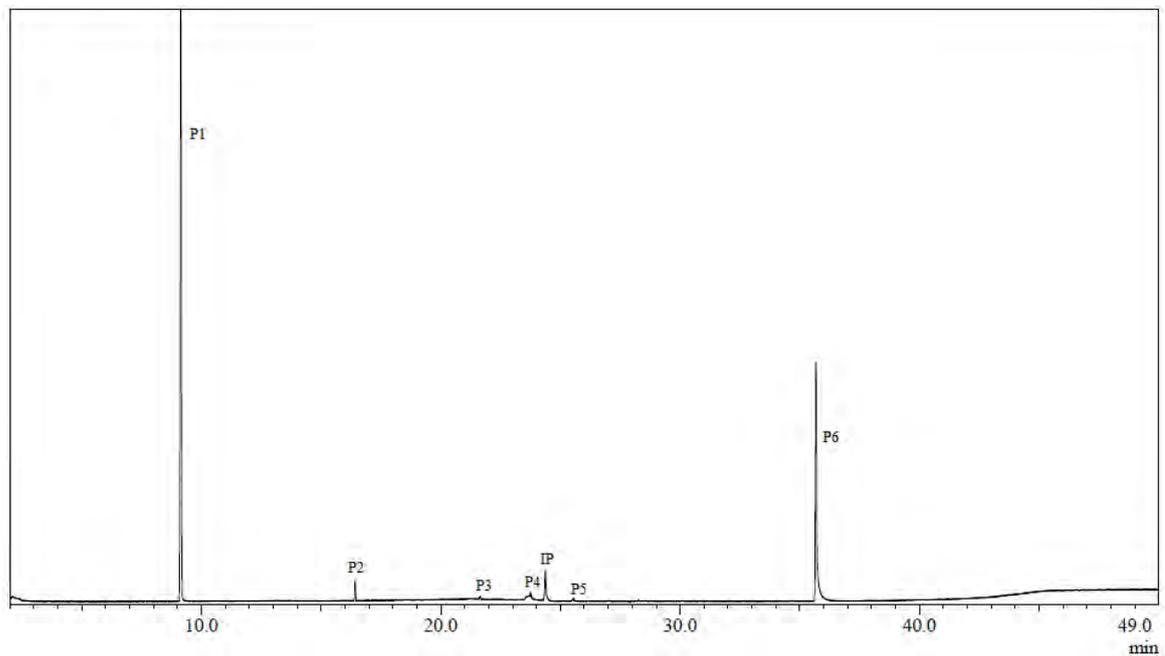


Figure IV.1.8: Chromatogramme GC-MS d'une solution de IP (10^{-4} M) (photolyse directe) irradiée à 310 nm pendant 42 heures

IV.1.3 Caractérisation des photoproduits

✓ Photoproduit P1 (tr = 9,1 min)

P1 apparaît clairement comme le photoproduit majoritaire, son spectre de masse indique que la masse moléculaire est de 161 datons. Les fragments 161, 146 et 128, attribués $[M]^+$, $[M-CH_3]^+$ et $[M-CH_3-H_2O]^+$ (tableau IV.1.2), nous ont permis de penser qu'il s'agit clairement du *4-isopropylphénylisocyanate*.

La détection de ce composé n'est pas surprenante car ces composés découlent de la pyrolyse des phénylurées dans le spectromètre. La présence des phénylisocyanates confirme néanmoins celle des phénylurées. Des composés analogues de P1 ont été le résultat de la réaction de la photodégradation du MN par le procédé photo-Fenton ^[97] et par le procédé photocatalytique en solution aqueuse ^[91].

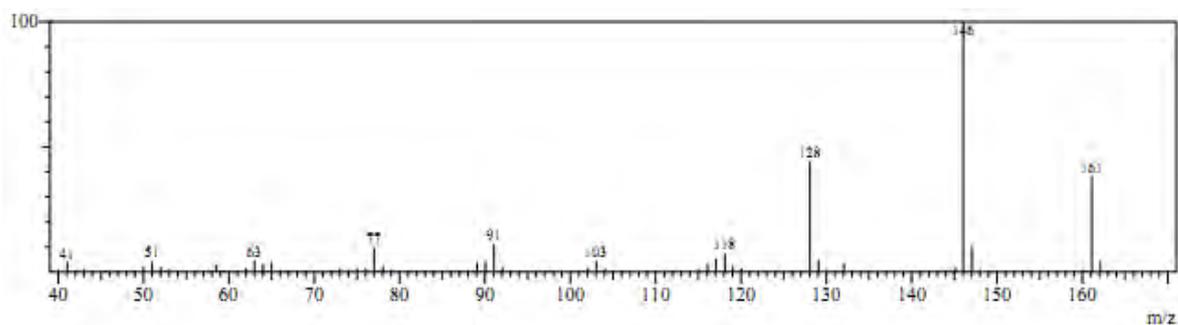
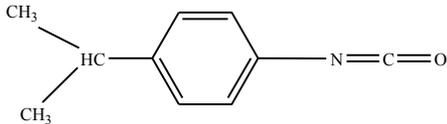


Figure IV.1.9: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P1

Tableau IV.1.2: Données spectrales du photoproduit P1

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
P1	161	$[M]^+$	
	146	$[M-CH_3]^+$	
	128	$[M-CH_3-H_2O]^+$	
	118	$[M-C_3H_7]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	77	$[C_6H_5]^+$	

✓ **Photoproduit P2 (tr = 16,4 min)**

A partir du spectre de masse on peut dire que le photoproduit apparaît à un temps de rétention de 16,4 minutes, son spectre de masse montre un pic de 220 représentatif de $[M]^+$ et un pic de base de 205 $[M - CH_3]^+$; comme indique le tableau IV.1.3, ce photoproduit est le *3-(4-isopropylphényl)-1-formyle,1-méthylurée*.

La formation de ce photoproduit avait été signalée lors de l'étude de la photolyse de IP par Dureja et al. [127].

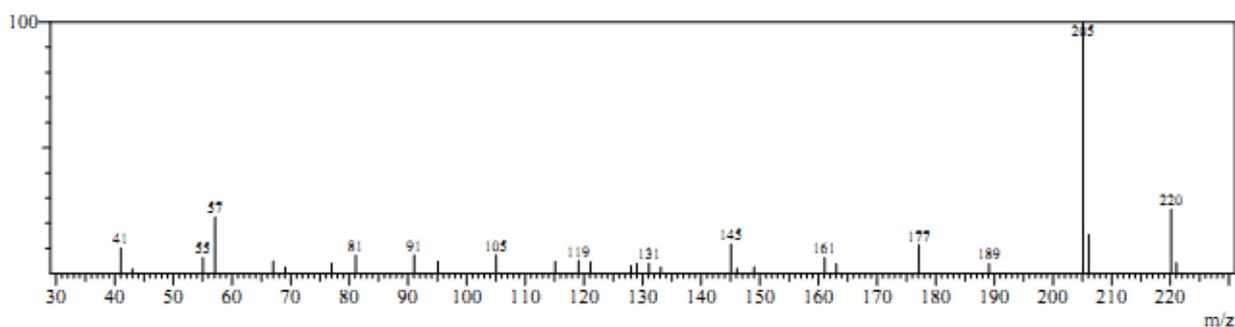


Figure IV.1.10: Spectre de masse du photoproduit P2

Tableau IV.1.3: Données spectrales du photoproduit P2

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure propose
P2	220	$[M]^+$	
	205	$[M - CH_3]^+$	
	189	$[(M-1) - COH-H]^+$	
	177	$[M - (C_3H_7)]^+$	
	161	$[M-N(CH_3)CHO-H]^+$	
	145	$[(M-1)N(CH_3)CHO-CH_3-H]^+$	
	131	$[(M-1)N(CH_3)CHO-CH_3-H-N]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	57	$[NCH_3CO]^+$	

✓ **Photoproduit P3 (tr = 21,6 min)**

Le spectre de masse du photoproduit P3, montre un pic de base à $m/z=219$ qui peut être attribué à l'ion quasi-moléculaire $[M-CH_3]^+$. Le pic moléculaire à $m/z=234$ observé dans le spectre de masse du photoproduit P3 est caractéristique de *3-(4-(1-oxopropan-2-yl)phényl)-1,1 formyl méthylurée*. Il s'agissait d'un photoproduit minoritaire.

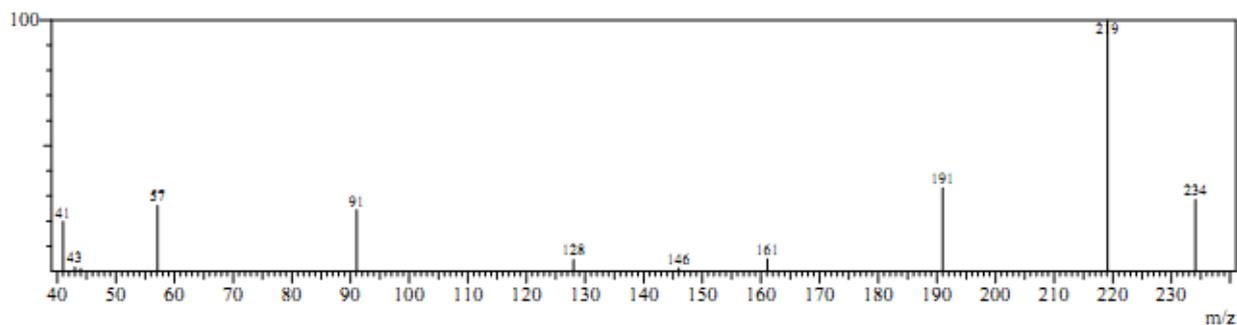
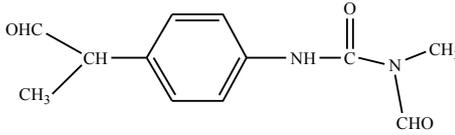


Figure IV.1.11: Spectre de masse du photoproduit P2 (tr = 24,4 min)

Tableau IV.1.4: Données spectrales du photoproduit P3

Pic	m/z	Attributions	Structure propose
P3	234	$[M]^+$	
	219	$[M-CH_3]^+$	
	191	$[M+H-CH_3-CHO]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	57	$[CH(CH_3)CHO]^+$	
	43	$[N(CH_3)CHO]^+$	

✓ **Photoproduit P4 (tr = 23,8 min)**

L'identification du photoproduit P4 a été effectuée en examinant son spectre de masse qui présente un ion moléculaire $[M-H]^+$ à $m/z=223$ et des ions fragments caractéristiques expliqués dans le tableau IV.1.5. Ce photoproduit de masse moléculaire de 222 et de temps de rétention de 23,8 minutes est le *3-(4-isopropylphényl)-1-hydroxyméthyl, 1-méthylurée*.

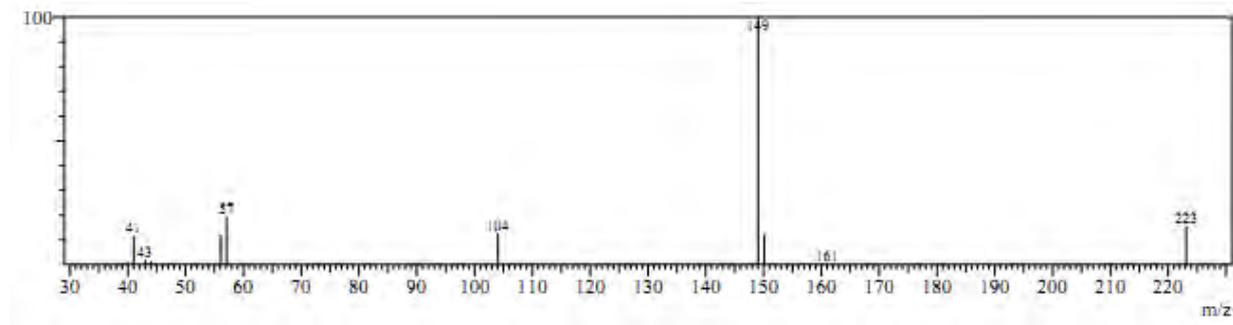
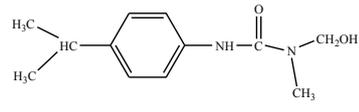


Figure IV.1.12: Spectre de masse du photoproduit P4 (tr=23,8 min)

Tableau IV.1.5: Données spectrales du photoproduit P4

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
P4	223 149 104 57	$[M-H]^+$ $[M - CH(CH_3)_2-CH_2OH]^+$ $[NH_2CON(CH_3)CH_2OH]^+$ $[NH(CO)N]^+$	

✓ **Photoproduit P5 (tr = 24,4 min)**

Le spectre de masse du sous-produit P5 montre, en plus de l'ion moléculaire $[M-H]^+$ à $m/z=149$, un ion fragment à $m/z = 57$ $[CON(CH_3)]^+$ et un autre à $m/z=41$ caractéristique de la structure proposée du *3-phényle-1-méthylurée*.

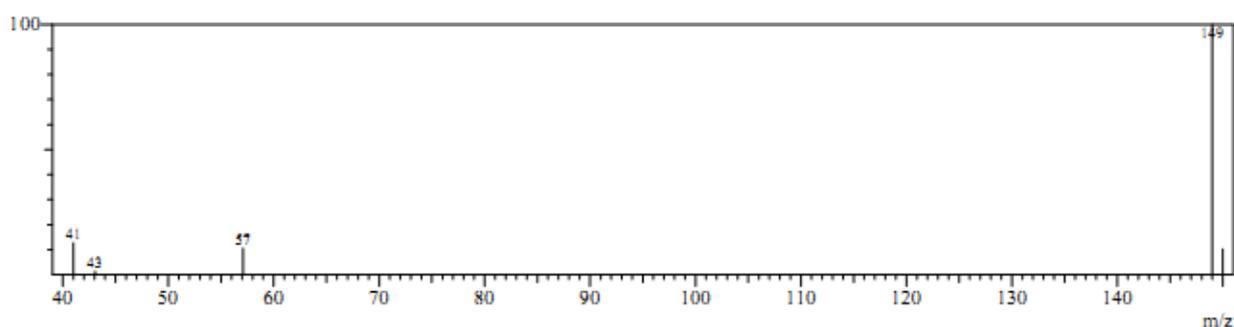
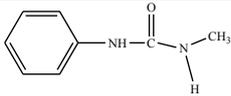


Figure IV.1.13: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P5

Tableau IV.1.6: Données spectrales du photoproduit P5

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure propose
P5	149	$[M-H]^+$	
	57	$[CON(CH_3)]^+$	
	41	$[CNCH_3]^+$	

✓ **Photoproduit P6**

D'après le spectre de masse on peut déduire que le photoproduit a une masse de 167. La valeur de $m/z=167$ permet de penser qu'il s'agit du *3-(4-hydroxyphenyl)-1-méthylurée* formé par déméthylation et substitution de groupement isopropyl par un OH. Il est à noter que ce type de photoproduit possède le même spectre du photoproduit (P15) obtenu lors de la photodégradation du MN par excitation des ions nitrate en solution aqueuse (notre travail actuel).

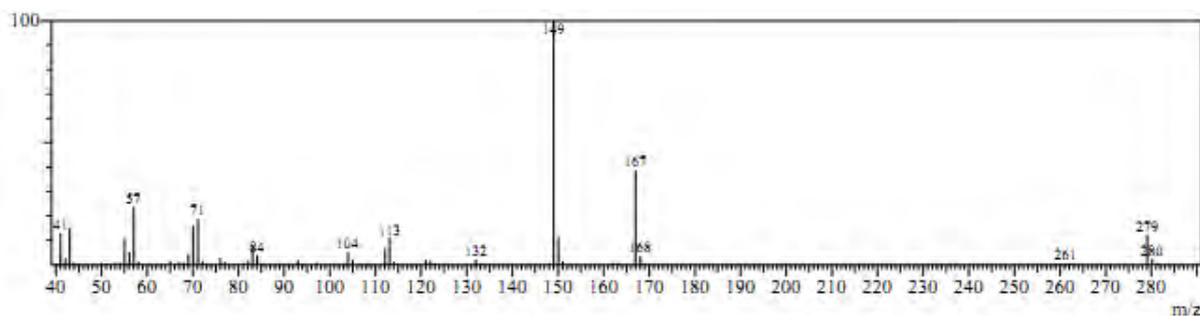
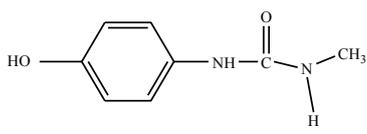


Figure IV.1.14: Spectre de masse et structure moléculaire du photoproduit P6

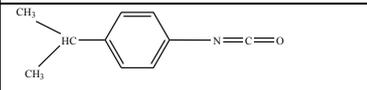
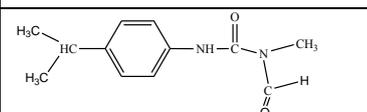
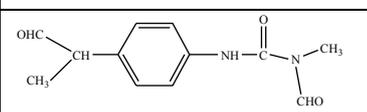
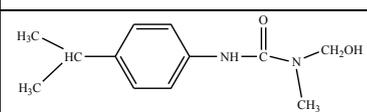
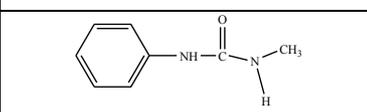
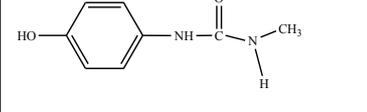
Tableau IV.1.7: Données spectrales du photoproduit P6

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure propose
P6	167	$[M]^+$	
	149	$[M-H_2O]^+$	
	71	$[NCONCH_3]^+$	
	57	$[CONCH_3]^+$	
	43	$[HNCO]^+$	

Les structures de la phototransformation sont formées par diverse voie :

- ✓ Oxydation du groupement N-terminale et du groupement isopropyl
- ✓ Déisopropylation et la substitution du groupement isopropyl par un OH
- ✓ La suppression de diméthylamine

Tableau IV.1.8: Donnée spectrale des sous-produits de la photolyse de IP à 310 nm

NO.	Structure chimique	Nom	M (Da)	tr (min)	Valeurs m/z
P1*		4-isopropylphényl isocyanate	161	9,1	161, 146, 128, 91
P2*		3-(4-isopropylphényl)-1-formyle, 1-méthylurée	220	16,4	220, 205, 145, 57
P3		3-(4-(1-oxopropan-2-yl)phényl)-1,1formyl méthylurée	234	21,6	234, 219, 191, 91
P4		3-(4-isopropylphényl)-1-hydroxyméthyl, 1-méthylurée	222	23,8	223, 149, 104, 57
P5		3-phényl-1-méthylurée	150	25,6	149, 57, 41
P6*		3-(4-hydroxyphényl)-1-méthylurée	166	35,7	167, 149, 113, 71

* Photoproduit apparaît majoritairement

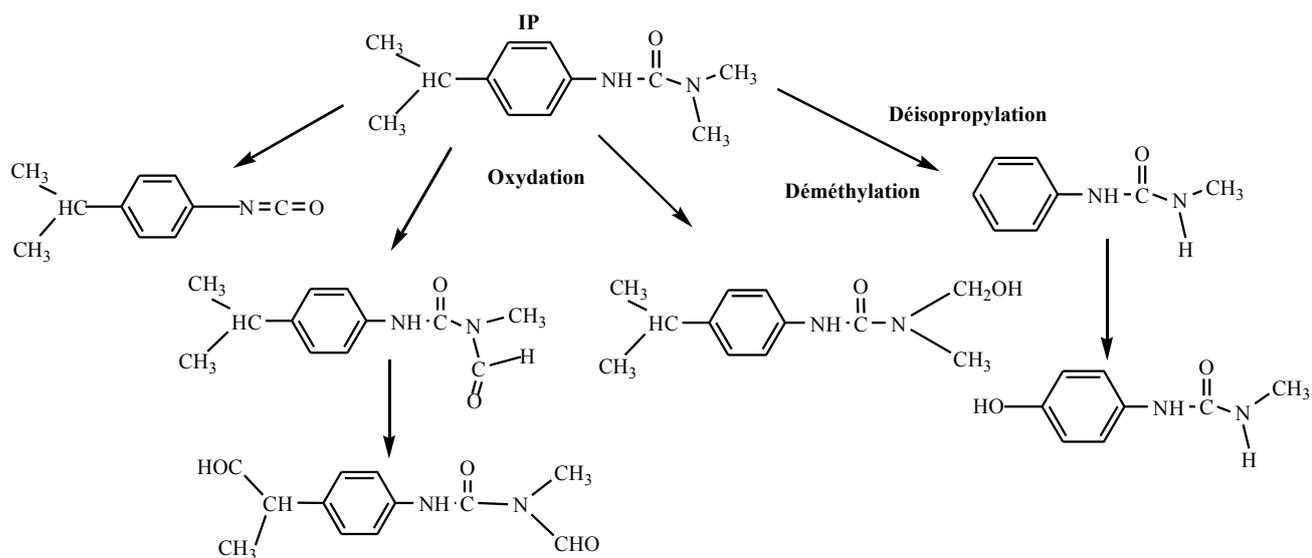
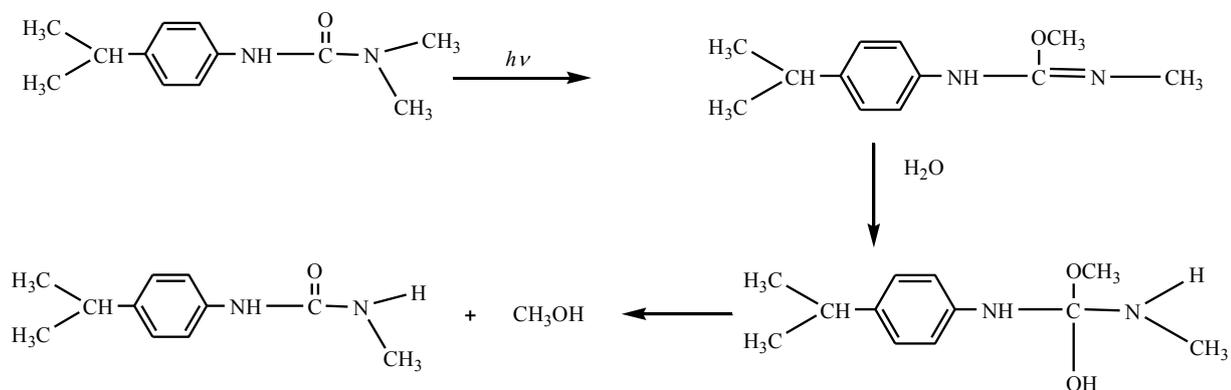


Schéma 2 : Mécanisme de la photolyse de IP à 310 nm

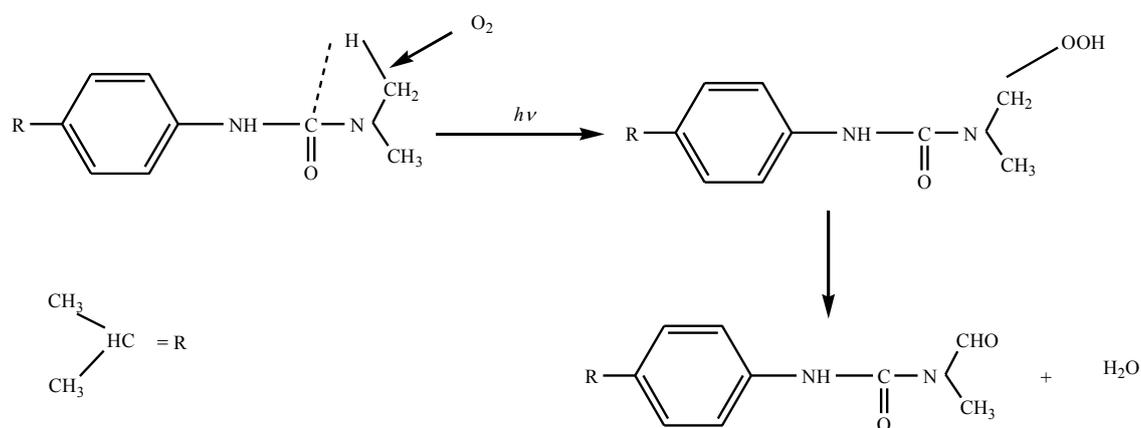
1. Formation des photoproduits de N-déméthylation

Les photoproduits de la N-déméthylation résultent d'une attaque par une molécule d'eau sur la chaîne aliphatique de la molécule de IP, un mécanisme a été proposé par Jirkovský *et al.* [158]



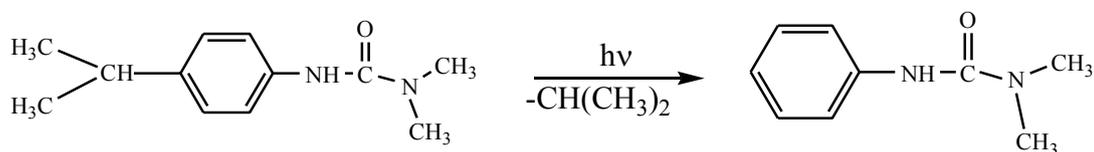
2. Oxydation du groupement méthyle

Le N-méthyl est susceptible de subir une oxydation donnant le produit formylé. Les réactions d'oxydation des phénylurée se produisent principalement en milieu oxygéné [158]. La transformation de IP en produit formyle passe probablement par la fixation d'une molécule d'oxygène sur la forme énolique du composé suivie de la libération d'une molécule d'eau.



3. Formation de composé de réduction

Le composé d'hydroxylation (substitution de l'isopropyl par OH) et le composé d'isopropylation (substitution de l'isopropyl par H), met en jeu la formation, puis l'hydrolyse, d'un carbène analogue à celui observé avec le MN (Chapitre III).



IV.2 Phototransformation de l'isoproturon par excitation des ions nitrate

Nous avons vu au chapitre III que les ions nitrates ainsi que les ions nitrites peuvent induire la photodégradation du MN. Nous avons étudié la photodégradation de IP en présence des ions nitrats et nitrite en solution aqueuse. Une solution de l'isoproturon (10^{-4} M) et des nitrates (10^{-3} M) a été irradiée à 310 nm pendant plusieurs heures en milieu non tamponné et aéré. Les variations de la concentration de IP en fonction du temps d'irradiation sont traduites sur la figure IV.2.1. La disparition de IP se fait suivant une cinétique apparente de premier ordre, environ 40% de IP est pratiquement transformé au bout de 18 heures d'irradiation. Par ailleurs, Le temps de demi-vie est de 23,1 heures ($k' = 0,03 \text{ h}^{-1}$).

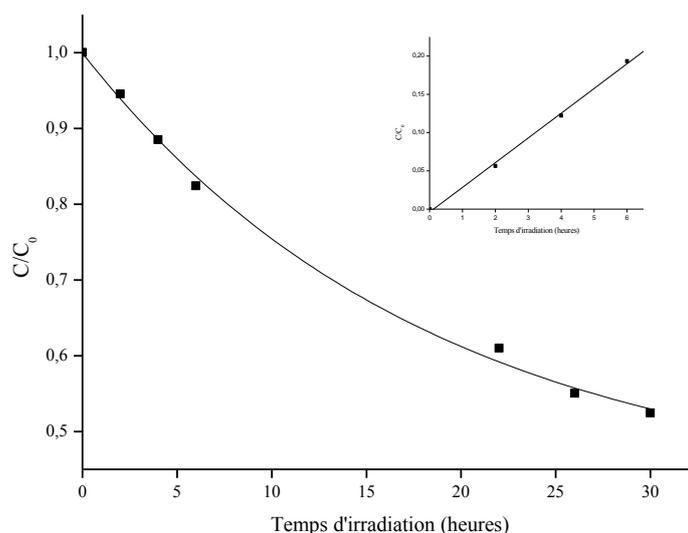


Figure IV.2.1 : Cinétique de photodégradation de IP (10^{-4} M) en présence des nitrates (10^{-3} M)

Insertion : détermination de l'ordre de la réaction

IV.3 Phototransformation de l'isoproturon par excitation des ions nitrite

Afin de vérifier la possibilité d'une photodégradation de IP par l'irradiation à 365 nm, une solution aérée de IP (10^{-4} M) contenant des ions nitrite (10^{-3} M) a été irradiée à 365 nm. Les résultats obtenus par HPLC sont donnés sur la figure IV.3.1. Nous observons une dégradation de IP, suivant une cinétique de premier ordre. Dans ces conditions expérimentales, la durée de demi-vie est évaluée à 9,9 heures ($k_{app} = 0,07 \text{ h}^{-1}$).

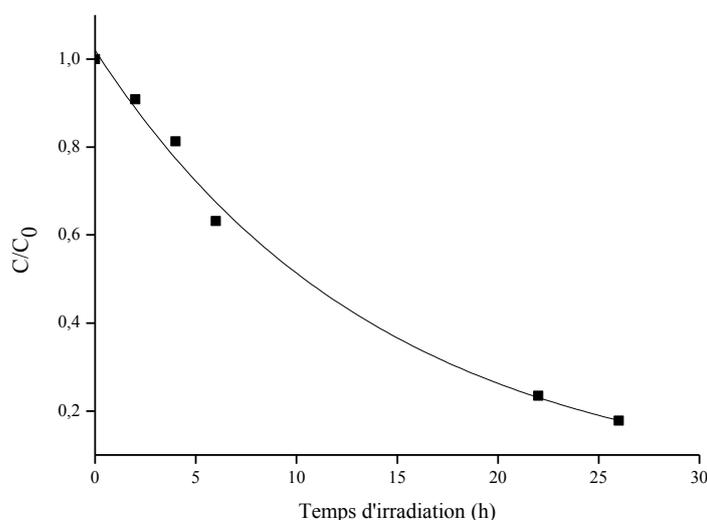


Figure IV.3.1: Evolution de la concentration de IP (10^{-4} M) en présence de 10^{-3} M ions nitrite par irradiation à 365 nm en solution aqueuse aérée

IV.4 Cinétique de disparition de IP en présence de l'acide peroxy nitreux

Nous avons mené une étude thermique d'un mélange contenant IP (10^{-4} M) et les ions nitrite (10^{-3} M) en présence de peroxyde d'hydrogène (10^{-3} M) et en absence de rayonnement UV à des valeurs différentes de pH ajusté avec du HClO_4 . L'évolution thermique d'une solution de IP apportée à l'obscurité a été suivie par HPLC.

Les résultats présentés à la figure IV.4.1 montrent que IP est stable durant les 120 minutes en présence de H_2O_2 à l'obscurité, ce qui prouve qu'à l'obscurité aucune transformation ne se produit en absence de NaNO_2 . En revanche, la baisse de concentration du substrat est significative en présence de NaNO_2 . En effet, 30% de IP

est dégradé en présence de H_2O_2 et NaNO_2 à $\text{pH}=4,3$. Il apparaît clairement que la vitesse de disparition de IP augmente lorsque le pH diminue. A $\text{pH} = 1,1$, 80% de IP a disparu en 25 minutes (figure IV.4.2).

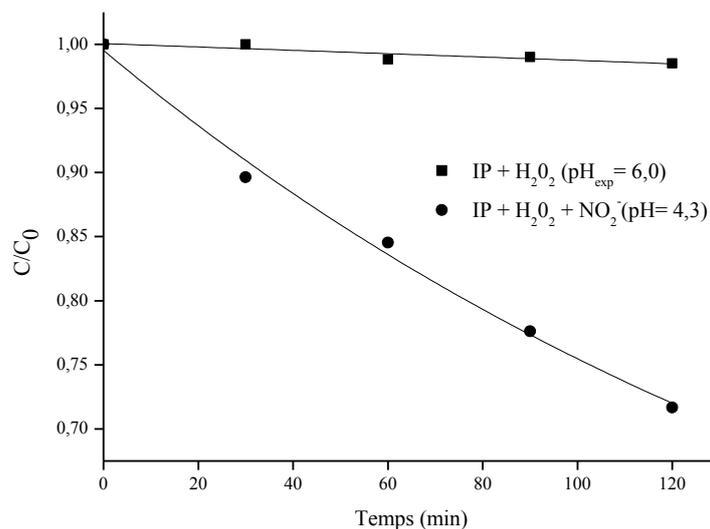


Figure IV.4.1: Cinétique de disparition de IP (10^{-4} M) en présence de H_2O_2 (10^{-3} M) et NaNO_2 (10^{-3} M) à l'obscurité

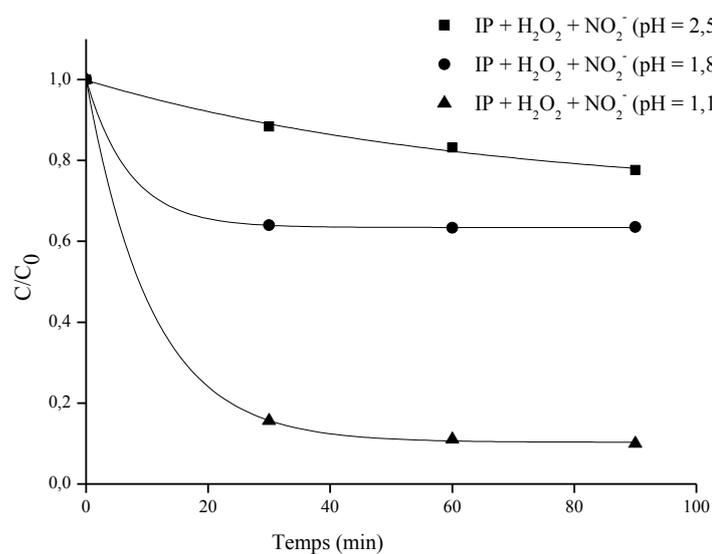


Figure IV.4.2: Cinétique de la phototransformation de IP en présence de H_2O_2 et NO_2^- à des pH différents

IV.5 Etude analytique et mécanisme réactionnel

Plus de dix-huit photoproduits ont été détectés lors de la photodégradation de IP en présence des nitrates. L'identification a été effectuée par l'interprétation des spectres de masse et a été vérifiée par l'utilisation de la bibliothèque NIST de l'appareil GC-MS pour les composés 6, 7 et 22. Les composés 5, 16, 11, 17 et 22 ont été vérifiés avec ceux de la littérature [146, 138, 143].

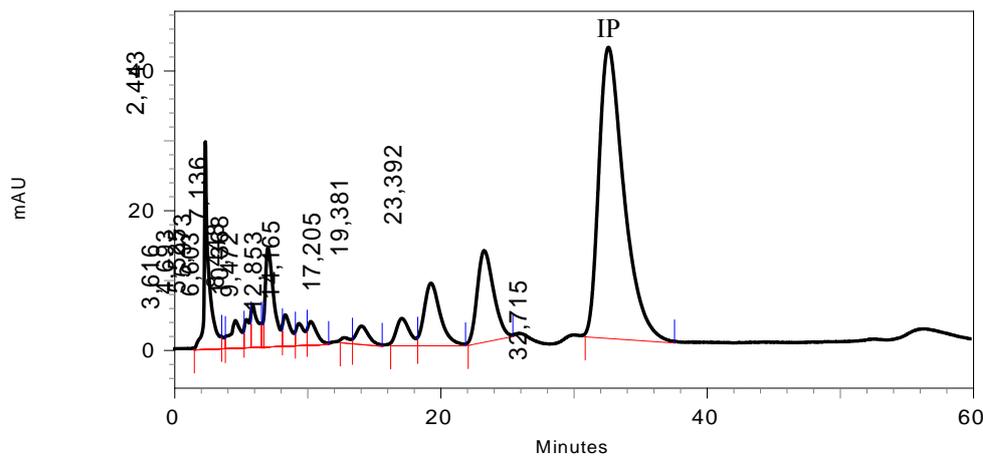


Figure IV.5.1: Chromatogramme d'une solution concentrée de IP et ions nitrate irradiée à 310 nm pendant 42 heures $\lambda_{\text{détectéon}} = 240 \text{ nm}$

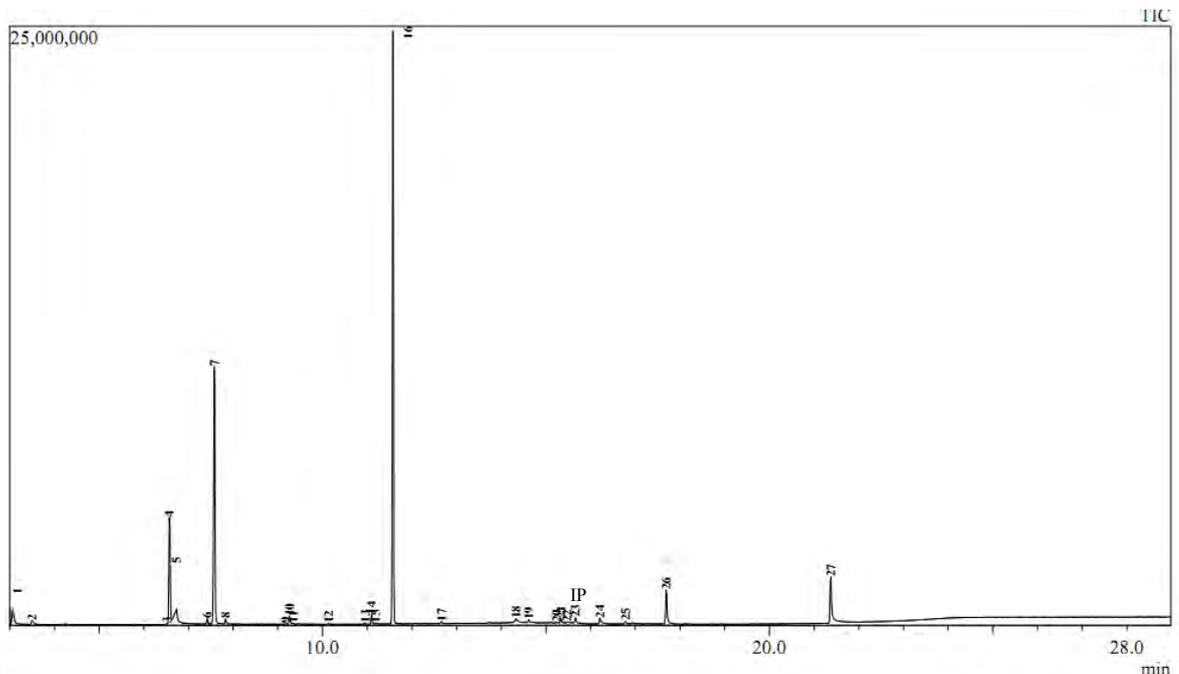


Figure IV.5.2: Chromatogramme GC-MS d'une solution de IP (10^{-4} M) et ions nitrate (10^{-3} M) irradiée pendant 42 heures à 310 nm

➤ **Photoproduit 4**

Ce composé de temps de rétention 6,6 minutes et de masse molaire de 149 daltons présente un pic intense à $m/z = 105$ qui peut être attribué à l'ion $[\text{CHOC}_6\text{H}_4]^+$ et d'après les données spectrales dans le tableau IV.5.1, il s'agit du *N*-(4-formylphényl)formamide.

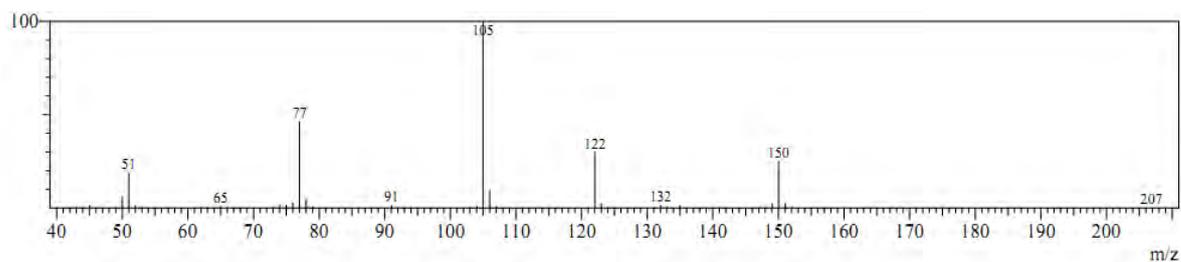


Figure IV.5.3: Spectre de masse du photoproduit 4

Tableau IV.5.1: Données spectrales du photoproduit 4

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
4	150	$[\text{M}+\text{H}]^+$	
	132	$[\text{M}-\text{OH}]^+$	
	122	$[\text{M}-\text{CHO}+2\text{H}]^+$	
	105	$[\text{CHOC}_6\text{H}_4]^+$	
	77	$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$	

➤ **Photoproduit 5**

Le photoproduit 5 a un temps de rétention de 6,7 minutes et de masse molaire 121 daltons. Ce photoproduit a un fragment de $m/z = 105$ attribué à l'ion $[\text{CHOC}_6\text{H}_4]^+$. La structure est probablement celle du *4-aminobenzaldehyde*. Ce composé a été observé lors de la phototransformation de IP par ozonation [146].

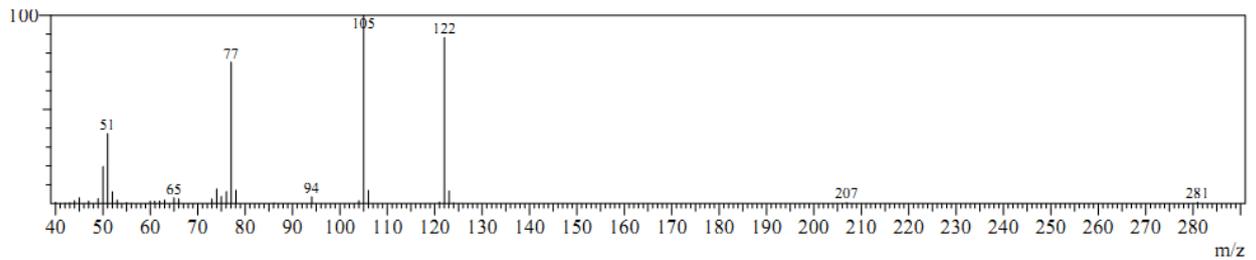


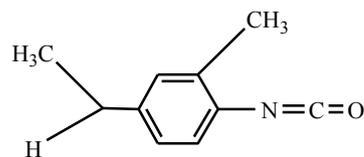
Figure IV.5.4: Spectre de masse du photoproduit 5

Tableau IV.5.3: Données spectrales du photoproduit 5

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
5	122 105 77	$[\text{M}+\text{H}]^+$ $[\text{CHOC}_6\text{H}_4]^+$ $[\text{C}_6\text{H}_5]$	

➤ **Photoproduit 6**

Le photoproduit 6 possède le même spectre de masse que celui du photoproduit 7, de masse molaire 161 daltons on a pensé à un isomère du photoproduit 7 au nom chimique *2-méthylphényl 4,1 éthyle isocyanate* et de structure suivante :



➤ **Photoproduit 7**

Le composé **7** est de masse molaire 161 daltons et de temps de rétention de 7,6 minutes. Ce photoproduit a été obtenu par perte du groupement diméthylamine de la molécule de IP ; la structure proposée est celle du **4-isopropylphénylisocyanate**. Ce photoproduit est similaire avec le photoproduit obtenu en photolyse de IP (4-isopropylphénylisocyanate) à 310 nm.

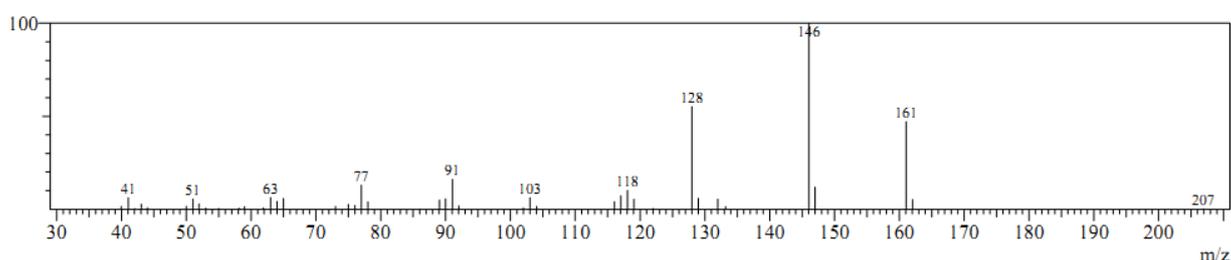


Figure IV.5.5: Spectre de masse du photoproduit 7

Tableau IV.5.4: Données spectrales du photoproduit 7

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
7	161	$[M]^+$	
	146	$[M-CH_3]^+$	
	128	$[M-CH_3-H_2O]^+$	
	118	$[M-C_3H_7]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	77	$[C_6H_5]^+$	

➤ **Photoproduit 8**

Ce photoproduit a un temps de rétention de 7,8 minutes et de masse molaire 145 daltons. La perte du groupement diméthylamine et l'oxydation du groupement isopropyle fait apparaître le photoproduit **8** qui correspond au *4-vinylphénylisocyanate*. Ce photoproduit apparaît comme produit majoritaire en photolyse directe de IP à 310 nm.

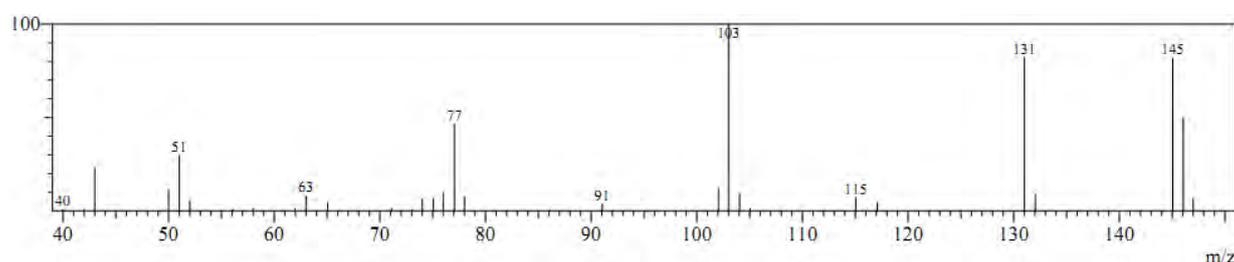


Figure IV.5.6: Spectre de masse du photoproduit **8**

Tableau IV.5.4: Données spectrales du photoproduit **8**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
8	145	$[M]^+$	
	131	$[M-CH_2]^+$	
	103	$[M-NCO]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	77	$[C_6H_5]^+$	

➤ **Photoproduit 9**

Le composé **9** possède un ion moléculaire à $m/z = 180$; les fragments à $m/z = 107$ et 91 correspondent à la perte du N, N-diméthylformamide et un OH respectivement. Cet intermédiaire a un temps de rétention de 9,2 minutes, sa structure est de *3-(4-hydroxyphényl)-1,1-diméthylurée*.

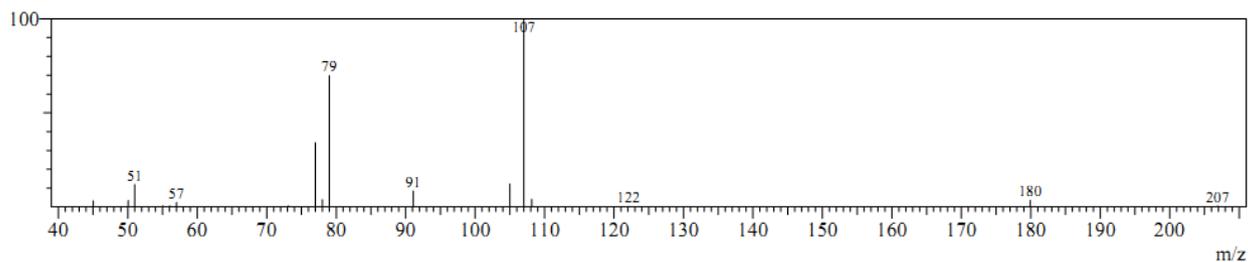


Figure IV.5.7: Spectre de masse du photoproduit 9

Tableau IV.5.5: Données spectrales du photoproduit 9

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
9	180	$[M]^{-}$	
	107	$[M-HCON(CH_3)_2]$	
	91	$[C_6H_5N]$	
	79	$[C_6H_7]^+$	

➤ **Photoproduit 10**

Le photoproduit **10** a un temps de rétention de 9,3 minutes et de masse molaire de 147 daltons. Son spectre de masse de ce composé est semblable à celui du photoproduit **8**. La structure proposée est *N*-(4-vinylphenyl)formamide.

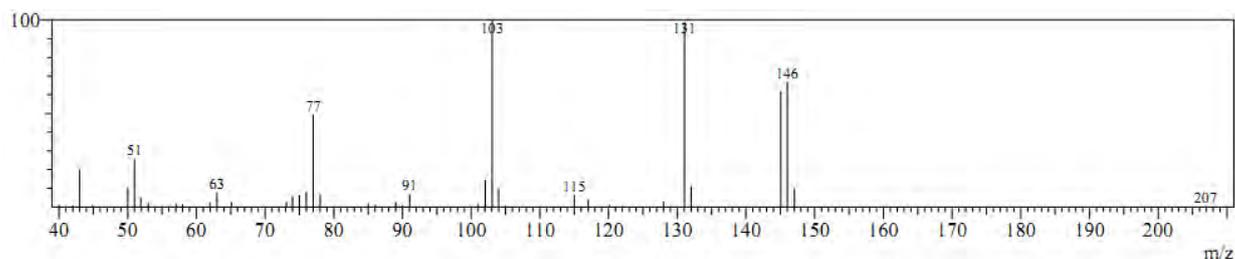


Figure IV.5.8: Spectre de masse du photoproduit 10

Tableau IV.5.6: Données spectrales du photoproduit 10

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
10	146	$[M-H]^+$	
	131	$[M-CH_2-2H]^+$	
	103	$[M-NHCOH]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	

➤ **Photoproduit 11**

Le spectre de masse de photoproduit **11** montre un pic à $m/z=207$ qui correspond à l'ion $[M-H]^+$ et un pic de base à $m/z=121$. Obtenu par élimination de $NHCON(CH_3)_2$ de la molécule. Sa structure proposée est *3-(4-(1-hydroxyéthylphényl)-1,1diméthylurée*.

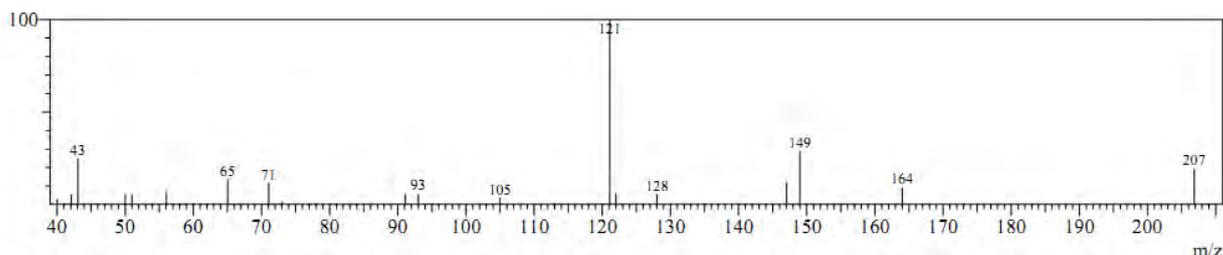


Figure IV.5.9: Spectre de masse du photoproduit **11**

Tableau IV.5.7: Données spectrales du photoproduit **11**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
11	207	$[M-H]^+$	
	164	$[M-N(CH_3)_2]^+$	
	149	$[M-N(CH_3)_2-CH_3]^+$	
	121	$[M-NHCON(CH_3)_2]$	
	105	$[M-NHCON(CH_3)_2-OH+H]^+$	

➤ **Photoproduit 13**

L'identification du composé **13** a été effectuée en examinant son spectre de masse qui présente un pic de base à $m/z=177$ attribué à $[M-CHO]^+$ et un autre pic moléculaire à $m/z = 205$. Ce photoproduit de temps de rétention de 11,0 minutes est obtenu par déshydrogénation et oxydation d'un groupement méthyle avec oxydation du groupement isopropyle. Ce composé est le *1-formyl-3-(4-formylphényl)-1-méthylurée*.

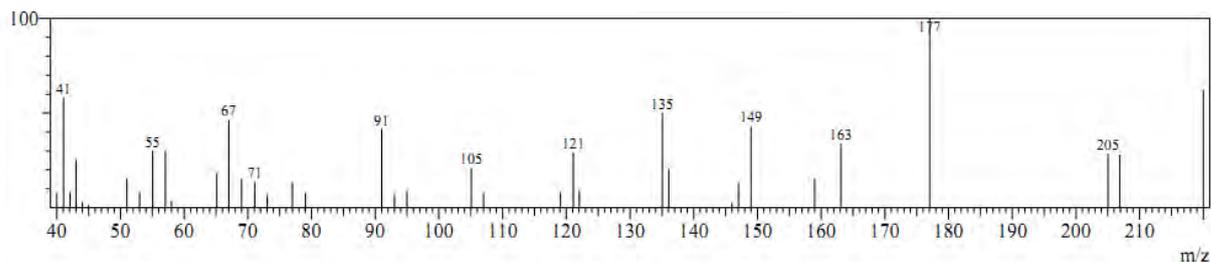


Figure IV.5.10: Spectre de masse du photoproduit 13

Tableau IV.5.8: Données spectrales du photoproduit 13

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
13	205	$[M-H]^+$	
	177	$[M-CHO]^+$	
	163	$[M-CHO-CH_3+H]^+$	
	149	$[M-N(CH_3)CHO+H]^+$	
	121	$[CHO(C_6H_4)]^+$	
	105	$[CHO(C_6H_4)N]^+$	
	71	$[CONCHO]^+$	

➤ Photoproduit 14

Ce photoproduit est obtenu par attaque des radicaux $\cdot OH$ sur le cycle aromatique et l'élimination d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle suivit d'addition d'un OH. Cet intermédiaire de temps de rétention de 11,1 minutes et de masse molaire de 236 daltons est le *3-(2-hydroxy-4-(1-méthyléthényl) phényl)-1-hydroxyméthyle, 1-méthyluré*.

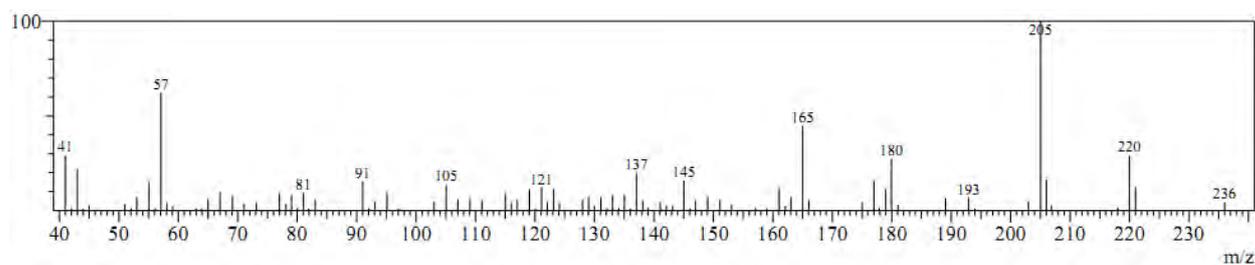
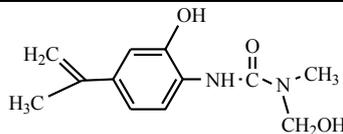


Figure IV.5.11: Spectre de masse du photoproduit 14

Tableau IV.5.9: Données spectrales du photoproduit **14**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
14	236	$[M]^+$	
	221	$[M-CH_3]^+$	
	205	$[M-CH_3-OH+H]^+$	
	180	$[M+2H-OH-C(CH_2)(CH_3)]^+$	
	165	$[C_6H_5NHCONCH_2OH]^+$	
	57	$[CONCH_3]^+$	
	41	$[C(CH_2)(CH_3)]^+$	

➤ **Photoproduit 16**

Ce photoproduit a un temps de rétention de 11,6 minutes et de masse molaire 220 dalton. Il est obtenu par déhydrogénation du groupement méthyle puis par oxydation, il est caractérisé par un pic de base à $m/z = 205$ obtenu par perte d'un atome d'hydrogène de la molécule de IP. Il apparaît comme photoproduit majoritaire en présence des nitrates, observé aussi majoritairement en photolyse directe. Les données spectrales de ce photoproduit, nous laissent penser au *3-(4-isopropylphényl)-1,1 formyl méthyluré.*

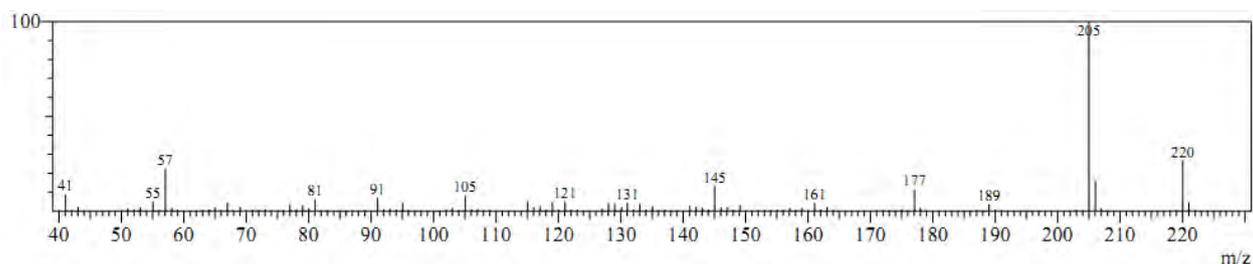
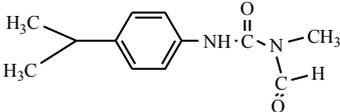


Figure IV.5.12: Spectre de masse du photoproduit **16**

Tableau IV.5.10: Données spectrales du photoproduit **16**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
16	220	$[M]^+$	
	205	$[M-CH_3]^+$	
	189	$[M-CHO-2H]^+$	
	177	$[M-(C_3H_7)]^+$	
	161	$[M-N(CH_3)CHO-H]^+$	
	145	$[M-N(CH_3)CHO-CH_3-2H]^+$	
	131	$[M-N(CH_3)CHO-CH_3-2H-N]^+$	
	105	$[C_6H_5CHCH_3]^+$	
	57	$[NCH_3CO]^+$	

➤ **Photoproduit 18**

Le composé **18** comporte un ion moléculaire à $m/z=234$ et un ion fragment à $m/z=162$. Le fragment à $m/z=191$ indique l'ion $[M+H-CH_3-CHO]^+$. Ce photoproduit de temps de rétention de 14,3 minutes et de masse molaire de 234 daltons est obtenu par oxydation successive du groupement CH_3 et isopropyl. Ce photoproduit est le *3-(4-(1-oxopropan-2-yl)phényl)-1,1 formyl méthylurée*.

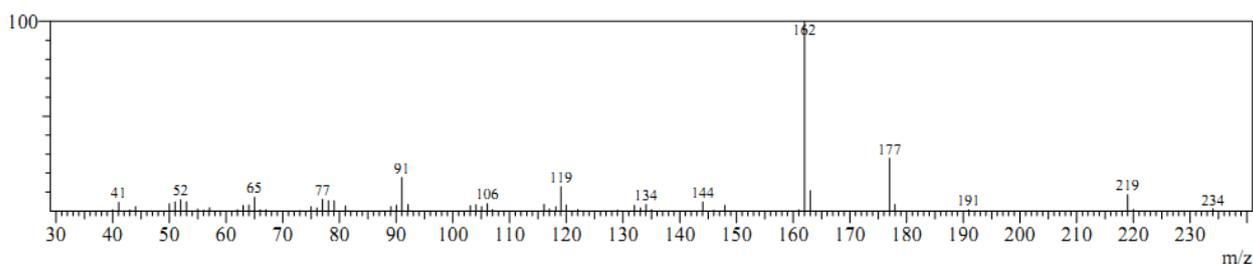
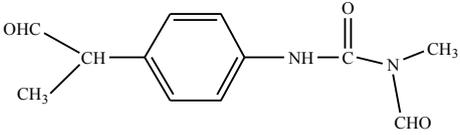


Figure IV.5.13: Spectre de masse du photoproduit **18**

Tableau IV.5.11: Données spectrales du photoproduit **18**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
18	234	$[M]^+$	
	219	$[M-CH_3]^+$	
	191	$[M+H-CH_3-CHO]^+$	
	134	$[M-NHCON(CH_3)_2]^+$	
	177	$[M-CH(CH_3)(CHO)]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	

➤ **Photoproduit 19**

Le photoproduit **19** a un temps de rétention de 14,6 minutes et de masse molaire de 178 daltons. Il est obtenu par perte des deux groupements méthyle de la molécule de IP, les fragments à $m/z=119$ et $m/z=59$ caractérisent l'ion $[C_3H_7-C_6H_4]^+$ et l'ion $[NHCONH_2]^+$ respectivement. Ce photoproduit est le *1-(4-isopropylphenyl)urée*.

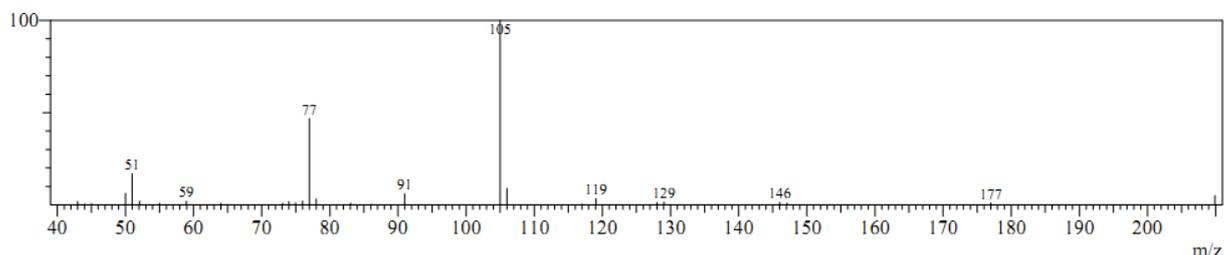
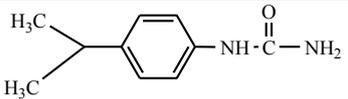


Figure IV.5.14: Spectre de masse du photoproduit **19**

Tableau IV.5.12: Données spectrales du photoproduit **19**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
19	177	$[M-H]^+$	
	119	$[C_3H_7-C_6H_4]^+$	
	105	$[M-2CH_3-CONH]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	59	$[NHCONH_2]^+$	
	43	$[C_3H_7]^+$	
	58	$[NCONH_2]^+$	

➤ **Photoproduit 21**

Ce photoproduit est obtenu par photolyse directe de IP à 310 nm et en présence des nitrates par comparaison des spectres de masse. Ce composé est *3-(4-isopropylphényl)-1,1 hydroxyméthyl méthylurée*.

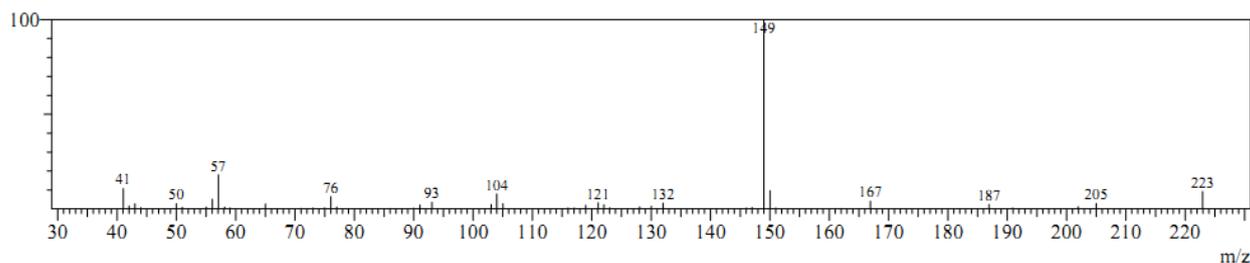


Figure IV.5.3: Spectre de masse du photoproduit 21

Tableau IV.5.14: Données spectrales du photoproduit 21

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
21	223	$[M+H]^+$	
	205	$[M-OH]^+$	
	149	$[M-C_3H_7-CH_2OH+H]^+$	
	132	$[C_3H_7C_6H_4N-H]^+$	
	104	$[NH_2CON(CH_3)CH_2OH]^+$	
	57	$[NH(CO)N]^+$	

➤ **Photoproduit 22**

En ce qui concerne le composé 22 de temps de rétention de 15,5 minutes et de masse molaire de 192 daltons, les résultats du spectre montrent un fragment à $m/z=192$ correspond à l'ion $[M]^+$ et un pic de base à $m/z=120$ correspond à l'ion $[C_3H_7C_6H_5]^+$. Ce composé est le *1-(4-isopropylphényl)-3-méthylurée*.

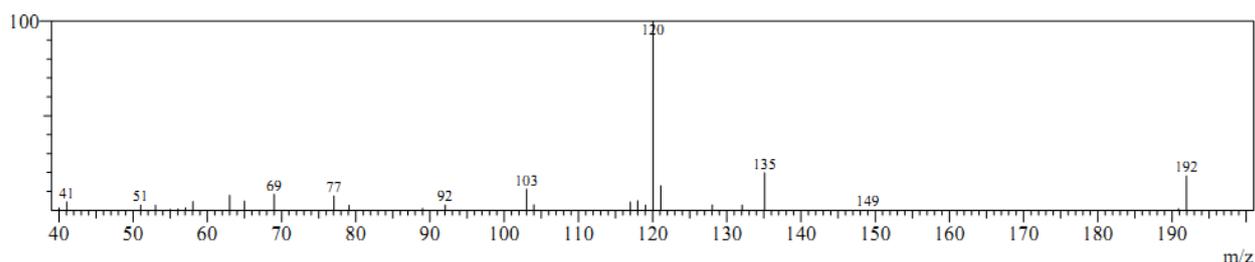


Figure IV.5.3: Spectre de masse du photoproduit 22

Tableau IV.5.15: Données spectrales du photoproduit 22

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
22	192	$[M]^+$	
	135	$[M+H-CONH(CH_3)]^+$	
	120	$[C_3H_7C_6H_5]^+$	
	103	$[C_3H_7C_6H_5-CH_3-2H]^+$	
	92	$[C_6H_5NH]^+$	

➤ **Photoproduit 25**

Les informations sur la structure du photoproduit sont obtenues à partir du spectre de masse qui montre les fragments de $m/z=236$, 221 et 192 , correspondent aux ions $[M-H]^+$, $[M-H-CH_3]^+$ et $[M+H-NO_2]^+$ respectivement, indique que la nitration est sur le cycle aromatique. Ce photoproduit est le *1-(4-isopropylnitrophényl)-3-méthyluré*.

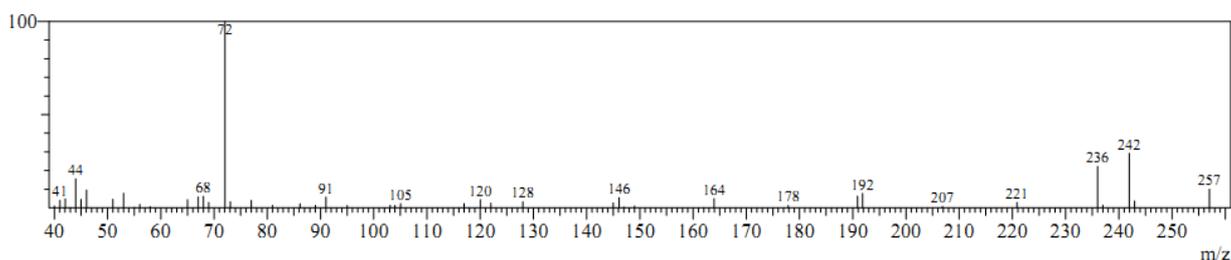
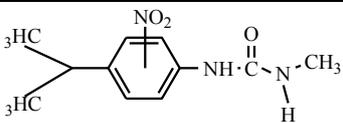


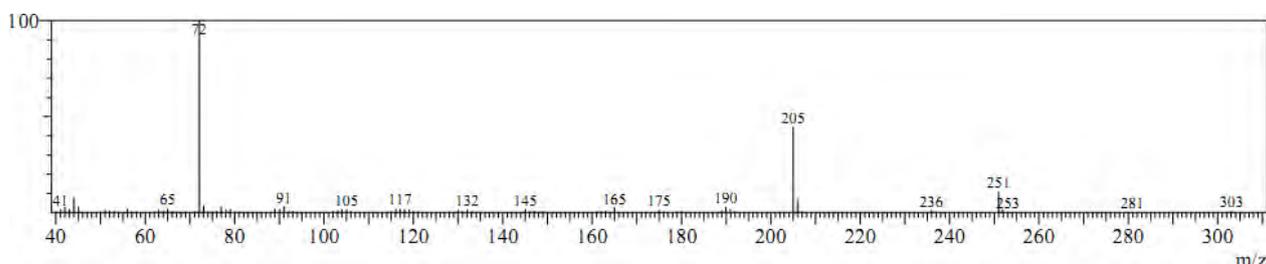
Figure IV.5.19: Spectre de masse du photoproduit 25

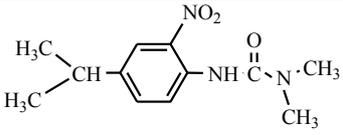
Tableau IV.5.17: Données spectrales du photoproduit **25**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
25	236	$[M-H]^+$	
	221	$[M-H-CH_3]^+$	
	192	$[M+H-NO_2]^+$	
	164	$[M-NHCONH(CH_3)]^+$	
	91	$[C_6H_5N]^+$	
	72	$[NCONH(CH_3)]^+$	
	46	$[NO_2]$	

➤ **Photoproduit 26**

Les informations sur la structure du photoproduit **26** sont obtenues à partir du spectre de masse. Le fragment à $m/z=251$ attribué à l'ion $[(IP-H)+46]^+$, le fragment 205 désigne l'ion $[IP-H]^+$. La structure proposée est *3-(4-isopropyl-2-nitrophényl)-1, 1-diméthylurée*.


Figure IV.5.18: Spectre de masse du photoproduit **26**
Tableau IV.5.17: Données spectrales du photoproduit **26**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
26	251	$[M]^+$	
	205	$[M-NO_2]^+$	
	190	$[M-NO_2-CH_3]^+$	
	175	$[M-NO_2-2CH_3]^+$	
	72	$[CON(CH_3)_2]^+$	

➤ **Photoproduit 27**

Le photoproduit **27** a été obtenu en photolyse directe de IP et également lors de la photodégradation du MN en présence des nitrates. L'identification du photoproduit **27** a été effectuée en examinant son spectre de masse et d'après les données expliqués dans le tableau IV.5.19. La structure considérée est celle du *1-(4-hydroxyphényl-3-) méthylurée*.

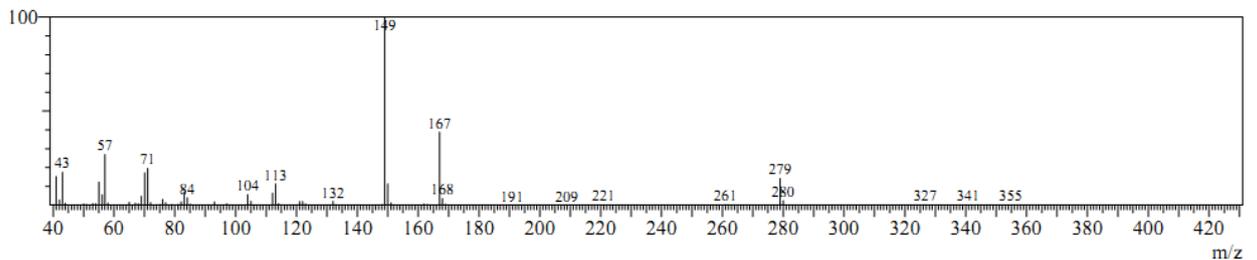


Figure IV.5.21: Spectre de masse du photoproduit **27**

Tableau IV.5.19 : Données spectrales du photoproduit **27**

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure proposée
27	280	$[2(M-OH)-H_2O]^+$	
	167	$[M]^+$	
	149	$[M-H_2O]^+$	
	71	$[NCONCH_3]^+$	
	57	$[CONCH_3]^+$	
	43	$[HNCO]^+$	

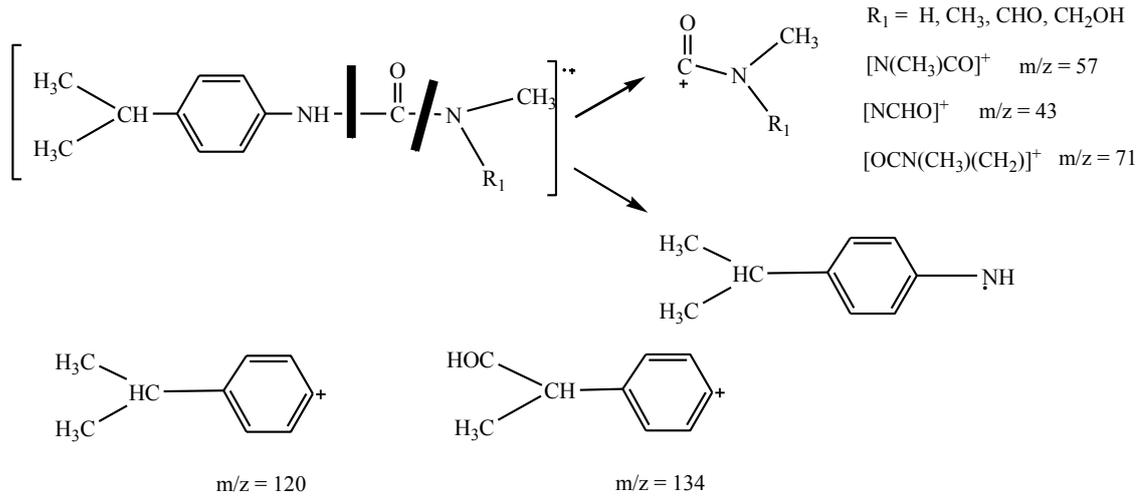


Figure IV.5.22: Principaux fragments des sous-produits de la photodégradation de IP

Sur la base des résultats des données spectrales vue précédemment, nous avons proposé un mécanisme générale de photodégradation de IP (Figure IV.5.23). Ce mécanisme est composé de plusieurs étapes d'hydroxylation, oxydation, N-déméthylation et de nitration. Quelques photoproduits ont été observés lors de la photolyse directe de IP en solution aqueuse.

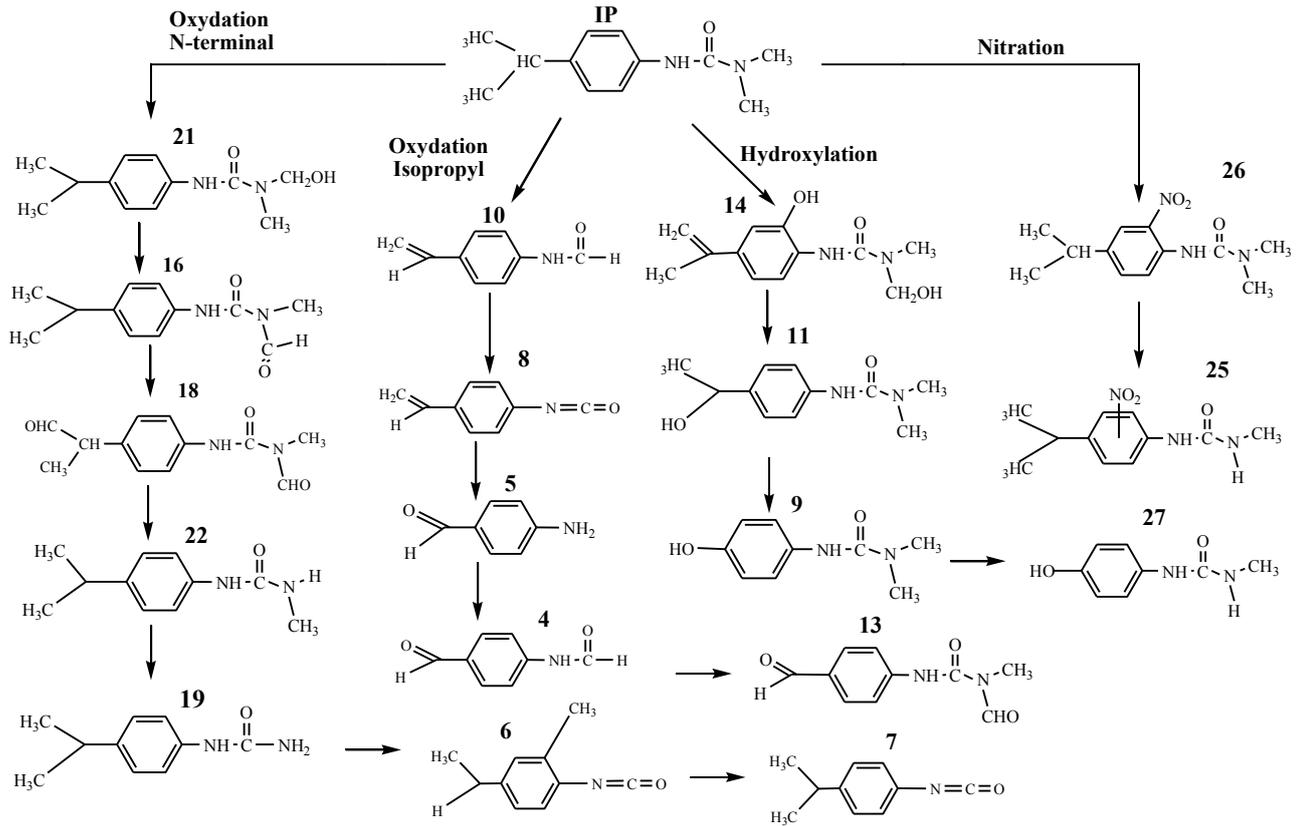


Figure IV.5.23: Mécanisme proposé de la photodégradation de IP en présence des ions nitrate en solution aqueuse

Tableau IV.5.20: Photoproduits obtenus par dégradation de IP et NO₃⁻

NO.	Nom des photoproduits	M.M	tr (min)	m/z
4	N-(4-formylphényl) formamide	149	6,6	150, 122, 105, 77, 91
5	4-aminobenzaldehyde	121	6,7	122, 105, 94, 77
6	2-méthylphényl 4,1 éthyle isocyanate	161	7,4	161,146, 128, 118, 103,91
7	4-isopropylphénylisocyanate	161	7,6	161,146, 128, 118, 103,91
8	4-vinylphénylisocyanate	146	7,8	145, 131, 103, 91, 77
9	3-(4-hydroxyphényl)-1,1-diméthylurée	180	9,2	180, 107, 91, 79, 57
10	N-(4-vinylphényl)formamide	147	9,3	146, 131, 103, 91
11	3-(4-(1-hydroxyéthylphényl)- 1,1diméthylurée	208	9,4	207, 164, 149, 121, 105
13	1-formyl-3-(4-formylphényl)-1- méthylurée	206	11,0	205, 177, 163, 149, 135, 121, 91, 71
14	3-(2-hydroxy-4-(1-oxopropan-2-yl) phényl)-1,1-diméthylurée	236	11,1	236, 221, 205, 180, 165
16	3-(4-isopropylphényl)-1,1formyl méthylurée	220	11,6	220, 205, 189, 177, 145, 121, 57
18	3-(4-(1-oxopropan-2-yl)phényl)-1,1 formyl méthylurée	234	14,3	234, 219, 177, 162, 144, 134, 119, 91
19	1-(4-isopropylphényl)urée	178	14,6	177, 119, 105, 91, 59, 43
21	3-(4-isopropylphényl)-1,1 hydroxyméthyl méthylurée	222	15,3	223, 205, 167, 149, 132, 104, 93, 57
22	1-(4-isopropylphényl)-3-méthylurée	192	15,5	192, 135, 120, 103, 92, 77
23	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée	206	15,7	206, 191, 146, 128, 121, 91,
25	1-(4-isopropylnitrophényl)-3- méthyluré	236	16,8	236, 221, 192, 164, 146, 120, 91, 72, 46
26	3-(4-isopropyl-2-nitrophényl)-1,1- diméthylurée	251	17,7	251, 205, 190, 175, 165, 91, 72, 44
27	1-(4-hydroxyphényl-3-) méthylurée	167	21,4	167, 149, 71, 57, 43

Conclusion

L'étude cinétique de la réaction de photolyse de IP sous irradiation à 310 nm nous a permis de mettre en évidence l'effet de la lumière. La réaction de photolyse est de pseudo premier ordre. L'analyse GC-MS nous a permis de détecter six photoproduits. La dégradation de IP a été étudiée en présence des nitrates et des nitrites en solution aqueuse et en présence de l'acide peroxy-nitrique à l'obscurité. Plusieurs sous-produits de dégradation de IP en présence des ions nitrate ont été identifiés : ils sont principalement issus d'une oxydation du groupement N-terminal et de l'isopropyl, d'hydroxylation et de nitration.

IV.6 Comparaison des photoréactivités du monuron et de l'isoproturon

Le MN et IP sont deux herbicides qui appartiennent à la même famille des phénylurées. La comparaison de la constante de vitesse apparente des deux herbicides à 310 nm sous les mêmes conditions montre que les vitesses de dégradation sont proches (figure IV.6.1 et tableau IV.6.1).

L'étude analytique des photoproduits indique bien l'influence de la structure sur la réactivité de l'herbicide, la photolyse du MN donne naissance à un seul photoproduit et la réaction principale est une photohydrolyse et l'IP conduit à plusieurs photoproduits. Cet écart serait dû à la différence de réactivité des groupements $-Cl$ qui sont électroattracteurs et isopropyl lors de la photolyse; c'est à dire aux différents substituants sur le cycle aromatique étant donné que le groupement phénylurée est le même. On note que l'atome de Cl serait également plus réactif que le groupement $-isopropyl$ sous irradiation UV et qu'au-dessous de 270 nm, l'absorption du MN descend à des valeurs faibles tandis que celle de IP reste relativement importante donc IP compense sa faible réactivité par une meilleure absorption. Les valeurs de demi-vie du MN environ 51 heures et de IP 52 heures, ces valeurs montrent que la photolyse directe des deux herbicides est très difficile avec la lampe monochromatique ($\lambda = 310$ nm).

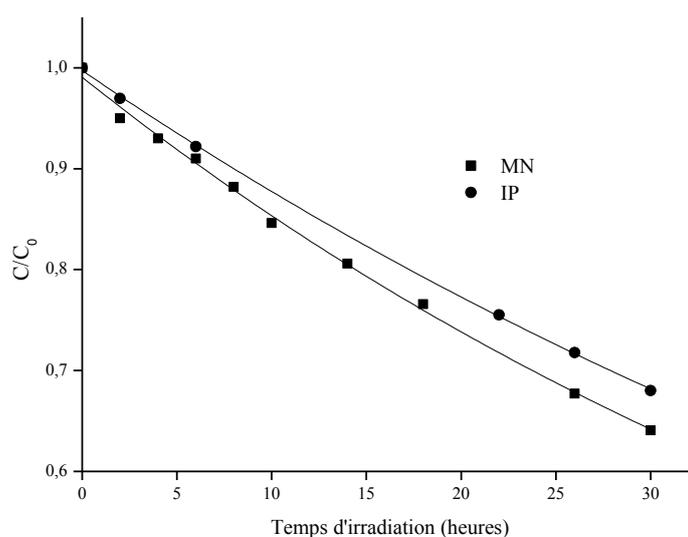


Figure IV.6.1: Cinétique comparative de la photolyse du MN et IP à 310 nm

Tableau IV.6.1: Constante de vitesse de disparition

des herbicides ($\lambda_{\text{irradiation}} = 310 \text{ nm}$)

Herbicides	$k'_{\text{photolyse}} (\text{h}^{-1})$	$k'_{\text{nitrates}} (\text{h}^{-1})$
MN	0,0137	0,04
IP	0,0134	0,03

Les cinétiques de dégradation de MN et IP à 310 nm et à 365 nm augmentent considérablement en présence des ions nitrate et des ions nitrite respectivement (figure IV.6.2 et figure IV.6.2). Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation est influencée par la présence des ions nitrate et nitrite en solution. Les constantes cinétiques déterminées sont très élevées par rapport à la photolyse directe et montrent la grande réactivité de ces herbicides vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Ainsi, IP se dégrade plus lentement que MN.

Plusieurs sous-produits de dégradation de MN et IP en présence des nitrates ont été identifiés. Ils sont principalement issus d'une oxydation du groupement N-terminal et isopropyl, d'une hydroxylation du cycle aromatique et d'une substitution d'un atome de chlore par OH pour le MN. Des réactions de nitration du cycle aromatique ont été observées avec les deux herbicides. Elles sont attribuées au dioxyde d'azote, mais elles ne sont pas souhaitées car peuvent conduire à la formation de composés mutagènes. Les sous-produits d'oxydation de IP ont été observés sur le groupement isopropyl et sur la chaîne urée, sans dégager d'ordre logique ou préférentiel dans les attaques. Les résultats montrent que la formation du photoproduit 4-isopropylphénylisocyanate est majoritaire en photolyse directe et en présence des nitrates et peut résulter à la fois de la transformation directe de IP et de sa transformation induite. Des sous-produits issus à la fois d'une déshydrogénation et d'une hydroxylation du cycle aromatique ont été observés pour les deux herbicides.

L'hydroxylation du cycle aromatique de IP par la réaction d'addition de radicaux $\cdot\text{OH}$ conduit à la formation du composé 14 pour IP, plusieurs isomères ont été obtenus pour

le MN (composé 6 et 7). Ce qui montre que la nature des substituant jouent un rôle important dans la photoréactivité des deux herbicides.

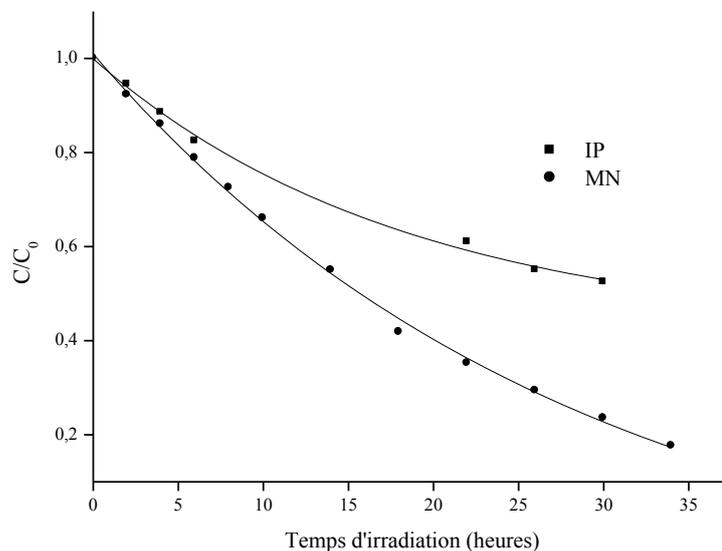


Figure IV.6.2: Cinétique comparative entre la phototransformation du MN et IP en présence des ions nitrate

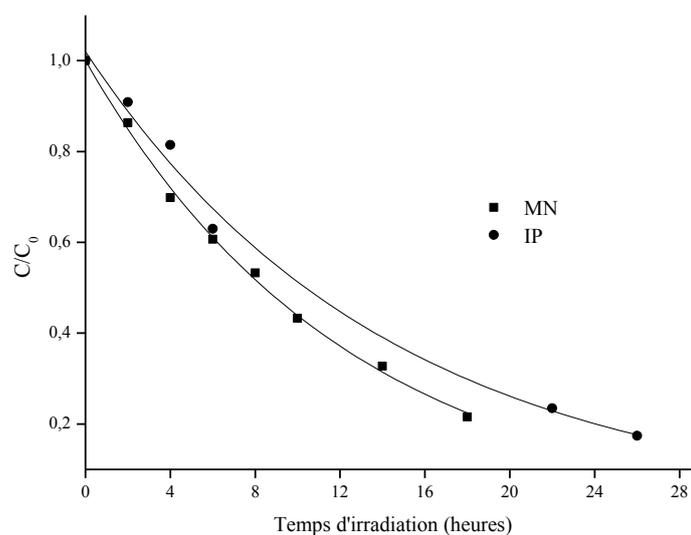


Figure IV.6.3: Cinétique comparative de la phototransformation entre le MN et IP en présence des ions nitrite à 365 nm

CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

L'étude photochimique, fait apparaître plusieurs points sur la compréhension de la photodégradation du MN et de IP en milieu aqueux.

La photodégradation de MN et de IP dans l'eau n'est importante que par voie indirecte en présence des nitrates et nitrites. La phototransformation de MN en présence des nitrates et nitrites est influencée par un grand nombre de facteurs: la concentration de l'herbicide, la concentration des ions nitrate et nitrite, le pH, les acides humiques, les sels inorganiques et de l'oxygène. La plupart de ces paramètres ont un effet accélérateur, les acides humiques et les sels inorganiques ont un effet inhibiteur sur la photodégradation du MN. Il s'est avéré que la photodégradation est ralentie en augmentant les concentrations du MN. Ainsi, l'intensité lumineuse affecte énormément la photodégradation et augmente sa vitesse.

Les cinétiques de la photodégradation de MN et de IP par excitation des ions nitrate et nitrite sont du pseudo premier ordre, les constantes de vitesse et le temps de demi-vie ont été déterminés, aussi bien en photolyse directe, qu'en présence des ions nitrate et nitrite (NO_3^- et NO_2^-). La photodégradation du MN à 254 nm en présence des nitrates est plus rapide que la photolyse directe. A l'obscurité la cinétique de la dégradation de MN et de IP est beaucoup plus accélérée en présence du peroxyde d'hydrogène et des nitrites.

Soulignons que l'irradiation à 254 nm du MN en milieu aqueux provoque la formation de deux photoproduits ; nous avons pu montrer également que l'irradiation à 365 nm du MN, dans notre cas, ne conduit pas à sa dégradation. Pour l'irradiation à 310 nm, les résultats confirment que ce polluant est lentement dégradé, ce qui entraîne la formation d'un seul photoproduit. La photodégradation directe et indirecte (en présence des nitrates) de IP à 310 nm empreinte deux voies, l'une portant sur la chaîne urée et l'autre sur le groupement isopropyl. La photolyse directe de IP est moins rapide que la photolyse du MN à 310 nm.

Cependant, comme l'irradiation à 310 nm de MN et IP en présence des NO_3^- peut conduire à la formation de produits intermédiaires et nous a conduit à proposer un mécanisme de photodégradation. Les photoproduits de la substitution de Cl par OH et de la N-déméthylation sont majoritaires, les photoproduits de nitration se forment en très faibles proportions. L'oxydation du groupe N-méthyl en N-formyl a aussi été observée avec le MN et IP. HOONO peut induire également à l'oxydation, hydroxylation et la nitration du MN et de IP à l'obscurité, et les taux de formation des sous-produits ont été favorisés en diminuant le pH. On s'attend à ce que ces réactions aient lieu dans les eaux naturelles contenant les nitrates, les nitrites, et la combinaison de nitrite avec les oxydants dans l'eau acide. C'est nécessaire donc d'étudier la toxicité des sous-produits du MN et de IP dans l'eau puisque les réactions de nitration peuvent mener aux composés mutagènes.

Alors, pour mieux éclaircir les phénomènes de photodégradation des deux herbicides phénylurées le monuron et l'isoproturon, nous envisageons étudier leur dégradation en lumière solaire en présence des ions nitrate, des ions nitrite et en présence d'un minéral naturel Algérien (Hématite) chromophore.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1] **M. Moses**, E.S. Johnson, W.K. Anger, V.W. Buse, S.W. Horstman, R.J. Jackson, R.G. Lewis, K.T. Maddy, R. McConnel, W.T. Meggs, S.H. Zahm, *Toxicol. Ind. Health*. 9 (1993) 913-959.
- [2] **A. Di Corcia**, M. Marchetti, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 66-74.
- [3] **R. Desjardins**, Le traitement des eaux, 2ème Ed, Montréal (1997) 1-10.
- [4] **H. Katsumata**, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 269–276.
- [5] **H. Liang**, X. Li, Y. Yang, K. Sze, *Chemosphere* 80 (2010) 366–374.
- [6] **H. Katsumata**, T. Kobayashi, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 468–473.
- [7] **R.G. Zepp**, N.L. Wolfe, G.L. Baughman, R.C. Hollis, *Nature* 267 (1977) 421.
- [8] **F. Machado**, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 86 (1995) 73-80.
- [9] **C. Minero**, S. Chiron, G. Falletti, V. Maurino, E. Pelizzetti, R. Ajassa, M. E. Carlotti, D. Vione, *Aquat. Sci.* 69 (2007) 71–85.
- [10] **D. Vione**, G. Falletti, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Malandrino, R. Ajassa, R.I. Olariu and C. Arsene, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3775–3781.
- [11] **T. Ohta**, J. Suzuki, Y. Iwano, S. Suzuki, *Chemosphere* 11(1982) 797.
- [12] **H. Měšt'ánková**, G. Mailhot, J.F. Pilichowski, J. Krýsa, J. Jirkovský, M. Bolte, *Chemosphere* 57 (2004) 130–1315.
- [13] **C. Richard**, D. Vialaton, J.P. Aguer, F. Andreux, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 111 (1997) 265–271.
- [14] **S. Nélieu**, L. Kerhoas, M. Sarakha, J. Einhorn, J. Einhorn, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem* 193 (2008) 1-9.
- [15] **H. Russi**, D. Kotzias, F. Korte, *Chemosphere*, 11 (1982) 1041.
- [16] **P. Warneck**, *J. Phys. Chem.* 1 (1999) 5471-5483.
- [17] **W.R. Haag**, J. Hoigné, *Chemosphere* 14 (1985) 1659-1671.
- [18] **D. Keeney**, *CRC Reviews* 16 (1986) 257.

- [19] **P. Warneck**, *J. Phys. Chem.* 1 (1999) 5471-5483.
- [20] **C. Anastasio**, K.G. McGregor, *Atmos Environ* 35 (2001) 1079.
- [21] **F. Machado**, P. Boule, *Photochem. Photobiol.* 3 (1994) 29
- [22] **J. Suzuki**, H. Okazaki, T. Sato, S. Suzuki, *Chemosphere* 11 (1982) 437-444.
- [23] **National Research Council**, Nitrate and nitrite in drinking water, National Academy of Science (1995) 63.
- [24] **O.M.S**, Nitrates et nitrites, In Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 - Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, (2000) Genève, pp. 324-336.
- [25] **P. Warneck**, C. Wurzinger, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6278–6283.
- [26] **J. Mack**, J.R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 128 (1999) 1-13.
- [27] **M. Daniels**, R.V. Meyers, R.V. Belardo, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 389-399.
- [28] **R. Zellner**, M. Exner, H. Herrmann, *J. Atm. Chem.* 10 (1990) 411.
- [29] **R.G. Zepp**, J. Hoigné, H. Bader, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 443–450.
- [30] **L. Chu**, C. Anastasio, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9594-960.
- [31] **G. Mark**, H.G. Korth, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem. Photobiol. A* 89 (1996) 89-103.
- [32] **U. Shuali**, M. Ottolenghi, J. Rabani, Z. Yelin, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3445-3451.
- [33] **F. Machado**, P. Boule, *Toxicol. Environ. Chem.* 42 (1994) 155.
- [34] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.), *The Hdb of Environmental Chemistry Part II* (2005) 221–253.
- [35] **M.C. Gonzalez**, A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.* 21 (1995) 837-859.
- [36] **O.C. Zafiriou**, R. Bonneau, *J. Photochem. And photobiol. A: Chem.* 45 (1987) 723-727.
- [37] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Chemosphere* 45 (2001) 893.
- [38] **J.Y. Park**, Y.N. Lee, *J Phy Chem* 92 (1988) 6294.
- [39] **M. Fischer**, P. Warneck, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18749–18756.
- [40] **P. P. Vaughan**, N. V. Blough, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2947-2953.
- [41] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, M. Vincenti, E. Pelizzetti, *Env. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 321 – 324.

- [42] **R. Bröske**, J. Kleffmann, P. Wiesen, *Chem. Phys.* 3 (2003) 469–474.
- [43] **D. Borghesi**, D. Vione, V. Maurino, C. Minero, *J. Atm. Chem.* 52 (2005) 259–281.
- [44] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, D. Borghesi, M. Lucchiari, E. Pelizzetti, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4635–4641.
- [45] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, M. Vincenti, E. Pelizzetti, *Chemosphere* 44 (2001) 237-248.
- [46] **E. Halfpenny**, P.L. Robinson, *J. Chem. Soc. A* 3 (1952) 928.
- [47] **R.M. Uppu**, J.N. Lemercier, G.L. Squadrito, H.W. Zhang, R.M. Bolzan, W.A. Pryor, *Arch. Biochem. Biophys.* 358 (1998) 1.
- [48] **M.C. Gonzales**, A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93 (1996) 7
- [49] **V. Anan’ev**, **M. Mikli**, *J. Photochem. Photobiol. A:* 172 (2005) 289–292.
- [50] **V. Anan’ev**, M. Miklin, V. Nevostruev, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 186 (2007) 330–334.
- [51] **V. Anan’ev**, M. Miklin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 172 (2005) 289–292.
- [52] **J. O. Edwards**, R.C. Plumb, *Prog. Inorg. Chem.* 41 (1994) 599-635
- [53] **V. L. Lobachev**, E. S. Rudakov, *Kinetics and Catalysis* 41 (2000) 186-195.
- [54] **W. A. Pryor**, G. L. Squadrito, *Am. J. Physiol.* 268 (1995) 699-722.
- [55] **W.H. Koppenol**, J.J. Moreno, W.A. Pryor, H. Ischiropoulos, J.S. Beckman, *Chem. Res. Toxicol.* 5 (1992) 34.
- [56] **O.V. Gerasimov**, S.V. Lyamar, *Inorg. Chem.* 38 (1999) p. 4317.
- [57] **K.N. Houk**, K.R. Condroski, W.A. Pryor, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 13002.
- [58] **S. Tibi**, W.H. Koppenol, *Helv. Chim. Acta.* 83 (2000) 2412.
- [59] **H. Ischiropoulos**, L. Zhu, J.S. Beckman, *Arch. Biochem. Biophys.* 298 (1992) 446.
- [60] **J.S. Beckman**, Y.Z. Ye, P. Anderson, J. Chen, M.A. Accavetti, M.M. Tarpey, C.R. White, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 375 (1994) 81.
- [61] **E. Hrabárová**, P. Gemeiner, L. Šoltés, *Chem. Pap.* 61 (2007) 417-437.
- [62] **J. Suzuki**, T. Sato, A. Ito, S. Suzuki, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45 (1990) 516-522.

- [63] **T. Ohta**, J. Suzuki, Y. Iwano, S. Suzuki, *Chemosphere* 11 (1982) 797.
- [64] **F. Machado**, P. Boule, *Toxicol. Environ. Chem.* 42 (1994) 155.
- [65] **J. Suzuki**, T. Sato, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* 33 (1985) 2507-2516.
- [66] **J. Suzuki**, T. Sato, A. Ito, S. Suzuki, *Chemosphere* 16 (1987) 1289-1300.
- [67] **D. Kotzias**, H. Parlar, F. Korte, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 413.
- [68] **G. Schedel**, D. Lenoir, P. Boule, *Chemosphere* 22 (1991) 1063-1069.
- [69] **A. Alif**, P. Boule P, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 59 (1991) 357
- [70] **M. Sarakha**, P. Boule, D. Lenoir, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 75 (1993) 61.
- [71] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, M. Lucchiari, E., Pelizzetti, *Chemosphere* 56 (2004) 1049–1059.
- [72] **S. Nélieu**, L. Kerhoas, M. Sarakha, J. Einhorn, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 83-87.
- [73] **M.V. Shankar**, S. Nélieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, *Chemosphere* 66 (2007) 767–774.
- [74] **D. Guillaume**, J. Morvan, G. Martin, *Environ. Technol. Lett.* 10 (1989) 491-500.
- [75] **J. Dzengel**, J. Theurich, DW. Bahnemann, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 294-300.
- [76] **H.C Bucha**, C.V Todd, *Science* 114 (1951) 493–494.
- [77] **J.W Eichelberger**, J.J Lichtenberg, *Environ. Sci. Technol.* 5 (1971) 541–544.
- [78] **M.C. Edelahi**, These, Marne-La-Vallée (2004) 29.
- [79] **D.G. Crosby**, C.S. Tang, *J. Agric. Food Chem.* 17 (1969) 1041-1044.
- [80] **F. S. Tanaka**, R. G. Wien and B. L. Hoffer, *J. Agric. Food Chem.* 30 (1982) 957–963
- [81] **P. H. Mazzochi**, M. P. Rao, *J. Agric. Food Chem.* 20 (1972) 957–959.
- [82] **A. Boulkamh**, T. Sehili, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 143 (2001) 191–199.
- [83] **W.J. Cooper**, R.G. Zika, R.G. Petasne, A.M. Fischer, *Adv. Chem. Ser.* 219 (1989) 333–362.
- [84] **S. Canonica**, J. Hoigné, *Chemosphere* 30 (1995) 2365.
- [85] **J.P. Aguer**, C. Richard, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 93 (1996) 1933.

- [86] **S. Canonica**, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1822.
- [87] **H.J Benkelberg**, P. Warneck, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5214–5221.
- [88] **M. I. Litter**, *Hdb Env. Chem.* 2 (2005) 325–366.
- [89] **K. Tanaka**, M. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett* 187 (1991) 73-76.
- [90] **K. Rajeshwar**, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067.
- [91] **E. Pramuro**, M. Vicenti, *Environ Sci Technol*, 27 (1993) 1790-1795.
- [92] **Zs. Pap**, V. Danciu, Zs. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombie, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 461–470.
- [93] **H. Měšťánková**, J. Krýsa, J. Jirkovský, G. Mailhot, M. Bolte, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 185–191.
- [94] **H. Měšťánková**, G. Mailhot, J. Jirkovský, J. Krýsa, M. Bolte, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 127–132.
- [95] **W. Chu**, Y.F. Rao, *Chemosphere* 86 (2012) 1079–1086.
- [96] **L. Amir Tahmasseb**, S. N´elieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, *Sci. Tot. Environ.* 291 (2002) 33–44.
- [97] **M. Bobu**, S. Wilson, T., Greibrokk, E., Lundanes, I., Siminiceanu, *Chemosphere* 63 (2006) 1718–1727.
- [98] **L. Tajeddine**, H. Mountacera, M. Sarrakha, *Arabian Journal of Chemistry* (2010) 1-6.
- [99] **H. Mountacer**, L. Tajeddine, M. Sarrakha, *Herbicides and Environment* 13 (2010) 273-294.
- [100] **H.B. Abrahamson**, A.B. Rezvani, J.G. Brushmiller, *Inorg. Chim. Acta* 226 (1994) 117–127.
- [101] **B. C. Faust**, R.G. Zeep, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2517–2522.
- [102] **M. Kolář**, J. Jirkovskya, G. Mailhot, M. Bolte, J. Krysac, *Catalysis Today* 161 (2011) 127–132.
- [103] **H.J.H. Fenton**, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [104] **F. Haber**, J. Weiss, *Proc. R. Soc. Lond. A* 147 (1934) 332.
- [105] **H. Katsumata**, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *Chem. Engin. J.* 108 (2005) 269–276.

- [106] **S. Malato**, J Caceres, A.R Fernandez-Alba, L. Piedra, M.D Hernando, A. Aguera, A. Vial, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2516-2524.
- [107] **B. Boye**, M.M Dieng, E. Brillas, J. Electroanal. Chem. 557 (2003) 135.
- [108] **R.G. Zepp**, B.C Faust, J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 313-319.
- [109] **M. A. Oturana**, M. C. Edelahi, N. Oturana, K. El kacemi, J. J. Aaron, *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 82–89.
- [110] **B. Kasprzyk-Hordern**, M. Ziólek, J. Nawrocki, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 639.
- [111] **U. von Gunten**, *Wat. Res.* 37 (2003) 1443-1469.
- [112] **W.H. Glaze**, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen, J.W. Kang, *J. Water. Poll. Res.* 27 (1992) 23.
- [113] **F.J. Beltrán**, M. González, J. Rivas, M. Marín, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 125.
- [114] **C.P. Huang**, C. Dong, Z. Tang, *Waste Manag.* 13 (1993) 361.
- [115] **E. Haggi**, S. Bertolotti, N.A. Garcia, *Chemosphere* 55 (2004) 1501–1507.
- [116] **H. Cui**, H.M Hwang, S. Cook, K. Zeng, *Chemosphere* 44 (2001) 621–625.
- [117] **K. Whitehead**, J.I Hedges, *J. Photoch. Photobiol. B* 80 (2005) 115–121.
- [118] **A. Pajares**, J. Gianotti, G. Stettler, S. Bertolotti, S. Criado, A. Posadaz, F. Amat-Guerri, N.A Garcia, *J. Photoch. Photobiol. A* 139 (2001) 199–204.
- [119] **J.A Field**, J. Brady, *Water Sci. Technol.* 48 (2003), 187–193.
- [120] **W. Chu**, K.H. Chan, C.T. Jafvert, Y.S. Chan, *Chemosphere* 69 (2007) 177–183.
- [121] **K.H. Chan**, W. Chu, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 103–109.
- [122] **M.V. Shankar**, S. Nélieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, *Chemosphere* 71 (2008) 1461–1468.
- [123] **A. Lopez**, G. Mascolo, R. Foldenyi, R. Passino, *Wat. Sci. Technol.* 8 (1996) 351.
- [124] **C. Tomlin**, *The Pesticide Manual (Tenth edition.)*, British Crop. Corporation Council. (1994).
- [125] **L. Nitschke**, W. Schussler, *Chemosphere* 36 (1998) 35.
- [126] **G. Kulshertha**, S.K. Mukerjee, *Pestic. Sci.* 17 (1986) 489-494.

- [127] **P. Dureja**, S. Walia, K.K. Pharma, *Toxicol. Environ. Chem.* 34 (1991) 65-71.
- [128] **C. Magnard-Billard de Saint-Laumer**, *these Ph. D., Lyon, France* (1995).
- [129] **C. de Saint-Laumer**, C. Emmelin, P. Méallier, *Fresenius Environ. Bull.* 6 (1997) 529.
- [130] **L. Patria**, M. Griseau, O. Le Brun, N. Merlet, M. Doré, *J. Européen d'hydrolyse* 26 (1995) 101-120.
- [131] **C. Tixier**, L. Meunier, F. Bonnemoy, P. Boule, *Int. J. of photoenergy* 2 (2000) 1-8.
- [132] **J.M. Herrmann**, C. Guillard, M. Arguello, A. Aguera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba. *Catal. today*, 54 (1999) 353-367.
- [133] **K.I. Konstantinou**, A.T. Albanis, *Appl. Catal. B : Environ.* 42 (2003) 319-335.
- [134] **S. Premasis**, R.C. Parthasarathi, *Toxicol. & Envir. Chem.* 47 (1995) 47-55.
- [135] **M. M. Haque**, M. Muneer, *J. Environ. Management* 69 (2003) 169-179.
- [136] **B. Toepfer**, A. Gora, G. Li Puma, *Appl. Catal. B : Environ.*, 68 (2006) 171-180.
- [137] **M.I. Maldonado**, P.C. Passarinho, I. Oller, W. Gernjak, P. Fernández, J. Blanco, S. Malato, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 185 (2007) 354-363.
- [138] **S. Azizi**, T. Sehili, K. Djebbar, *Sciences & Technologie A 27* (2008) 17 -23.
- [139] **J. Fenoll**, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, *J. Hazard. Mater.* 244-245 (2013) 370-379.
- [140] **J. Fenoll**, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, *Chemosphere* In Press (2013).
- [141] **M.J. López-Muñoz**, A. Revilla, J. Aguado, *Catalysis Today*, In Press (2013).
- [142] **S. Ahmed**, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ. Management* 92 (2011) 311-330.
- [143] **M.V. Phanikrishna Sharma**, K. Lalitha, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 92 (2008) 332-342.
- [144] **M.V. Phanikrishna Sharma**, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, *Chemosphere* 72 (2008) 644-651.

- [145] **M.V. Phanikrishna Sharma**, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 568–575.
- [146] **H. Allemane**, M. Prados-Ramirez, J.P. Croué, B. Legube, *Rev. Sci. Eau*, 8 (1995) 315–331.
- [147] **G. mascolo**, A. Lopez, H. James, M. Fielding, *Wat. Res.* 35 (2001) 1695-704.
- [148] **G. mascolo**, A. Lopez, H. James, M. Fielding, *Water Research* 35 (2001) 1705-1713.
- [149] **B. M. Magdalena** , I. Siminiceanu, E. Lundanes, *Chem. Bull.* 50 (2005) 1-2.
- [150] **S. Parra**, V. Sarria, S. Malato, P. Péringier, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B : Environ.* 27 (2000) 153-168.
- [151] **S. Parra**, S. Malato, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 131-144.
- [152] **F.J. Benitez**, J.R. Francisco, L.A. Juan, C. Garcia, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278-287.
- [153] **I. Losito**, A. Amorisco, F. Palmisano, *Appl. Catalysis B: Environ.* 79 (2008) 224-236.
- [154] **I. Siminiceanu**, M. M. Boubu, O.E. Lundanes, *Univ. Annals of Chem.* 16 (2005) 228-233.
- [155] **P. Boule**, L. Meunier, F. Bonnemoy, A. Boulkamh, A. Zertal, B. Lavedrine, *Int. J. Photoenergy* 4 (2002) 69–78.
- [156] **A. Amine-Khodja**, A. Boulkamh, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004) 145–156.
- [157] **A. Boulkamh**, C. Richard, *New J. Chem.* 24 (2000) 849–851.
- [158] **J. Jirkovsky**, V. Faure, P. Boule, *Photolysis of diuron. Pestic Sci*, 50 (1997) 42-52.
- [159] **A. Amine-Khodja**, A. Boulkamh, C. Richard, *Appl. Catal. B: Environ.*, 59 (2005) 147–154.
- [160] **H.D. Burrows**, M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken, *J. Photochem. Photobiol.B: Biology* 67 (2002) 71–108.

- [161] **L. Changha**, C. Wonyong, Y. Jeyong, *Environ. Sci. Tech.* 39 (2005) 9702–9709.
- [162] **X. Bingbing**, C. Zhonglin, Q. Fei, S. Jimin, W. Fengchang, *Front. Environ. Sci. Engin.* 3 (2009) 91–97.
- [163] **A. Boulkamh**, C. Richard, *New J. Chem.* 24 (2000) 849–851.
- [164] **G. Grabner**, G. Kohler, J. Zechner, N. Getoff, *J. Photochem. Photobiol* 26 (1977) 449.
- [165] **P. Sandín-España**, B. Sevilla-Morán, L. Calvo, M. Mateo-Miranda, J. L. Alonso-Prados, *Microchemical Journal*, 2012.
- [166] **P.L. Brezonik**, J. Fulkerson-Brekken, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3004–3010.
- [167] **J.A. Schindelin**, F.H. Frimmel, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 7 (2000) 205-210.
- [168] **P. Neta**, R.E. Huie, A.B. Ross, *J Phys Chem* 17 (1988) 1027–1234.
- [169] **R. Das**, B.K. Dutta, V. Maurino, D. Vione, C. Minero, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 337–342.
- [170] **P. Boule**, M. Bolte, C. Richard, *The Handbook of Environ. Chem.* 2 (1999) 181–215.
- [171] **A. J. Schindelin**, F. H. Frimmel, *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 7 (2000) 205-210.
- [172] **A. D. Dimou**, V. A. Sakkas, T. A. Albanis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 163 (2004) 473–480.
- [173] **J. Fulkerson Brekken**, P.L. Brezonik, *Chemosphere*, 36 (1998) 2699–2704.
- [174] **P. P. Vaughan**, N.V. Blough, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2947-2953.
- [175] **D. Vione**, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Chemosphere* 55 (2004) 941–949.
- [176] **P. Patnaik**, J. N. Khoury, *Water Research* 38 (2004) 206–210.

- [177] **D. Vione**, S. Belmondo, L. Carnino, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 135–139.
- [178] **B. Legube**, B. Langlais, B. Sohm, M. Doré, *Ozone Sci Eng.* 3 (1981) 33-48.
- [179] **L. Poulain**, G. Mailhot, P. Wong-Wah-Chung, M. Bolte, *J. of Photochemistry and Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 81–88.
- [180] **L. Lhomme**, G. Mailhot, P. Wong-Wah-Chung, M. Bolte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 159 (2003) 81–88.
- [181] **L. Lhomme**, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, *Appl. Catal. B: Environ.*, 61 (2005) 227–235.
- [182] **S. Halladja**, A. mine-Khodja, A. Halle, A. Boulkamh, C. Richard, *Chemosphere* 69 (2007) 1647–1654.
- [183] **D. Kortizias**, F. Korte, *Ecotoxicol. Environ. Safty*, 5 (1981) 503.
- [184] **P. Mazellier**, G. Mailhot, M. Bolte, *New J. Chem.* 21 (1997) 389.
- [185] **K. Macounová**, H. Krýsová, J. Ludvik, J. Jirkovský, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 156 (2003) 273–282.

RÉSUMÉS

ABSTRACT

The degradation of monuron (3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea) and isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) photoinduced by nitrate and nitrite ions in aqueous solution has been investigated.

The photolysis of monuron at 310 nm gives only one photo-product of hydrolysis. The photolysis of the isoproturon leads several intermediates: oxidations of the N-terminous and isopropyl groups, deisopropylation and the substitution of isopropyl by OH, elimination of dimethylamine group. It appears that the nature of the substituent on the ring play a major role in the orientation of the reaction.

The transformation photo-induced of monuron and isoproturon (were investigated in an aqueous solution containing nitrates and nitrites at 310 nm and 365 nm, respectively. In both NO_3^- and NO_2^- conditions, the degradation of monuron and isoproturon followed pseudo-first order kinetics. The intermediate products were identified by GC-MS, and the nitration, hydroxylation and coupling reactions were determined. In addition, the oxidation of the N-terminus group, the substitution of chlorine by $\cdot\text{OH}$ and the nitration by $\cdot\text{NO}_2$ radical onto the phenyl ring were observed. The photoinduced transformation of monuron was studied under variable conditions of pH, inducer concentration, substrate concentration, humic acids, oxygen content and salts used as hydroxyl radical scavengers. The photodegradation rates were strongly influenced by all the above parameters.

The degradation of monuron and isoproturon is efficacy in the dark and in the presence of NO_2^- as well as in an aqueous solution with the addition of hydrogen peroxide in an acidic medium.

Key words: Photodegradation, Monuron, Isoproturon, Nitrates, Nitrites

RÉSUMÉ

La dégradation du monuron (3-(4-Chlorophényl)-1,1-diméthyluré) et de l'isoproturon (3-4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée) photoinduite par excitation des ions nitrate et nitrite en solution aqueuse a été étudiée. La photolyse du Monuron à 310 nm conduit à un seul photoproduit d'hydrolyse alors que celle de l'isoproturon conduit à plusieurs voies de sa transformation: oxydation du groupement N-terminale et du groupement isopropyle, déisopropylation et la substitution du groupement isopropyle par un OH et la suppression de diméthylamine. Il semble que la nature du substituant sur le noyau aromatique joue un rôle majeur dans l'orientation de la réaction.

La transformation photoinduite du monuron et de l'isoproturon a été étudiée dans des solutions contenant des nitrates et des nitrites à 310 nm et à 365 nm. Les cinétiques de dégradation du monuron et de l'isoproturon en présence de NO_3^- et NO_2^- sont de pseudo premier ordre. Les produits intermédiaires ont été identifiés par GC-MS, des réactions de nitration, d'hydroxylation ont été observées. En outre, l'oxydation du groupe N-terminale, la substitution du chlore par OH et la nitration du cycle aromatique par le radical $\cdot\text{NO}_2$ ont été obtenues.

La transformation photo-induite du monuron dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration de l'inducteur, la concentration du substrat, des acides humiques, de la présence ou de l'absence de l'oxygène et des sels utilisés en tant que piègeurs à radicaux d'hydroxyle.

La dégradation du monuron et de l'isoprotron a été plus efficace à l'obscurité en présence de NO_2^- en additionnant du peroxyde d'hydrogène à pH très acide.

Mots clés: Photodégradation, Monuron, Isoproturon, Nitrates, Nitrites

للملخص

إنَّ رِحْلانَ حَفْضِ نَهْ ، سَبُون وَا لَزُوبَرُونِشِو " فَّ يَحْهَلْ يَأْتَتْ جِدَانِ شُأخ وَا نَرِشِو " دَعْدُ طَلِي جَح 013 " وَا عَمِيَانِ رَانَ قَذْ دَسُواسِ رِبَّافً وَجِدْ NO₃⁻ وَا NO₂⁻ وَذَحْ دَقْرَأَشِ عَضْ عَايِمَ جَذَأُ سَبَقْ خَفَاعِ مَذَحِ لَ انَّسُو " وَا الضَّرْبَتُوشِ وَذَرُونِ مِشَلانِ نَذَحِ الأُولَى .
اَثْرُ لَكْ اَلْحَسْرُ خَشِ جَحِ فَا انْ عَمِ فَعَه كَتِ GC-MS ، اُرْشُذَحْ ، ذَفْ عَالِخِ انْ دِسْ وَكْسِيلِ ، اَرْفَاعِلا " يِعِاقِذِ فِي ذَحْذُذْ كَتِ اِلْضَافَةِ انْ اَلْكَسْرِجِ يَجَّ عَحْ N - آيْ ، اَسْرُثِ ذَالِ انْ كِهَسِ بَ OH وَا اُرْشُذَحِ حَرَسِ NO₂ نِضَافِ فُ مَ دَدِي لَاحْظَرَا .

انْ رِحْلانَ حَفْضِ نَهْ زُونِ ذَ دَسُواسِ رَذَحِ دَسُواسِ حِي خِ هَفِ انْ عَايِمِ يِبَتْ اُتْرَأَشِ pH نَشِ كِضِ انْ حَفْضِ ذَشِ كِضِ انْ شِكْةِ الأَسَاسِي ، حَضُّ الأُومِيكِ ، وَرَنِكِ فَّ وَجِدْ أَوْ غِابِ اَلْكَسْرِجِ وَكِنِ كِيِ الأَمْلَاحِ عَاصُوشِ صِيْطِ حِ وَصَ عَحانِ جَرَسِ انْ دِرُوكْسِةِ .
وَ قَذِثْ اُسُوشِ عَضْ كَكِ انْ يِسُو " وَا الضَّرْبَتُوشِ وَذَرُونِ اَثْرُ شِ تَزانِ عَايِمِ .

انْ رِحْلانَ نَهْ بَشِو " وَا الضَّرْبَتُوشِ وَتِيرُو " قَذْ دَسُواسِةِ اَضْا فَا انْ ظَلُوتِ جِدْ NO₂⁻ فَايِ حِ لَ يَلِيْ عِضْ اِلْضَافَةِ حَتِشِ وَكَسِذِ انْ دِرُوجِينِ وَرُافِيِ وَسَطِ حَايِضِ .
الأَخَانِ شُأخِ وَا نَرِشِو " دَ انْ صَرْدَسِنِ لَثْرِيِ سِنَّهْ جَسِ انْ دِسْ وَكْسِيلِ وَا سِاسِ دَا نِضِ يِ حِ قَذْ ذُودِيِ انْ اَلْكَسْرِجِ وَا نَرِشُذَحِ وَرَنِكِ فَّ وَجِدْ انْ بَشِو " وَا اَلِيزُوتِ رُوتِيرُو " حِسِ رُا نِضِ عَمِ يَكِ اُ " حَذِزِ فَا انْ اِنْ هُكْ عَحانِ رَذَحِ رِي عَمِيَانِ شُأخِ وَا لَرِشِو " دَ .

لِلْمَمَاتِ لِدَلَّة: انَّ سَبُون ، الأَزُوبَرُونِشِو " ، انْ شُأخ ، انْ رِشِو " دَ