



HAL
open science

Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées

Mohamed Chakib Edelahi

► **To cite this version:**

Mohamed Chakib Edelahi. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Autre. Université de Marne la Vallée, 2004. Français. NNT: . tel-00008352

HAL Id: tel-00008352

<https://theses.hal.science/tel-00008352>

Submitted on 3 Feb 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Marne-La-Vallée

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université de Marne-La-Vallée

Spécialité : Chimie

présentée et soutenue publiquement par

Mohamed Chakib EDELAHI

le 17 septembre 2004

**Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par
procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux
herbicides phénylurées**

**Contribution to the study of the in situ degradation of pesticides by advanced
oxidation processes involving the use of iron. Application to the phenylureas
herbicides**

Directeurs de thèse :

Prof. Mehmet A. OTURAN

Composition de jury :

Président :	M. Jean PINSON	Professeur, Université de Paris 7
Rapporteurs :	M. Mehdi CHAOUCH	Professeur, Université Dhar El Mehraz- Fès
	M. Jean PINSON	Professeur, Université de Paris 7
Examineurs :	Mme Nihal OTURAN	Dr. Ingénieur, Université de Marne la Vallée
	M. Kacem El KACEMI	Professeur, Université Mohammed V-Agdal - Rabat
	M. Abdelali KOSSIR	Maître de Recherche, CERPHOS- Casablanca

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes aimables sœur et frère Loubna et Aziz

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel

A ma belle sœur Fatim zahra et son petit Abdellah

A tous ceux qui me sont chère

Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le laboratoire des Géomatériaux, CNRS FRE 2455 de l'Université de Marne La Vallée sous la direction du Professeur Mehmet Ali Oturan

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Mehmet Ali Oturan. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Kacem El Kacémi, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche est dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt. j'ai trouvé auprès de lui compétence, rigueur et disponibilité. Il m'est particulièrement agréablement de le remercier pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur Jean Pinsson, Professeur à l'Université Denis Diderot - Paris 7, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Il m'est agréable de témoigner de mon estime et ma reconnaissance à Madame Nihal Oturan, Docteur Ingénieur à l'Université de Marne la Vallée, qui a manifesté le plus grand intérêt à ce travail est a bien voulu y porter jugement. Je lui dois également une profonde gratitude pour son aide, ses conseils et surtout pour ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au Laboratoire.

Monsieur le Professeur Mehdi Chaouch Responsable de l'UFR : Génie des Matériaux et de l'Environnement de la Faculté des Sciences Dhar El Mehraz - Fès m'a fait l'immense plaisir

d'accepter d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Monsieur Abdelali Kossir maître de recherche au CERPHOS d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

L'analyse par spectrométrie de masse a été réalisé grâce à la collaboration du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, dirigé par Monsieur le Professeur Alain Bermond. Je tiens à le remercier vivement sans oublier Monsieur Yann Padellec pour l'aide aux analyses des échantillons et aux discussions des résultats.

J'adresse l'expression de ma vive reconnaissance à Monsieur Michel Madon directeur du Laboratoire des Géomatériaux et de Géologie de l'Ingénieur (G2I) de l'Université de Marne La Vallée, les enseignants chercheurs, personnels et thésards, qui par leurs gentillesse, leurs modestie, leurs aide, leurs conseils et leurs encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire de Chimie de Environnemental, et du laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique

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

Résumé

Les procédés dits d'oxydation avancés (POA) permettent la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Le procédé Electro-Fenton qui fait partie des POA est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses d'herbicides chlorophénylurées. Les performances de ce procédé ont été comparées avec d'autres procédés POA faisant intervenir les ions de fer (ferreux ou ferriques) tels que le réactif de Fenton et le procédé photo-Fenton.

Dans le cas des molécules étudiées (diuron, monuron et fénuron), il a été montré que le taux de minéralisation par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction. Dans le cas de la dégradation photochimique (irradiation UV), la vitesse de dégradation et le taux de minéralisation sont très faibles. La vitesse de dégradation des molécules mères et le taux de minéralisation des solutions d'herbicides étudiés peuvent être significativement augmentés par le couplage de la photochimie et le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Ce couplage permet aussi de diminuer la durée d'irradiation et faire économiser d'énergie. Dans le cas du procédé Electro-Fenton, la cinétique de dégradation et de minéralisation dépend des paramètres expérimentaux tels que la concentration du catalyseur, l'intensité du courant appliqué, le pH du milieu, etc.

La réactivité des chlorophénylurées vis-à-vis des radicaux hydroxyles varie en fonction du nombre d'atomes de chlore substitués sur le cycle aromatique. La vitesse de réaction de dégradation croît dans l'ordre suivant : diuron (2 Cl substitués), monuron (1 Cl substitué) et fénuron (sans Cl substitué). L'étude de la minéralisation de ces herbicides a montré que les taux d'abattement de carbone organique en terme de DCO dépassent les 90% pour une durée de traitement de 3 heures dans le cas du procédé Electro-Fenton. Le mécanisme de minéralisation des herbicides chlorophénylurées est initié par l'attaque des radicaux hydroxyles de la molécule de départ sur deux sites : le groupement N-terminal et le cycle aromatique générant des sous-produits. Plusieurs sous-produits de dégradation aromatiques qui sont principalement issus d'une oxydation du groupement N-terminal suivie d'une hydroxylation du cycle aromatique et de substitution d'atomes de chlore sur le cycle aromatique ont été identifiés. Des oxydations successives mènent à l'ouverture oxydante du cycle aromatique avec la formation des acides carboxyliques et ions minéraux.

Une comparaison des performances de minéralisation par les différents procédés étudiés a montré que les procédés photo-Fenton et Electro-Fenton permettent d'atteindre des taux de minéralisation très importants (de l'ordre de 93%). Le procédé Electro-Fenton semble être favorisé avec non utilisation de réactifs chimiques et une faible consommation d'énergie électrique.

Abstract

Advanced oxidation processes (AOP) permit the total degradation (mineralization) in aqueous solutions of hazardous organic molecules for human being and for the environment. Electro-Fenton process which made part of AOP has been applied to phenylureas herbicides. Performances of this process has been compared with other AOP involving the use of iron (ferrous or ferric) such as Fenton reagent and photo-Fenton process.

In the case of studied herbicides (diuron, monuron and fenuron), it has been shown that mineralization rate by Fenton process ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) increase with the increase of reagents concentrations and time of reaction. In the case of the photochemical degradation (UV irradiation), the degradation and mineralization rates are very low. The degradation rate of parent molecules and mineralization efficiency of studied herbicides can be enhanced significantly by coupling photochemistry with Fenton reagent ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). This coupling allow also the decrease of irradiation time and saving of electrical energy. Concerning the Electro-Fenton process, the kinetics of degradation and mineralization depends on experimental parameters such as catalysis concentration, applied current intensity, etc.

The reactivity of chlorophenylureas herbicides toward hydroxyl radicals is a function of the number of chlorine atoms substituted on the aromatic cycle. Degradation rate increase as following: diuron (2 Cl substituted), monuron (1 Cl substituted) and fenuron (no Cl substituted). Mineralization study of these herbicides showed that the abatement rate of organic carbon in term COD were up to 90% for a treatment time of 3 hours in the case of Electro-Fenton process. A general pathway for the mineralization of chlorophenylureas herbicides is initiated by the attack of the hydroxyl radicals of the parent molecule on two positions: the *N*-terminal group and the aromatic cycle leading to a several by-products. Several aromatic by-products which are mainly issued by an oxidation of the *N*-terminal group followed by a hydroxylation of the aromatic cycle and substitution of chlorine atoms on the aromatic cycle have been identified. Further oxidations steps involve oxidative opening of the aromatic ring, leading to carboxylic acids and inorganic ions.

A comparison of the mineralization performances of different studied processes showed that photo-Fenton and Electro-Fenton processes permit to reach a very important mineralization rate (93%). The Electro-Fenton process can be considered the more efficient techniques with no use of chemicals and low energy consumption.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	3
RESUME.....	5
ABSTRACT	6
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES TABLEAUX	11
LISTE DES FIGURES.....	14
INTRODUCTION.....	18
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	22
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	22
I-1 GENERALITES SUR LES HERBICIDES	22
I-1.1 CONTEXTE DE L'UTILISATION DES HERBICIDES.....	22
I-1.2 NATURE DES HERBICIDES	23
I-1.3 DEVENIR DES HERBICIDES	23
I-1.3.1 Dégradation.....	23

I-1.3.2 Immobilisation / Adsorption.....	24
I-1.3.3 Transfert vers les eaux souterraines.....	25
I-1-4 USAGE ET PROPRIETES DES CHLOROPHENYLUREES	25
I-1.4.1 Choix de herbicides phénylurées	25
I-1.4.2 Structure chimique.....	25
I-1.4.3 Mode d'action des phénylurées	27
I-1.4.4 Propriétés physico-chimiques et toxicité des phénylurées.....	27
I-2 DEPOLLUTION DES EAUX	30
I-2.1 PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES	30
I-2.2 PROCÉDÉS BIOLOGIQUES	30
I-3 PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS	31
I-3.1 REACTIVITE DES RADICAUX HO [•]	31
I-3.2 MECANISMES REACTIONNELS ET MODE D' ACTION DES RADICAUX HYDROXYLES.....	31
I-3.3 CONSTANTES CINETIQUES DE REACTIONS ENTRE LES HO [•] ET COMPOSES ORGANIQUES	32
I-3.4 DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES.....	34
I-3.5 REACTIVITE DES RADICAUX HYDROPEROXYLE ET SUPEROXYLE (HO ₂ /O ₂ ^{•-})	34
I-3-6 GENERATION DES RADICAUX HYDROXYLES PAR LES DIFFERENTS POA.....	35
I-3.6.1 Procédés Fenton.....	37
I-3.6.2 Procédés photochimiques	40
I-3.6.3 Irradiation avec les ultrasons	47
I-3.6.4 Méthodes électrochimiques	48
I-4 DEGRADATION DES CHLOROPHENYLUREES.....	51
I-4.1 DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE	51
I-4.1.1 Photolyse des chlorophénylurées en milieu aqueux	51
I-4.1.2 Dégradation photoinduite par le Fe(III).....	54
I-4.2 DEGRADATION PAR VOIE CHIMIQUE	54
I-4.2.1 Dégradation catalytique en milieu acide tamponné.....	54
I-4.2.2 Oxydations par O ₃ et O ₃ / H ₂ O ₂	55
I-4.3 DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE	58
I-4.4 : PROCEDE PHOTO-FENTON	62
I-4.4.1 :Système Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV.....	62
I-4.4.2 Système Fe ³⁺ -oxalate/H ₂ O ₂ /UV	65
I-4.5 DEGRADATION PAR REACTIF DE FENTON (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	65
I-4.6 COMPARAISON DES SYSTEMES D'OXYDATIONS : Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ET O ₃ /H ₂ O ₂	67
I-5 CONCLUSIONS.....	68

CHAPITRE II PROTOCOLES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES 71

II-1 REACTEURS PHOTOCHEMIE ET ELECTROCHEMIE.....	71
II-1.1 REACTEUR PHOTOCHEMIE	71
II-1.2 LES SOURCES LUMINEUSES.....	72
II-1.2.1 Les lampes à vapeur de mercure	73
II-1.3 DETERMINATION D'UN FLUX PHOTONIQUE INCIDENT.....	74
II-1.3.1 Actinométrie chimique	75
II-1.3.2 Principes de l'actinométrie au ferrioxalate.....	75
II-1.3.3 Mesures de rendements quantiques par actinométrie chimique	76
II-1.4 CARACTERISTIQUES DU REACTEUR PHOTOCHEMIE UTILISE.....	77
II-1.4.1 Lampe UV utilisée.....	77
II-1.4.2 Photolyse de l'actinomètre	77
II-1.4.3 Calcul du flux photonique incident	77
II-1.5 REACTEUR D'OXYDATION PAR PROCÉDE ELECTROCHEMIE.....	80
II-1.5.1 Description	80
II-1.5.2 Détermination du rendement faradique apparent :	81
II-2 METHODES ANALYTIQUES	82
II-2.1 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE.....	82
II-2.1.1 Principe d'analyse chromatographique	83
II-2.1.2 Analyse des herbicides et de leurs sous produits de dégradation.....	85
II-2.2 ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.....	87
II-2.2.1 Structure d'un Spectromètre de masse	87
II-2.2.2 Mode d'introduction et d'ionisation.....	88
II-2.3 DOSAGE DES IONS CHLORURE	89
II-2.3.1 Principe.....	89
II-2.3.2 : Courbe d'étalonnage	90
II-2.4 : DOSAGE DES IONS NITRATE.....	90
II-2.4.1 Principe du dosage.....	90
II-2.4.2 : Courbe d'étalonnage	91
II-2.5 : MESURE DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO)	91
II-2.5.1 Principe du dosage.....	91
II-2.5.2 Expression des résultats.....	92

**CHAPITRE III OXYDATION DES CHLOROPHENYLUREES PAR LES PROCEDES
FENTON (Fe²⁺/H₂O₂), PHOTOLYSE ASSISTEE (H₂O₂/UV) ET PHOTO-FENTON (Fe³⁺/UV
OU Fe³⁺/H₂O₂/UV) 95**

III-1 OXYDATION DES CHLOROPHENYLUREES PAR REACTION DE FENTON.....	95
III-1.1 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LE RENDEMENT DE MINERALISATION	95
III-1.1.1 Température	95
III-1.1.2 pH du milieu.....	95
III-1.1.3 Quantités relatives de réactifs (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	96
III-1.2 INFLUENCE DU RAPPORT R.....	99
III-1.3 COMPARAISON DE L'EFFICACITE DU SYSTEME SUR LES TROIS HERBICIDES	100
III-2 DEGRADATION PHOTOCHEMIE DES CHLOROPHENYLUREES	101
III-2.1 ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION	101
III-2.1.1 Dégradation de diuron.....	101
III-2.1.2 Dégradation de monuron et fénuuron	104
III-2.1.3 Dégradation d'un mélange des herbicides : diuron + monuron + fénuuron.....	107
III-2.2 DETERMINATION DES CONSTANTES APPARENTES ET ABSOLUES DE LA REACTION AVEC LES RADICAUX HYDROXYLES.....	110
III-2.3 DETERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES	112
III-2.4 ETUDE DE LA MINERALISATION	112
III-2.4.1 Minéralisation par Fe ³⁺ /UV.....	117
III-2.4.2 Minéralisation par Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	118
III-3 CONCLUSION.....	122

**CHAPITRE IV DEGRADATION DES CHLOROPHENYLUREES PAR PROCEDE
ELECTRO-FENTON 126**

IV-1 ETUDE CINETIQUE.....	126
IV-1.1 SUIVI DE LA DEGRADATION PAR CLHP	126
IV-1.2 DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ABSOLUES ET APPARENTES	133
IV-1.3 INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	135
IV-1.3.1 Influence de l'intensité du courant appliqué.....	136
IV-1.3.2 Effet de la concentration du catalyseur.....	137
IV-2 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS	138
IV-2.1 ATTAQUE DE LA FONCTION N-DISUBSTITUEE.....	140
IV-2.2 HYDROXYLATION DU CYCLE AROMATIQUE.....	142

IV-2.3 SUBSTITUTION D'UN ATOME DE CHLORE	142
IV-3 ETUDE DE LA MINERALISATION	143
IV-3.1 SUIVI DE LA MINERALISATION PAR MESURE DE LA DCO	143
IV-3.2 EVOLUTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES GENERES	145
IV-3.3 CINETIQUE DE FORMATION DES IONS CHLORURE ET NITRATE.....	148
IV-3.4 EFFICACITE DU COURANT APPARENT.....	150
IV-4 MECANISME DE DEGRADATION.....	152
IV-5 COMPARAISON DE PERFORMANCES DES PROCEDES CHIMIQUE, PHOTOCHEMIE ET	
ELECTROCHEMIE	155
IV-6 CONCLUSION	157
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>159</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	<u>163</u>

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Structure des pesticides de la famille phénylurées	26
Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité de phénylurées.....	29
Tableau 1.3 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [32]	31
Tableau 1.4 : Constante de vitesse de réaction de O ₃ et HO· avec différentes molécules organiques en milieu aqueux. [35-37].....	33
Tableau 1.5: Classification des Procédés d'Oxydations Avancées.....	36
Tableau 1.6: Réactions de propagation et de termination [49]	37
Tableau 1.7 : Mécanismes de décomposition de H ₂ O ₂ par Fe ³⁺ [54].....	38
Tableau 1.8 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe(III) [75-76]	42
Tableau 1.9 : Concentration du DCPMU, DCPU et de DCA formés lors de l'oxydation du diuron par O ₃ et O ₃ /H ₂ O ₂ (C ₀ = 5mg L ⁻¹ , pH = 7, Ozone appliqué = 6 mg L ⁻¹ , Temps de réaction = 30min).....	56
Tableau 1.10 :COT des solutions de diuron avant et après oxydation par O ₃ et O ₃ /H ₂ O ₂	56
(C ₀ = 5 mg L ⁻¹ , pH = 7, Ozone appliqué = 6 mg L ⁻¹ et temps de réaction = 30 min)	56
Tableau 1.11 :Constante cinétique apparente k _{p(app)} de dégradation du diuron et monuron par ozonation sous deux conditions : a) : [O ₃] : 2 mg/min, [H ₂ O ₂] : 1 mg/min et pH = 7 ; b) : [O ₃] : 4 mg/min, [H ₂ O ₂] : 2 mg/min et pH = 5,6.....	57
Tableau 1.12 : Décomposition du fénuron par l'ozone [128].....	57
Tableau 1.13 : Dégradation du fénuron par procédé photo-Fenton.....	64
Tableau 1.14 : Constante de vitesse d'oxydation des solutions contenant de diuron et de l'atrazine par Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ en présence d'oxygène ou en solution dégazée par N ₂	66
Tableau 1.15 : Décomposition du fénuron par réactif de Fenton	67
Tableau 1.16 : Comparaison de dégradation de diuron et de monuron par les procédés O ₃ /H ₂ O ₂ et Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ [135].	67
Tableau 2.1 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure [146].	74
Tableau 2.2 : Rendements quantiques des actinomètres chimiques en phase liquide d'après BRAUN et al [141] et NICOLE [142].....	75
Tableau 2.3 : Résultats de l'actinométrie chimique au ferrioxalate de potassium	78
Tableau 2.4 : Temps de rétention (t _r) pour le dosage des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation cycliques.....	86
Tableau 3.1 : Influence de la concentration en réactifs sur le taux d'abattement des herbicides (diuron, monuron et fénuron) par procédé Fenton.....	98
Tableau 3.2 : Comparaison de temps d'irradiation nécessaire pour une dégradation total de différents herbicides chlorophénylurées par les différents procédés photochimiques étudiés.....	107

Tableau 3.3 :	Valeurs des constantes apparentes (k_{app}) et absolues (k_{abs}) de la réaction : Herbicides + $HO\cdot \rightarrow$ produits, des herbicides chlorophénylurées déterminées selon différents procédés photochimiques.	111
Tableau 3.4 :	Rendements quantiques apparents de la photoréaction des herbicides chlorophénylurées avec $HO\cdot$ selon les différents procédés photochimiques.	113
Tableau 3.5 :	Comparaison des performances de minéralisation du diuron en terme de DCO par les procédés $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+}.	115
Tableau 3.6 :	Comparaison des performances de minéralisation du monuron en terme de DCO par les procédés $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+}.	116
Tableau 3.7 :	Comparaison des performances de minéralisation du fénuron en terme de DCO par les procédés $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+}.	116
Tableau 4.1 :	Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) et absolues (k_{abs}) pour la dégradation des herbicides chlorophénylurées, déterminées par procédé Electro-Fenton, par compétition avec l'acide benzoïque $k_{abs(AB)} = 4,3 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$	135
Tableau 4.2 :	Identification par CL-SM des produits de dégradation du diuron formés par réactions avec les radicaux $HO\cdot$ au cours de procédé Electro-Fenton.	139
Tableau 4.3 :	Identification par CL-SM des produits de dégradation du fénuron formés par réactions avec les radicaux $HO\cdot$ au cours de procédé Electro-Fenton.	140
Tableau 4.4 :	Evolution de l'Efficacité du courant apparent et de taux d'abattement de DCO de la dégradation des herbicides chlorophénylurées avec $HO\cdot$ selon le procédé Electro-Fenton.	151
Tableau 4.5 :	Comparaison des temps nécessaire pour l'élimination des herbicides par les différents procédés. $[H_2O_2] = 5$ mM, $[Fe^{3+}] = 0,5$ mM, $I = 100$ mA, $[diuron]_0 = 0,17$ mM, $[monuron]_0 = 0,25$ mM et $[fénuron]_0 = 0,2$ mM.	155
Tableau 4.6 :	Comparaison de performance de minéralisation du diuron par les différents procédés. $[H_2O_2] = 5$ mM, $[Fe^{3+}] = 0,5$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM, $I = 100$ mA et $[diuron]_0 = 0,17$ mM, $[monuron]_0 = 0,25$ mM et $[fénuron]_0 = 0,2$ mM.	156

Liste des figures

Figure 1.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [27]..	36
Figure 1.2 : Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton [77]	43
Figure 1.3 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [115].	50
Figure 1.4 : Schéma du mécanisme de déméthylation directe par photolyse en milieu aqueux [117].	52
Figure 1.5 : Influence de la nature des substituants portés par l'urée sur la réactivité du cycle lors de la réaction de déhalogénéation par photolyse [118-119].	52
Figure 1.6 : Schéma de réaction de déhalogénéation/réduction du monuron en solution méthanolique et en absence d'hydrogène [120]......	53
Figure 1.7 :Formation de composés biphényles lors de la photolyse de chlorophénylurées. [123]	54
Figure 1.8 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation chimique du diuron [125]......	55
Figure 1.9 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de diuron dans une solution aqueuse colloïdale des particules Q-TiO ₂ [131]......	59
Figure 1.10 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de monuron [134]. .	61
Figure 1.11 : Schéma du mécanisme réactionnel de dégradation de diuron par photo-Fenton [136]......	63
Figure 2.1 : Schéma du réacteur photochimique utilisé [140]......	71
Figure 2.2 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses [141]......	72
Figure 2.3 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la mise en œuvre du procédé Electro-Fenton [114]. ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : Contre électrode et ECS : électrode au calomel saturé.....	81
Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage des ions chlorure. Concentration d'étalons allant de 10 ⁻² à 10 ⁻⁵ M...	90
Figure 2.5 : Courbes d'étalonnage des ions nitrate. Concentration d'étalons allant de 10 ⁻² à 10 ⁻⁵ M....	91
Figure 3.1 :Evolution du taux d'abattement de la DCO de solution aqueuse de monuron ([monuron] ₀ = 0,25 mM) par procédé Fenton à différents rapport R.....	99
Figure 3.2 : Evolution de taux d'abattement de DCO de solutions aqueuses d'herbicides par procédé Fenton à R=10 avec [H ₂ O ₂] = 5 mM et [Fe ²⁺] = 0,5 mM.....	100
Figure 3.3 : Suivi Chromatographique des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de diuron (C ₀ = 0,17 mM) par procédé photo-Fenton (système Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV, [Fe ³⁺] = 0,1 mM, [H ₂ O ₂] = 1 mM) et V = 450 mL, a: 0 min, b: 1 min, c: 2 min et d: 5 min.....	102
Figure 3.4 : Cinétique de dégradation de diuron par procédé photochimiques utilisant les systèmes UV seul, UV/H ₂ O ₂ (photolyse de H ₂ O ₂) et UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (photo-Fenton).....	103
Figure 3.5 : Suivi CLHP des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de monuron(C ₀ = 0,25 mM, V = 450 mL) par procédé UV/H ₂ O ₂ ([H ₂ O ₂] = 2,5 mM), a: 0 min, b: 5 min, c: 15 min et d: 30 min.....	104

Figure 3.6 : Suivi CLHP des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de fénuron ($C_0 = 0,20$ mM, $V = 450$ mL) par procédé UV direct, a: 0 min, b:10 min, c: 20 min et d: 45 min.....	106
Figure 3.7 : Cinétiques de dégradation de monuron par différents procédés photochimiques. $C_0 = 0,25$ mM et $V = 450$ mL.....	106
Figure 3.8 : Cinétiques de dégradation de fénuron par différents procédés photochimiques. $C_0 = 0,20$ mM et $V = 450$ mL.....	106
Figure 3.9 : Suivi chromatographique de la cinétique de dégradation d'une solution de mélange de trois herbicides par procédé Photo-Fenton, $[\text{diuron}]_0: 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0: 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0: 0,20$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1$ mM, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,1$ mM et $V= 450$ mL, a: 0 min, b: 5 min, c: 10 min et d: 15 min.	108
Figure 3.10 : Courbes cinétiques de dégradation des herbicides de solution du mélange par procédé photo-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0 = 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0 = 0,20$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ mM, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ mM et $V= 450$ mL.....	109
Figure 3.11 : Détermination de la constante cinétique de la réaction entre le diuron et les radicaux HO. Lors de la dégradation photochimique par procédé photo-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17$ mM, $[\text{Acide benzoïque}]= 0,2$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1$ mM et $[\text{Fe}^{3+}]= 0,1$ mM.....	110
Figure 3.12 : Suivi de la minéralisation en terme de DCO des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron et de leur mélange au cours du procédé photo-Fenton. $[\text{diuron}]_0: 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0: 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0: 0,20$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1$ mM, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,1$ mM et $V= 450$ mL.	114
Figure 3.13 : Taux d'abattement de DCO des herbicides chlorophénylurées par le procédé Fe^{3+}/UV , $[\text{diuron}]_0: 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0: 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0: 0,20$ mM, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,5$ mM et $V= 450$ mL... ..	117
Figure 3.14 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron par procédé photo-Fenton à différents rapports R. $[\text{diuron}]_0: 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0: 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0: 0,20$ mM, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,25$ mM et $V= 450$ mL.	118
Figure 3.15 : Schéma du mécanisme de minéralisation au cours du procédé photo-Fenton.	119
Figure 3.16 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron par procédé photo-Fenton à rapport R constant. $[\text{diuron}]_0: 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0: 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0: 0,20$ mM et $V= 450$ mL.....	120
Figure 3.17 : Comparaison des performances des procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $[\text{diuron}]_0= 0,17$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5$ mM, $[\text{Fe}^{2+}]= 0,5$ mM, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,5$ mM et $V= 450$ mL.	121
Figure 4.1 : Suivi CLHP de l'évolution chimique d'une solution aqueuse du diuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0= 0,17$ mM, $I= 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,5$ mM et $V= 125$ mL. a : 0 C, b : 25 C, c :50 C et d : 100 C	127
Figure 4.2 : Chromatogrammes CLHP d'une solution aqueuse du monuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{monuron}]_0= 0,25$ mM, $I= 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}] : 0,5$ mM et $V= 125$ mL. a : 0 C, b : 25 C, c :50 C et d : 75 C	128
Figure 4.3 : Suivi CLHP de la dégradation d'une solution aqueuse du fénuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{fénuron}]= 0,20$ mM, $I= 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,5$ mM et $V= 125$ mL. a : 0 C, b : 20 C, c :30 C et d : 60 C.....	129
Figure 4.4 : Cinétiques de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0= 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0= 0,25$ mM et $[\text{fénuron}]_0= 0,20$ mM. $I= 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}]= 0,5$ mM et $V= 125$ mL. ..	130

Figure 4.5 : Chromatogrammes CLHP du solution aqueuse de mélange de 3 herbicides chlorophénylurées (diuron + monuron + fénuuron) lors du traitement par procédé Electro-Fenton, [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM, [fénuuron] ₀ = 0,20 mM, I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL. a : 0 C, b : 40 C, c :80 C et d : 120 C.....	131
Figure 4.6 : Exemple de courbes cinétiques de dégradation d'une solution aqueuse de mélange (diuron + monuron + fénuuron) lors du traitement par procédé Electro-Fenton, [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM, [fénuuron] ₀ = 0,20 mM, I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.....	132
Figure 4.7 : Détermination de la constante de vitesse absolue de la réaction du monuron avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé Electro-Fenton. [monuron] ₀ = 0,25 mM, [AB] ₀ = 0,5 mM, I= 100 mA, [Fe ³⁺] : 0,5 mM et V= 125 mL.....	134
Figure 4.8 : Effet de l'intensité de courant appliqué sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées. [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM, [fénuuron] ₀ = 0,20 mM, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.....	136
Figure 4.9 : Effet de la concentration en Fe ³⁺ (catalyseur) sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton. [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM, [fénuuron] ₀ = 0,20 mM. I= 100 mA et V= 125 mL	137
Figure 4.10 : Identification du 3,4-dichloroaniline au cours de la dégradation de diuron par procédé Electro-Fenton, [diuron]= 0,17 mM, I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 2 mM et V= 125 mL.	141
Figure 4.11 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées au cours du traitement par procédé Electro-Fenton en terme de DCO. [diuron]= 0,17 mM, [monuron]= 0,25 mM et [fénuuron]= 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.	143
Figure 4.12 : Minéralisation de solution du mélange des herbicides chlorophénylurées au cours du traitement par procédé Electro-Fenton en terme de DCO. [diuron]= 0,17 mM, [monuron]= 0,25 mM et [fénuuron]= 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.....	144
Figure 4.13 : Chromatogrammes CLHP d'acides carboxyliques et des échantillons de solution d'herbicide au cours du traitement par procédé Electro-Fenton. [Acide oxalique] = 0,1 mM et [Acide formique] = 0,1 mM. [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM et [fénuuron] ₀ = 0,20 mM. I = 100 mA, [Fe ³⁺] = 0,5 mM et V = 125 mL.....	146
Figure 4.14 : Evolution de l'acide oxalique et formique au cours de traitement des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton. [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM et [fénuuron] ₀ = 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.	147
Figure 4.15: Evolution des ions chlorure et nitrate au cours de traitement des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton. [diuron] ₀ = 0,17 mM, [monuron] ₀ = 0,25 mM et [fénuuron] ₀ = 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.....	149
Figure 4.16 : Evolution du taux d'abattement de DCO et de l'efficacité du courant apparent au cours de la dégradation du diuron par procédé Electro-Fenton. [diuron] ₀ = 0,17 mM, I= 100 mA, [Fe ³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.....	151
Figure 4.17 : Schéma de minéralisation du diuron en solution aqueuse, en présence de l'oxygène par les radicaux hydroxyles généré par procédé Electro-Fenton	153

Introduction

Au cours du XX^{ème} siècle, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ne sont pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des ans. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres et la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO[•] qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène (Fe²⁺/H₂O₂ (réactif de Fenton), O₃/OH⁻, O₃/H₂O₂,) des procédés photochimiques (UV seul, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, photo-Fenton, TiO₂/UV, O₃/UV,...), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, ...).

En ce qui concerne le réactif de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), les applications sont limitées et concernent essentiellement l'épuration d'eaux résiduaires industrielles et la dépollution de sols contaminés. Les principales limitations de ce système sont la nécessité d'opérer à pH acide (pH voisin de 3), la nécessité d'utiliser des grandes quantités de réactifs chimiques et la formation de boues de process sous forme d'hydroxyde ferrique. L'utilisation des irradiations UV permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative.

Le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) est le plus efficace, il s'agit en fait de la réaction de Fenton assisté photochimiquement où l'apport de radiations UV permet de réduire le fer ferrique en fer ferreux, tout en produisant le radical hydroxyle. Cette photoréduction peut ainsi permettre de diminuer les doses de réactifs à mettre en œuvre.

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux peuvent être produits en générant à la cathode le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer ferreux, réactif initiaux dans ce processus, à partir de l'oxygène de l'air comme seul réactif chimique et d'une quantité catalytique du fer ferrique. Ce procédé est appelé Electro-Fenton.

L'objectif de cette étude est de montrer en premier temps l'intérêt d'assister la réaction de Fenton photochimiquement ou électrochimiquement pour améliorer son efficacité du traitement. En premier lieu nous avons étudié l'association du rayonnement UV au réactif de Fenton (procédé photo-Fenton) ou au peroxyde d'hydrogène($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Nous avons ensuite démontré en deuxième lieu l'efficacité du procédé Electro-Fenton en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires. L'étude a porté sur l'oxydation des herbicides chlorophénylurées (Diuron, Monuron et Fénuuron) en solution synthétique.

La présence des herbicides diuron, monuron et fénuuron a été mise en évidence dans les eaux de surface et de ruissellement urbaines, parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre. Étant donné la toxicité potentielle de ces herbicides et de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelle s'avère une réelle nécessité.

Dans la première partie du mémoire (chapitre I) nous présenterons une synthèse bibliographique sur la décontamination des eaux par les pesticides, les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie photochimique (procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , ...) et électrochimique (Electro-Fenton), ainsi que les mécanismes d'oxydation des chlorophénylurées par différents procédés.

Dans le second chapitre, nous précisons les méthodes expérimentales employées au cours de cette étude et le matériel et les méthodes analytiques utilisés.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de l'oxydation par le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et les différents procédés photochimique (UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$).

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude de dégradation et minéralisation en solution aqueuse des herbicides chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I-1 Généralités sur les herbicides

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production répondant ainsi à une demande de plus en plus forte. En plus de ces progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques plus performants afin de contrer l'infestation de mauvaises herbes. Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents herbicides qui élimineront entièrement ou partiellement les parasites végétaux. Cette intervention est indispensable, puisque les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées. En effet, celles-ci leur rivalisent des ressources nutritives disponibles comme l'eau, les aliments, la lumière et l'air.

I-1.1 Contexte de l'utilisation des herbicides

La lutte chimique pour la protection des cultures est apparue pour la première fois vers les années 1900 mais n'a été réellement exploitée que vers les années 1940 principalement avec l'essor de la biochimie. Le premier herbicide synthétique l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) fut conçu en 1945. A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques furent développées telles les triazines (1955) et les chloroacetamides (1956) [1]. Certains produits chimiques étaient d'abord utilisés en tant qu'insecticides ou fongicides mais, en voyant leurs effets correspondant d'avantage à ceux des herbicides, ils furent intégrés comme tels sur le marché. Avec l'accroissement de l'application des herbicides depuis la deuxième guerre mondiale, les méthodes traditionnelles sont quelque peu délaissées au profit d'une méthode chimique moins coûteuse au niveau de la main-d'œuvre et plus rentable. Aujourd'hui on compte plus de 30 000 types de mauvaises herbes dans le monde et plus de 200 groupes d'herbicides permettant de les contrôler [2-4]. Les herbicides représentent 60% des ventes totales mondiales de pesticides et 90% de ces produits sont utilisés en agriculture [5].

Les herbicides ont été développés dans le but de répondre à une demande grandissante exigeant une meilleure qualité de récolte, une production abondante et ce, tout en diminuant les coûts.

I-1.2 Nature des herbicides

Les herbicides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Dans le premier type, nous retrouvons des composés tels que le chlorate de soude, le sulfate de fer, sulfamate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèses. Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposées et affectées par le produit chimique tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive.

I-1.3 Devenir des herbicides

Une fois les cultures traitées, les herbicides s'éliminent partiellement de différentes façons.

Les trois principales voies d'élimination sont :

- dégradation par voie chimique, microbiologique ou photochimique
- adsorption par les plantes
- drainage en profondeur ou transport latéral par ruissellement

I-1.3.1 Dégradation

La dégradation d'un herbicide se produit quand ce dernier est décomposé aux plus petits composés et éventuellement au dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique [6].

Quand un herbicide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que l'herbicide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue.

a) Photodégradation

La photodégradation fait référence à la dégradation par rayonnement solaire. L'intensité de ce rayonnement varie avec de nombreux facteurs y compris latitude, la saison, temps du jour,

pollution et éclipse par le sol, les plantes, etc. Les études de la photodégradation des herbicides se font généralement sous irradiation par des lampes UV. Le taux de photodégradation déterminé dans le laboratoire peut surestimer l'importance de ce processus dans les champs [7].

b) Dégradation microbiologique

La dégradation microbiologique est une décomposition par des micro-organismes. Différents microbes peuvent dégrader différents herbicides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée [8-9]. Les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent la chaleur, l'humidité et la grande teneur en matière organique.

c) Dégradation chimique

La dégradation chimique est une décomposition conduite par des réactions chimiques incluant l'hydrolyse (réaction avec l'eau), l'oxydation (réaction avec l'oxygène) et dissociation (libération d'ammonium et d'autres groupes chimiques de la molécule mère). L'importance de ces réactions chimiques pour la dégradation des herbicides dans les champs n'est pas bien établie [10].

I-1.3.2 Immobilisation / Adsorption

Les herbicides peuvent être immobilisés par adsorption dans les particules du sol ou piégés par des plantes. Ces deux processus irréversibles isolent l'herbicide et par conséquent arrêtent sa migration dans l'environnement. L'adsorption fait référence à l'attachement de l'herbicide par les particules du sol. Le taux d'adsorption est influencé par les caractéristiques du sol et la nature de l'herbicide. L'adsorption d'un herbicide donné par le sol dépend du pH du milieu, qui par la suite détermine la structure chimique de l'herbicide dans l'environnement. Généralement l'adsorption croît avec l'augmentation de la teneur en matière organique dans le sol [11-13], teneur en argile, et sa capacité d'échange cationique, elle décroît avec l'augmentation du pH et de température.

I-1.3.3 Transfert vers les eaux souterraines

La dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration de l'herbicide dans le sol, et donc sur les quantités des résidus susceptibles de migrer vers la nappe phréatique. Le transfert des herbicides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons : soit par le transfert à partir de la zone de traitement provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) [13-15]. Soit également par élévation de température ou de vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersion au cours du traitement. Les quantités transférées dépendent donc essentiellement des conditions météorologiques qui suivent la période du traitement. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application (pré- ou post-semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol), des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matière organique, porosité, etc.). La mesure de la persistance d'un herbicide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau

I-1-4 Usage et propriétés des chlorophénylurées

I-1.4.1 Choix de herbicides phénylurées

Les herbicides phénylurées sont quelques unes des matières actives utilisées par les collectivités ou les services de l'état pour le désherbage des bordures de voirie ou des voies ferrées et aussi utilisé par les agriculteurs [16-17]. Leurs présences a été mise en évidence dans les eaux de surface et de ruissellement urbaines, parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre [18]. Etant donné la toxicité potentielle de ces herbicides et de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles s'avère une réelle nécessité.

I-1.4.2 Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ($H_2N-CO-NH_2$). 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. Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (Tableau 1.1)

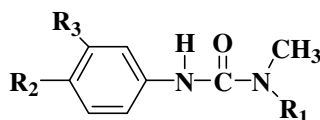
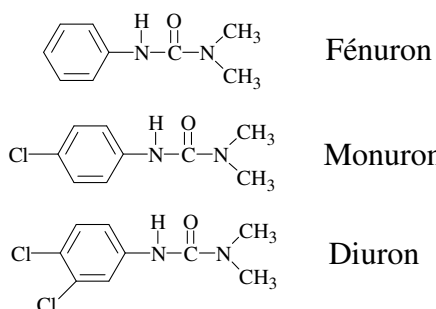


Tableau 1.1 : Structure des pesticides de la famille phénylurées

Nom usuel	R2	R3	Nom chimique
R1= CH3			
Fénuron	H	H	3-phényl-1,1-diméthylurée
Monuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
Diuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Fluométron	H	CF ₃	3-(3-trifluométhylphényl)-1,1-diméthylurée
Chlorotoluron	CH ₃	Cl	3-(3-chloro-4-méthylphényl)-1,1-diméthylurée
Métoxuron	CH ₃ O	Cl	3-(3-chloro-4-méthoxyphényl)-1,1-diméthylurée
Chloroxuron	Cl-(C ₆ H ₄)-O	H	3-(4-[4-chlorophénoxy]phényl)-1,1-diméthylurée
Isoproturon	iPr	H	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
R1= OCH₃			
Monolinuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Linuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Métobromuron	Br	H	3-(4-bromophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Chlorbromuron	Br	Cl	3-(4-bromo-3-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée

En dehors de ces deux groupes, certains phénylurées spécifiques ont été développées telles que le siduron [3-phényl-1(2-méthylcyclohexyl)urée] ou le daimuron [3-(4-méthylphényl)-1-(1-méthyl-1-phényléthyl)urée].

Découvertes dans les années 1950, les phénylurées ont des propriétés herbicides. La variété des substituants introduits dans leur structure permet d'obtenir des produits sélectifs. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi trois herbicides phénylurées qui appartiennent au groupe des pesticides N-diméthylés et varient par la nature des substituants du cycle : diuron (2 Cl substitués), monuron (1 Cl substitué) et fénuron (pas de chlore substitué).



L'utilisation de ces herbicides varie selon leur sélectivité. Ils sont employés à des taux de l'ordre du kg/ha [18]

- fénuuron : sur les champs des céréales.
- monuron : sur les surfaces non cultivées, notamment dans les fossés d'irrigation et de drainage.
- diuron : sur grande culture, viticulture, culture légumières et culture tropicale.

I-1.4.3 Mode d'action des phénylurées

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. Absorbées par les racines de la plante, les molécules de pesticides migrent ensuite par la sève jusqu'aux feuilles. Elles pénètrent alors dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II [16].

La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs. Les phénylurées sont généralement dégradés au sein des plantes par des réactions d'oxydations concernant principalement la fonction alkyle portée par le cycle ou l'azote terminal. Les produits formés correspondent à des composés *N*-désubstitués.

I-1.4.4 Propriétés physico-chimiques et toxicité des phénylurées

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques des phénylurées faisant l'objet de cette étude sont regroupés dans le Tableau 1.2.

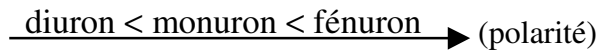
a) Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau des phénylurées étudié est de l'ordre du mg/L. On note un accroissement de la solubilité avec la diminution du nombre de chlore substitué sur le groupe phényle.

diuron < monuron < fénuuron → (solubilité)

b) Coefficient de partage

Le coefficient de partage n-octanol/eau est un paramètre de mesure de polarité d'un composé. Il mesure la distribution à l'équilibre de ce composé entre l'eau et le n-octanole. Ce dernier est un solvant apolaire choisi pour sa polarité similaire à celle des membranes biologiques. Ce coefficient reflète donc la capacité d'un composé à pénétrer passivement dans les organismes vivants. Le classement en fonction de la polarité des phénylurées étudiées est alors le suivant :



c) Volatilité des pesticides

La volatilité d'un composé est évaluée par la pression exercée par la vapeur de ce produit en équilibre avec une phase pure (liquide ou solide) à une température donnée. Dans le cas de phénylurées les valeurs de pression de vapeur sont faibles. Ceci signifie que la volatilisation de ces herbicides lors du traitement joue un rôle négligeable.

d) Adsorption sur le sol

Le paramètre permettant l'évaluation de l'adsorption d'un composé est donc le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{OC}). Une valeur élevée reflète une forte adsorption du pesticide sur le sol. Les valeurs observées pour les phénylurées révèlent leur tendance à s'adsorber sur les sols. Toutefois, plusieurs études mettent en évidence la présence de ces pesticides dans les eaux naturelles, ce qui signifie que cette adsorption n'est pas irréversible [19-20].

e) Toxicité de certaines phénylurées

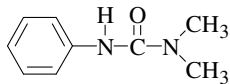
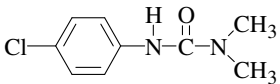
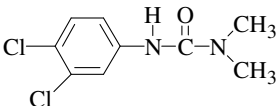
Deux paramètres aisément accessibles permettent l'évaluation de la toxicité d'un pesticide vis-à-vis des mammifères :

- la dose létale provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux (DL_{50}).
- la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité de produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires.

Les phénylurées étudiées présentent une faible toxicité aiguë. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anorexie et l'anémie [21].

Le monuron pourrait de plus présenter des propriétés carcinogènes, mais l'insuffisance des études 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). La mise en évidence de propriétés phytosanitaire supérieure ou égale à celle du pesticide pour certains composés résultant de N-déalkylation entraîne une interrogation quant aux risques pour l'homme [21].

Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité de phénylurées

	Fénuron	Monuron	Diuron
Structure			
Masse moléculaire	164,2	198,7	233,1
Solubilité dans l'eau (mg/L, à 25 °C)	3850	230	42
Log K _{oct-eau}	1,8	2,0	2,9
Pression de vapeur (mPa, à 25°C)	21 mPa (60°C)	0,067	0,01
K _{OC} (cm ³ /g)	42	150	480
DL50 rat ingestion (mg/kg)	-	3600	3400
DJA (µg/kg/jour)	-	-	2

I-2 Dépollution des eaux

Les pesticides et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

I-2.1 Procédés physico-chimiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Ces techniques physico-chimiques ont été largement utilisées au niveau de notre Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA) à la Faculté des Sciences – Rabat pour l'élimination des métaux lourds et des pesticides en solutions aqueuses [22-26].

Dans ce travail, nous avons fait appel aux techniques d'oxydation avancées bien maîtrisées par l'équipe du Pr Oturan du Laboratoire des Géomatériaux de l'Université de Marne la Vallée.

L'objectif recherché est de montrer l'efficacité ainsi que les limites de chacune de ces deux grandes techniques en vue de leur utilisation dans un procédé global de traitement des eaux contaminées essentiellement par les polluants organiques.

I-2.2 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents réfractaires par des technologies d'oxydations pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradables incluant les procédés de dégradation photochimique (UV/O₃, UV/H₂O₂), photocatalytique (TiO₂/UV) et oxydation chimique (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) [27-28]. Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis essentiellement sur ces dernières techniques appelées procédés d'oxydation avancés.

I-3 Procédés d'oxydation avancés

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés [27-31] : chimique, photochimique biologique, électrochimique,

I-3.1 Réactivité des radicaux HO[•]

Le radical HO[•] est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (Tableau 1.3). C'est pourquoi l'oxydation par HO[•] a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

Tableau 1.3 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [32]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO [•]	2,8
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂ [•]	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

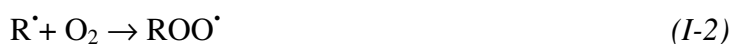
I-3.2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO[•] est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

Par abstraction d'un atome d'hydrogène :



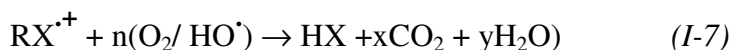
Le radical libre R^\bullet réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy ROO^\bullet , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [33] :



Par addition électrophyle sur la double liaison :



Par transfert d'électrons :



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson et *al.* [34] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl_6 ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

I-3.3 Constantes cinétiques de réactions entre les HO^\bullet et composés organiques

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical HO^\bullet sur des composés organiques est généralement comprise entre $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35-37] comme il est indiqué sur le tableau suivant :

Tableau 1.4 : Constante de vitesse de réaction de O₃ et HO[•] avec différentes molécules organiques en milieu aqueux. [35-37].

Composé	k HO (M ⁻¹ s ⁻¹)	k O ₃ (M ⁻¹ s ⁻¹)
Benzène	7,8 x 10 ⁹	2
Chlorobenzène	4 x 10 ⁹	0,75
Trichloroéthylène	4 x 10 ⁹	17
Aromatiques	10 ⁸ à 10 ¹⁰	1 à 10 ²
Phénols	10 ⁹ à 10 ¹⁰	10 ³
Acide oxalique	0,014 x 10 ⁸	ND
Acide formique	1,3 x 10 ⁸	5
Acide acétique	0,2 x 10 ⁸	≤3 x 10 ⁻⁵

Parmi les différentes classes de composés organiques, nous pouvons noter que le radical hydroxyle :

réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques,

réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (dérivés du phénol et de l'aniline) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants,

présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation,

réagit plus rapidement sur les composés organiques que l'ozone moléculaire.

Compte tenu de la forte réactivité du radical HO[•] sur de nombreuses classes de composés organiques, il se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cela peut représenter un inconvénient au niveau de certaines applications. Cette forte réactivité implique, de surcroît, une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, la durée de demi-vie du radical HO[•] en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ([M]₀ = 1 mM) ayant pour constante cinétique de réaction égale à 10⁸ M⁻¹.s⁻¹ est de 6,9µs.

I-3.4 Détermination des constantes cinétiques

La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO[•] sur les composés organiques (S) est décrite comme suivant :



L'expression cinétique s'écrit

$$v = -d[\text{S}] / dt = k_S \times [\text{S}] \times [\text{HO}^{\bullet}] \quad (I-9)$$

avec [S] = concentration en composé organique. En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit :

$$v = k_{S(\text{app})} \times [\text{S}] \quad \text{avec } k_{S(\text{app})} = k_S \times [\text{HO}^{\bullet}] \quad (I-10)$$

Une méthode de détermination des constantes cinétiques consiste en mise en place de la cinétique compétitive. Le composé S pour lequel on souhaite déterminer la constante cinétique avec les HO[•] est oxydé en présence d'un composé de référence M dont la constante de vitesse absolue est connue :

$$-d[\text{M}] / dt = k_M \times [\text{M}] \times [\text{HO}^{\bullet}] \quad (I-11)$$

$$= k_{M(\text{app})} \times [\text{M}] \quad \text{avec } k_{M(\text{app})} = k_M \times [\text{HO}^{\bullet}] \quad (I-12)$$

l'intégration des équations I-10 et I-12 donne :

$$\ln[\text{S}]/[\text{S}]_0 = -k_{S(\text{app})} \times t \quad (I-13)$$

$$\ln[\text{M}]/[\text{M}]_0 = -k_{M(\text{app})} \times t \quad (I-14)$$

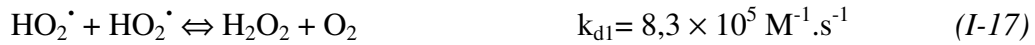
Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln[\text{S}]/[\text{S}]_0 = k_S / k_M \times \ln[\text{M}]/[\text{M}]_0 \quad (I-15)$$

I-3.5 Réactivité des radicaux hydroperoxyde et superoxyde (HO₂[•]/O₂[•])

Les radicaux HO₂[•]/O₂[•] sont formés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition des radicaux ROO[•], de la réduction électrochimique du dioxygène (Electro-Fenton) ou encore par réaction de HO[•] avec H₂O₂. Ils sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical HO[•]. Seuls certaines classes de composés organiques, comme les polyphénols, réagissent avec ces radicaux.

Dans l'eau pure, la recombinaison des radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène et de dioxygène (réactions de dismutation I-17, I-19) et la cinétique est optimale à $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$ [38]



Par contre, ces réactions jouent un rôle important dans la production de HO^\bullet , dans les réactions de propagation et en particulier dans les procédés O_3/OH^- et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et dans les systèmes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

I-3-6 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire HO^\bullet par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [27]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des PO : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 5,0 g/L peuvent être traité par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités des réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure suivante :

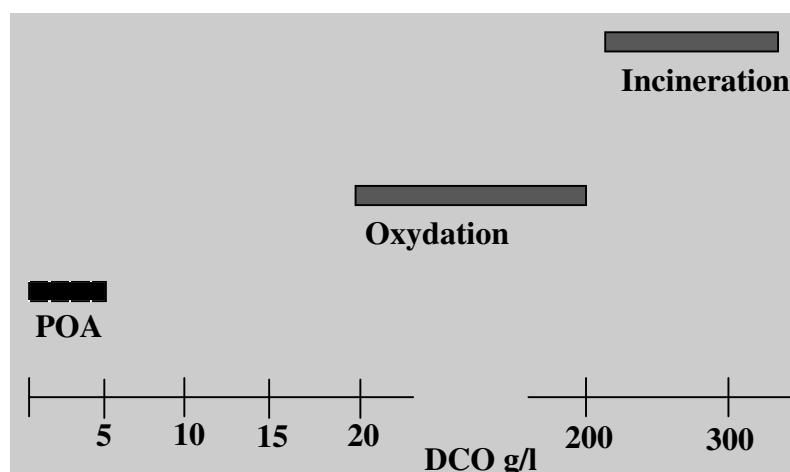


Figure 1.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [27].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactifs et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donné sur le Tableau 1.5.

Tableau 1.5: Classification des Procédés d'Oxydations Avancées

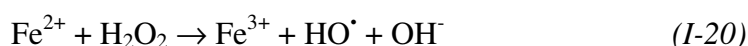
$H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+})$	Fenton
$H_2O_2/ Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Photo-Fenton (Photocatalyse homogène)
$TiO_2/h\nu/O_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assisté
Nouvelles technologies	Electrochimie, Irradiation sous vide et Sonochimie (ultrasons)

Les procédés de production de radicaux hydroxyles utilisés dans le cadre de ce travail aussi que d'autres techniques sont décrits au-dessous.

I-3.6.1 Procédés Fenton

a) Système H₂O₂/Fe²⁺

Le système H₂O₂/Fe²⁺, connu sous le terme de réactif de Fenton [39], a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel [40-44] qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [45-49]. A pH acide (pH < 3 à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par H₂O₂/Fe²⁺ est constitué par la réaction de Fenton :



La vitesse de décomposition de H₂O₂ par le Fe(II) augmente lorsque le pH augmente (≤ 5) car dans cette gamme de pH la forme prédominante Fe(OH)²⁺ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe²⁺.

Tableau 1.6: Réactions de propagation et de termination [49]

Réactions	Constantes (M ⁻¹ s ⁻¹)
HO [•] + H ₂ O ₂ → HO ₂ [•] + H ₂ O	2,7 10 ⁷
HO [•] + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH ⁻	3 10 ⁸
HO [•] + RH → R [•] + H ₂ O	10 ⁷ – 10 ¹⁰
R [•] + O ₂ → ROO [•]	10 ⁸ – 10 ⁹
HO ₂ [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O ₂ + O ₂	8 10 ⁵
HO [•] + HO ₂ [•] → H ₂ O + O ₂	7 10 ⁹
HO [•] + HO [•] → H ₂ O ₂	5 10 ⁹
HO ₂ [•] + Fe ²⁺ → [Fe ³⁺ , HO ₂ ⁻]	1,2 10 ⁶
HO ₂ [•] + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	< 10 ³
R [•] + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + R ⁺	
ROO [•] → Produits	
ROO [•] + Fe ²⁺ + H ⁺ → Fe ³⁺ + ROOH	
ROOH + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + RO [•] + OH ⁻	

Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques (R^\bullet ou ROO^\bullet en présence d'oxygène), (Tableau 1.6). Les radicaux organoperoxy se décomposent pour générer des sous produits plus oxygénés ; fragmentation des sous produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires ($HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$, R^\bullet , RO^\bullet , etc.) [50]. Des études récentes ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ($[Fe^{IV}O]^{2+}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus que des HO^\bullet [51-53].

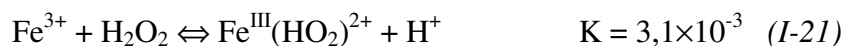
b) Système Fe^{3+}/H_2O_2

Pour le système Fe^{3+}/H_2O_2 , H_2O_2 est décomposé catalytiquement par Fe^{3+} en milieu acide. Le mécanisme réactionnel cité par de nombreux chercheurs implique la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes [54-57] comme il est indiqué sur le tableau suivant :

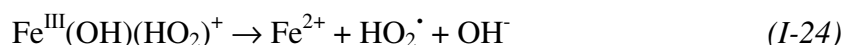
Tableau 1.7 : Mécanismes de décomposition de H_2O_2 par Fe^{3+} [54]

Réactions	Constante
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$	63
$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3,2 \times 10^8$
$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$2,7 \times 10^7$
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2,0 \times 10^4$

Des études spectrophotométriques ont montré que la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} conduit essentiellement à la formation du complexe Fe(III)-hydroperoxy de formule suivante : $Fe^{III}(HO_2)^{2+}$. À forte concentration en H_2O_2 , on assiste à la formation des complexes diperoxy [54]. Des études récentes menées en milieu perchlorate à pH compris entre 1 et 3, ont mis en évidence la formation de deux complexes Fe(III)-hydroperoxy [58] de formule suivante : $Fe^{III}(HO_2)^{2+}$ et $Fe^{III}(OH)(HO_2)^+$:



La formation de ces deux complexes est très rapide est l'équilibre est atteint en quelques seconde après avoir mis en réaction Fe^{3+} et H_2O_2 . Une fois les complexes Fe(III)-hydroperoxy formés ils se décomposent en Fe^{2+} et HO_2^\cdot comme suit :



La vitesse de décomposition du Fe(III)-hydroperoxy n'est pas connue cependant elle est estimée a $1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 30°C [59]. Les radicaux libres générés lors de ces procédés: HO^\cdot et HO_2^\cdot réagissent avec les micropolluants organiques conduisant à leurs minéralisations.

c) Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

i) Effet de la concentration des réactifs – rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [44]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

ii) Effet de pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [40]. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction : i) la formation de complexe ferreux, ii) l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 [43], iii) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

iii) Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [41].

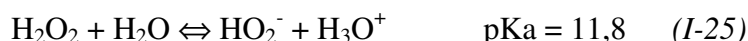
I-3.6.2 Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement [60] (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [61]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et désormais c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants.

Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [62]. Les procédés homogènes (photolyse de H₂O₂, photo-Fenton, etc.) qui se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, etc. pour la catalyse.

a) Photochimie assistée : Photolyse de H₂O₂

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



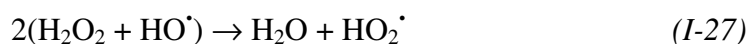
A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H₂O₂ à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles

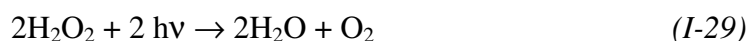
(HO[•]) par coupure homolytique de la liaison O-O [63]. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



H₂O₂ peut aussi entrer en réaction avec les radicaux HO[•] :



La réaction globale est la suivante :



Le rendement quantique de la réaction initiale (I-26) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-29). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson [64].

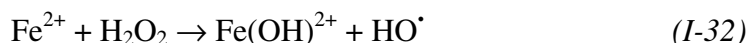
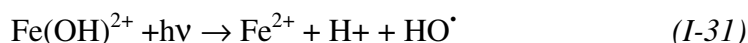
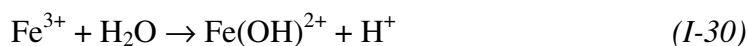
La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photodécomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction.

En conclusion, le rendement quantique global de photolyse de H₂O₂ est important mais son faible coefficient d'extinction (18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹) peut constituer le facteur limitant de ce procédé.

b) Photocatalyse homogène : procédé Photo-Fenton

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [65-74]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme Fe(OH)²⁺. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250<λ<400 nm nettement mieux que l'ion Fe³⁺. La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ en solution aqueuse permet de produire de HO[•] supplémentaire d'une part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe²⁺ d'autre part :



La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production du radical HO[•] dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo-réactivité. Les valeurs de rendement quantiques pour les différentes espèces du fer ferriques sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau 1.8 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe(III) [75-76]

λ (nm)	Espèces	ϵ (L. mol ⁻¹ cm ⁻¹)	ϕ (Rendement quantique de production de HO [•])
254	Fe ³⁺	1500	0,065
254	Fe(OH) ²⁺	1000	-
313	Fe(OH) ²⁺	2000	0,14
360	Fe(OH) ²⁺	400	0.017

Il convient également de signaler que la plupart de ces données sont issues de travaux réalisés par irradiation visible et ayant pour objectif de mieux comprendre la chimie des milieux aquatiques.

Par rapport au réactif de Fenton. L'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photoréduction du Fe(III) participent ensuite à la formation de radicaux HO[•].

Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle. Comme pour le procédé H₂O₂/UV :



Le rendement quantique de photolyse de H₂O₂ est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de HO[•] par photolyse de H₂O₂

($\phi = 1$) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ($\phi \approx 0.07$ à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe(III) car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que H₂O₂ à 254 nm (Fe(III) : $\epsilon \approx 1500$ à $3500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; H₂O₂ : $\epsilon \approx 18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de HO[•] seront (voir Figure 1.2) :

- photoréduction directe du Fe(III),
- photolyse de H₂O₂ (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse,
- réaction de Fenton : réaction entre H₂O₂ avec les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).

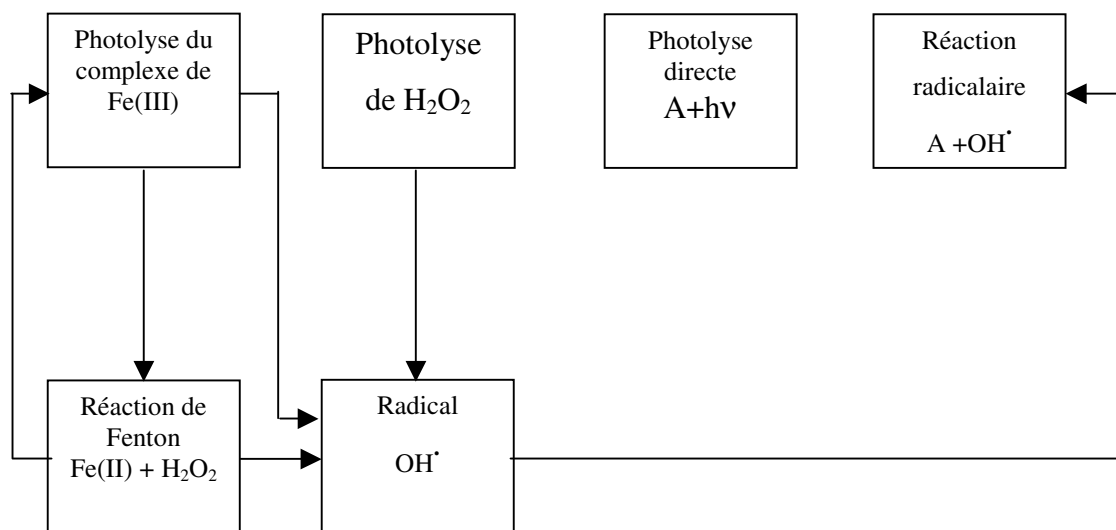


Figure 1.2 : Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton [77]

A est le micropolluant à dégrader

c) Le procédé photo-Fenton modifié (UV/Fe³⁺-oxalate/H₂O₂)

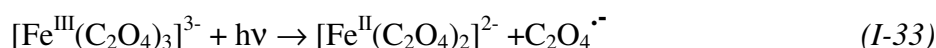
Le réactif de Fenton est très efficace dans un domaine de pH restreint (2 < pH < 4). Le manque d'efficacité du procédé constaté à des valeurs de pH plus élevées est généralement attribué à

la formation de précipités d'oxyhydroxydes ferriques. La formation de ces précipités peut être évitée par l'ajout de ligands du fer ferrique.

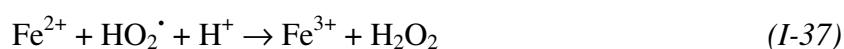
Sun et Pignatello [65] ont étudié la dégradation du pesticide 2-4 D par le peroxyde d'hydrogène et des complexes de Fe(III) à pH 6. Parmi les nombreux ligands testés, certains complexes ferriques ont révélé une activité catalytique vis-à-vis de la dégradation des pesticides. Le mécanisme de dégradation des pesticides est analogue à celui obtenue en absence de ligands. Le fer ferrique est réduit en fer ferreux qui réagit avec H₂O₂ pour former le radical hydroxyle comme dans le cas du réactif de Fenton. La dégradation de composés organiques par le système de fer(III) complexé et le peroxyde d'hydrogène peut être accélérée par les radiations UV ou visible. Certains complexes ferriques (comme ceux contenant de l'oxalate ou du citrate) ne sont pas actifs à l'obscurité mais le deviennent en présence de lumière [78]. Cette amélioration est due à la photolyse des complexes ferriques qui conduit à la formation de fer ferreux.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de composés organiques par le procédé photo-Fenton modifié (en présence d'un ligand de fer). D'après leurs études, ce procédé nécessite des doses de fer moins importantes que les procédés Fenton et photo-Fenton et une dose d'irradiation inférieure aux procédés H₂O₂/UV et photo-Fenton [79].

La réaction de photodécomposition (transfert de charge du ligand vers le métal) des complexes Fe(III)/oxalates Fe(C₂O₄)₃³⁻ s'écrit comme suit :



La photolyse du complexe de Fe(III) est suivie par la dissociation du radical oxalate C₂O₄^{•-}, ce dernier réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le O₂^{•-}, ou O₂^{•-} est en équilibre avec HO₂[•] (pK_a= 4,8) [38]. Le produit de dismutation de HO₂[•]/O₂^{•-} est H₂O₂ selon les réactions suivantes :



Le peroxyde d'hydrogène formé à partir de $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ entre en réaction avec Fe^{2+} donnant lieu à la réaction de Fenton. La constante de vitesse d'oxydation Fe^{2+} par $\text{HO}_2\cdot$ et par H_2O_2 dépend essentiellement de la spéciation du Fe(II) [80]. Safarzadeh-Amiri et *al.* [81], et Kim et Vogelpohl [82] ont montré l'existence d'un pH optimale égale à 3 pour le système Fe(III)-Oxalate/ H_2O_2 /UV. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à pH 6,5.

Le procédé photo-Fenton modifié n'est pas dans tous les cas plus efficace que le procédé photo-Fenton. Waite et *al.* [78] ont montré que la dégradation du phénol par le procédé photo-Fenton est inhibée par l'oxalate. Ce phénomène est vraisemblablement expliqué par la formation du complexe fe(III)/oxalate/phénolate dont la photoréactivité est beaucoup plus faible que celle du Fe(III)/oxalate [82]. Dans certaines conditions d'irradiation, la dégradation de colorants par Fe(III)/ H_2O_2 /UV est également ralentie quand on ajoute de l'oxalate [83]. Par conséquent dans certains cas. Le procédé photo-Fenton peut être préférable au système Fe(III)-oxalate/ H_2O_2 /UV.

L'intérêt du procédé photo-Fenton modifié réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaire et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. En contrepartie, l'addition de composés organiques comme $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans un procédé destiné à éliminer ou réduire une pollution carbonée peut apparaître contradictoire surtout si le procédé est couplé avec un traitement biologique. D'autre part les auteurs donnent peu d'éléments pour la mise en place de ce procédé en réacteur continu, notamment en ce qui concerne la persistance d'oxalate dans le milieu réactionnel.

d) Photocatalyse hétérogène à TiO_2

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [84-85]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à ($\lambda < 385$ nm). Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif



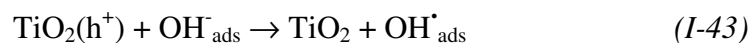
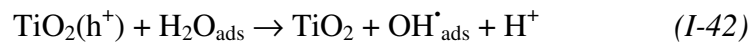
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\cdot-}$ [86]:



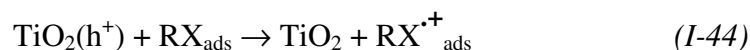
L'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ peut réagir avec H_2O pour donner HO^\cdot , OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capable d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical OH^\cdot [87-88] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :

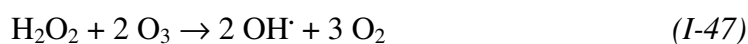
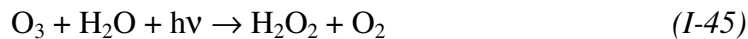


Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [85].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO_2 a été étudié par Vinodgopal et *al.* [89]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques-uns de micropolluants organiques [90].

e) Photolyse de O₃

Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [91]. Le coefficient d'absorption molaire ϵ de O₃ à 254nm est de l'ordre de 3600 M⁻¹cm⁻¹. Le procédé d'oxydation par O₃/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO[•] sont produits à travers différents chemins réactionnels :



Le coefficient d'absorption molaire ϵ de O₃ est 3600 L⁻¹.mol⁻¹.cm⁻¹ est largement supérieur à celui de H₂O₂ (18,6 L⁻¹.mol⁻¹.cm⁻¹) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

I-3.6.3 Irradiation avec les ultrasons

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [92] :

- des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière.
- des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés HO[•], HO₂[•]

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation
- oxydation par les radicaux HO[•] formés lors de la sonolyse de l'eau :

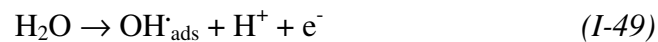


I-3.6.4 Méthodes électrochimiques

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

a) Electrochimie directe

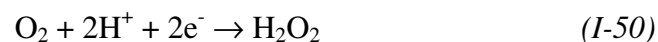
Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. L'oxydation anodique [93-97] est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO₂, eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé (HO[•]) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène



La plupart de solutions aromatiques sont lentement dépolluée utilisant des anodes comme le Pt [98], PbO₂ [99], PbO₂ dopé [100], SnO₂ dopé [101] et IrO₂ [96], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Comninellis et *al.* [93] ont trouvé que 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétique, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés utilisant une anode plus efficace constitué de couches minces de diamant dopé au bore.

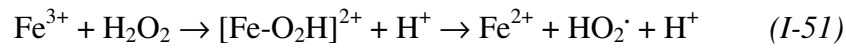
b) Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux pollués impliquant l'électrogénération de H₂O₂ ont été développées [102-107]. Ces méthodes sont basées sur la production continue H₂O₂ en la solution par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de : graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H₂O₂ est nettement amélioré en ajoutant le Fe²⁺ dans la solution à traiter, parce que ce système H₂O₂/Fe²⁺ conduit à la formation des HO[•] Suivant la réaction classique de Fenton (réaction I-20). Les ions ferriques Fe³⁺ générés par cette réaction

peuvent se réduire en Fe^{2+} par différents procédés [108], mettant en jeu H_2O_2 (I-51), HO_2^\cdot (I-52) et/ou les radicaux organiques intermédiaires R^\cdot (I-53), en même temps que la réduction cathodique directe de Fe^{3+} (I-54) :

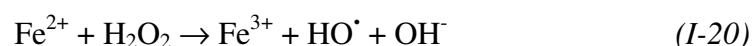


Toutes ces réactions permettent la régénération catalytique du fer ferreux Fe^{2+} . Il faut noter que la régénération en milieu homogène est lente

Très récemment, Oturan et *al.* (Université de marne la Vallée) et Brillas et *al.* (Université de Barcelone) ont développé une cellule d'électrolyse fonctionnant sous courant contrôlé (cellule à deux électrodes) ou à potentiel contrôlé (cellule à trois électrodes ; électrode de travail : feutre de carbone, électrode auxiliaire : grille de platine et électrode de référence : électrode au calomel saturé) pour étudier la dégradation de plusieurs micropolluants organiques [102-104, 109-116]. Dans ce procédé, la réaction de Fenton constitue la source des radicaux hydroxyles en milieu homogène (voie chimique). Mais cette réaction est entièrement contrôlée par électrochimie. Pour ce faire, il est suffisant d'introduire une quantité catalytique d'ions ferriques à la solution initiale. Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont générés simultanément à l'électrode de travail selon les réactions électrochimiques suivantes :



Le réactif de Fenton ainsi généré *in situ* électrochimiquement, la réaction de Fenton prend place en milieu homogène :



On note que l'ion fer (III) se trouve sous forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ au pH aux alentours de 3.

La réaction anodique est l'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire (I-57) qui est utilisé pour une production optimale du peroxyde d'hydrogène (I-55) :

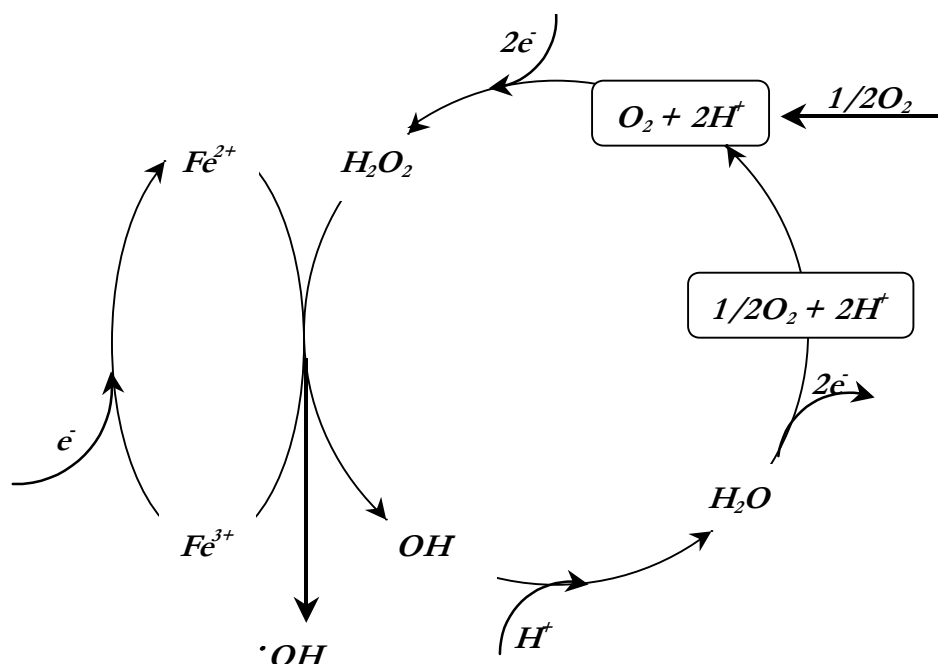


Figure 1.3 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [115].

La Figure 1.3 montre deux cycles catalytiques entrant en jeux dans ce procédé.

L'équation-bilan chimique correspondant au procédé Electro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions (I-55, I-56, I-57 et I-20) :



Cette équation ainsi que la figure 1.3 résument les propriétés catalytiques du procédé Electro-Fenton : les ions ferreux n'apparaissent pas dans l'équation et 75% de l'oxygène utilisé dans le système est généré par la réaction anodique. La production de 2 moles des radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole de dioxygène, qui est fourni par l'air comprimé

L'effet catalytique de Fe^{2+} s'accroît dans le procédé photo-électro-Fenton en irradiant la solution par des radiations UV, ce qui augmente la vitesse de régénération du Fe^{2+} par la photolyse de Fe^{3+} formé à partir de la réaction de Fenton [65,108] :

I-4 Dégradation des chlorophénylurées

Différentes techniques ont été utilisées pour dégrader des herbicides de la famille des chlorophénylurées [117-139]. Parmi ces techniques nous pouvons citer l'ozonation, la photocatalyse, les procédés Fenton et photo-Fenton

I-4.1 Dégradation photochimique

Les premières études réalisées sur la photodécomposition des phénylurées à l'état solide ont mis en évidence qu'une exposition de ces composés aux rayonnements solaires ou aux ultraviolets entraîne leur dégradation partielle ainsi qu'une diminution de leur phytotoxicité [140]. Par suite des travaux ont été menés en milieu aqueux afin d'évaluer la dégradation des phénylurées et d'identifier les sous-produits générés

I-4.1.1 Photolyse des chlorophénylurées en milieu aqueux

L'ensemble des travaux a été réalisé soit sous rayonnement solaire, soit en utilisant des lampes UV simulant ce rayonnement ou fixant une longueur d'onde précise. Les sous-produits identifiés dans le cas des chlorophénylurées résultent essentiellement de quatre voies différentes : *N*-déméthylation, déhalogénéation, hydroxylation et réaction d'isomérisation.

a) *N*-Déméthylation

La formation de composé *N*-déméthylés est supposé s'effectuer via un intermédiaire *N*-hydroxyméthyle (carbinolamine). Un mécanisme a été proposé par Jirkovsky et *al.* [117] considérant que l'étape de déméthylation ne dépend pas de la présence d'oxygène. Ce mécanisme conduit directement au composés *N*-déméthylés en postulant un réarrangement initié par photolyse, suivi d'une hydrolyse.

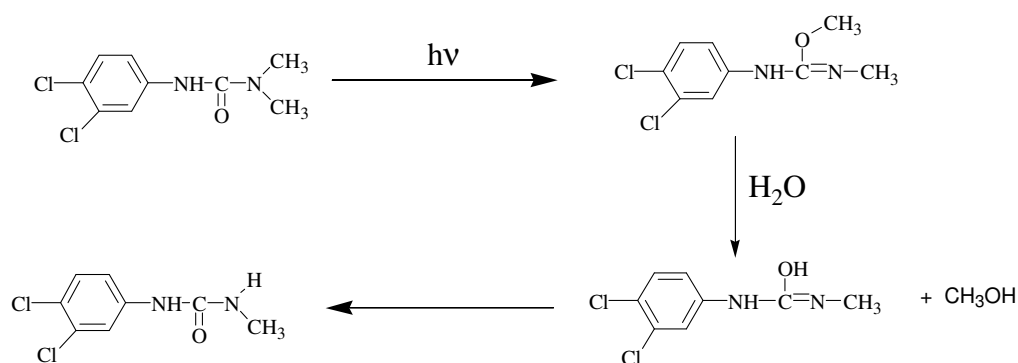


Figure 1.4 : Schéma du mécanisme de déméthylation directe par photolyse en milieu aqueux [117].

b) Déhalogénéation

La déhalogénéation peut être effectuée soit par oxydation, soit par réduction.

i) Déhalogénéation par oxydation

La transformation du diuron par photolyse a été décrite par Tanaka et *al.* [118-119]. Ils ont montré que la substitution du chlore par un hydroxyle s'effectue de façon préférentielle sur l'un ou l'autre des atomes de chlore. La régiosélectivité de la réaction est influencée par la nature des substituants portés en position *N*-terminale. Elle apparaît comme une voie mineure dans le cas du monuron [145].

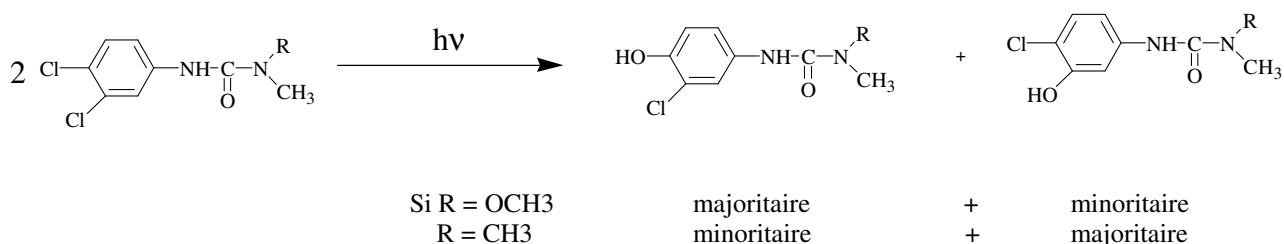


Figure 1.5 : Influence de la nature des substituants portés par l'urée sur la réactivité du cycle lors de la réaction de déhalogénéation par photolyse [118-119].

ii) Déhalogénéation par réduction

Il est à noter que des composés issus d'une déchloration réductrice (substitution par un hydrogène) ont parfois été identifiés (photolyse du diuron) [118-119].

Cette réaction de réduction est favorisée par la présence de méthanol dans le milieu et peut devenir la réaction majoritaire en milieu purement méthanolique [117]. Selon Mazzochi et Rao [120] Il s'agit d'une réaction radicalaire. La réduction s'accompagne d'une oxydation du méthanol en formaldéhyde.

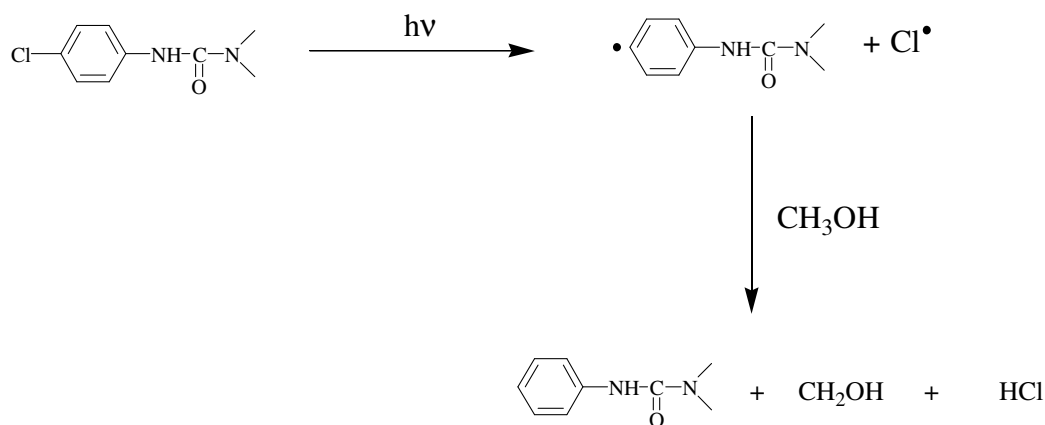


Figure 1.6 : Schéma de réaction de déhalogénéation/réduction du monuron en solution méthanolique et en absence d'hydrogène [120].

D'autre part, la présence de tensioactifs dans le milieu aqueux favorise également ce mécanisme au point de pouvoir annihiler l'hydroxylation même en présence d'oxygène [121].

c) Hydroxylation

L'hydroxylation du cycle aromatique a été observé pour la première fois par Crosby et Tang [122] dans le cas de la photolyse de monuron puis montré pour d'autres phénylurées. Il s'agit d'une voie d'oxydation minoritaire.

d) Réaction d'isomérisation

La formation de sous-produits isomères des phénylurées a été décrite en milieu organique par Mazzochi et Rao [120]. Cette voie de dégradation a depuis lors été mise en évidence en

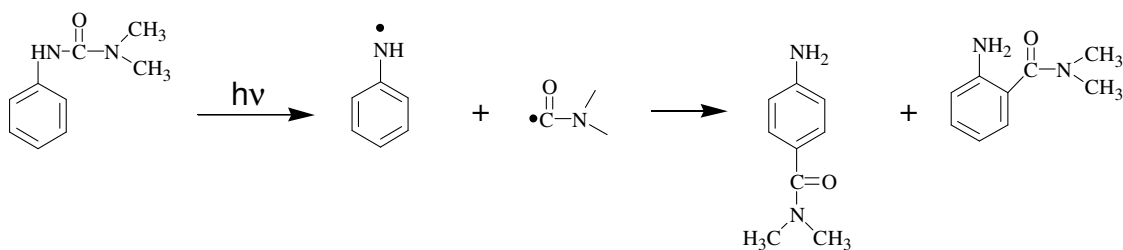


Figure 1.7 :Formation de composés biphényles lors de la photolyse de Fénuron. [123]

milieu aqueux à partir du fénuron [123]. La formation de ces isomères résulterait d'une rupture homolytique de la liaison N-CO suivie d'une recombinaison des radicaux ainsi formés

I-4.1.2 Dégradation photoinduite par le Fe(III)

Mazellier et *al.* [124] ont étudié la dégradation du diuron photoinduite par Fe(III) en solutions aqueuses contenant différentes formes du fer ferrique [monomérique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; dimérique $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$] sous excitation monochromatique à 365nm et rayonnement solaire. La cinétique de dégradation est du 1^{er} ordre quel que soit le pourcentage en $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans la solution du Fe(III).

La nature des principaux sous-produits de dégradation, montre que l'attaque radicalaire de HO^\bullet formé par photolyse de Fe(III), 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 diuron.

Ces mêmes auteurs ont étudié la dégradation du diuron ($[\text{C}] = 0,05 \text{ mM}$) en utilisant des rayonnements solaires. Cette étude a montré qu'après 2h d'exposition aux rayonnements solaire, 90% du diuron disparaît, et les sous-produits de dégradation sont analogues à ceux observés à une irradiation de 365nm. La seule différence est la présence d'une très faible quantité de dichloroaniline, produit nullement observé à 365nm.

I-4.2 Dégradation par voie chimique

I-4.2.1 Dégradation catalytique en milieu acide tamponné

Stefano et *al.* [125] ont étudié la dégradation chimique en solution aqueuse du diuron. Les résultats montrent que cette dégradation est une réaction irréversible et que le 3,4-dichloroaniline est le seul produit détecté contenant un groupe phényle, cette réaction est principalement catalysée par H^+ , OH^- et le tampon phosphates.

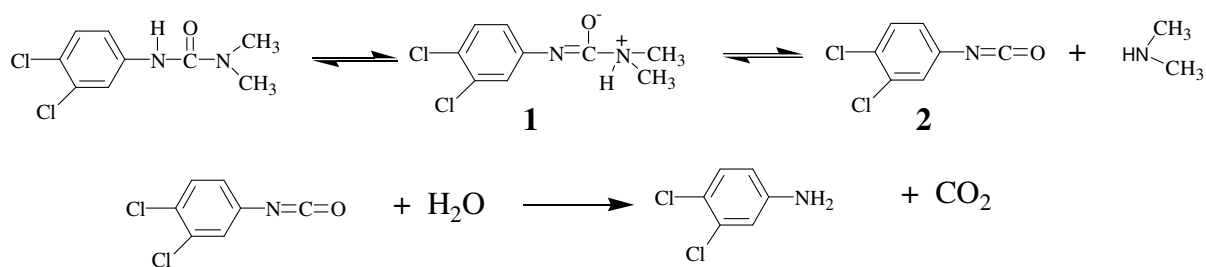


Figure 1.8 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation chimique du diuron [125].

La réaction commence par la formation du zwitterion (1) par catalyse acide-base, qui ensuite donne lieu à la formation du dérivé phényle isocyanate (2) et diméthylamine par réaction non catalytique. A faible concentration en catalyseur (pH de 3 à 11 et faible concentration du tampon), la transformation de (1) en (2) est une étape limitante, alors qu'en forte concentration en catalyseur, la formation de (1) devient une étape limitante. La vitesse d'hydrolyse de (2) est plus importante que sa vitesse de formation, ce qui explique que sa concentration serait toujours très faible et non détectable par HPLC.

I-4.2.2 Oxydations par O₃ et O₃ / H₂O₂

Ce procédé a été utilisé par Ramirez et *al.* [126] pour étudier la dégradation du diuron. Trois sous produits ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) : dichlorophénylméthyleurée (DCPMU), dichlorophényleurée (DCPU) et dichloroaniline (DCA). Le pourcentage d'oxydation du diuron par O₃ et O₃ / H₂O₂ est 80% et 90% respectivement. A l'issus d'essais réalisés sur les solutions à 5 mg L⁻¹ de diuron pour un temps de contact de 30 minutes, les résultats de dosage des produits identifiés de la réaction d'oxydation sont regroupés sur le tableau suivant :

Tableau 1.9 : Concentration du DCPMU, DCPU et de DCA formés lors de l'oxydation du diuron par O₃ et O₃/H₂O₂ (C₀ = 5mg L⁻¹, pH = 7, Ozone appliqué = 6 mg L⁻¹, Temps de réaction = 30min)

Procédé appliqué	Concentration de sous-produit (mole L ⁻¹)		
	DCPMU	DCPU	DCA
O ₃	1,3 . 10 ⁻⁶	5,5 . 10 ⁻⁷	< 6,2 . 10 ⁻¹⁰
O ₃ /H ₂ O ₂	0,9 . 10 ⁻⁶	3,6 . 10 ⁻⁷	< 6,2 . 10 ⁻¹⁰

Pour apprécier la part de minéralisation du diuron par ces procédés Ramirez et *al.* ont effectué le dosage du Carbone Organique Total (COT) dans les échantillons avant et après oxydation. Ils ont montré que lors du traitement du diuron par l'ozone et le couple peroxyde d'hydrogène/ozone, le COT diminue respectivement de 40% et 60% (C₀= 5 mg L⁻¹ et temps de réaction de 30 min). Cette diminution est due a la transformation partielle de la molécule du diuron en CO₂. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1.10 :COT des solutions de diuron avant et après oxydation par O₃ et O₃/H₂O₂ (C₀ = 5 mg L⁻¹, pH = 7, Ozone appliqué = 6 mg L⁻¹ et temps de réaction = 30 min)

Point de prélèvement	O ₃ /H ₂ O ₂ (0,35 mole/mole)		O ₃	
	COT(mg L ⁻¹)	COT(mol L ⁻¹)	COT(mg L ⁻¹)	COT(mol L ⁻¹)
Entrée	2,6	2,16 . 10 ⁻⁴	2,5	2,1 . 10 ⁻⁴
Sortie	1,1	9,2 . 10 ⁻⁵	1,5	1,2 . 10 ⁻⁴
% de minéralisation	60		40	

De même Tahmasseb et *al.* [127] ont étudié la dégradation par ozonation et combinaison O₃/H₂O₂ du diuron et monuron et ils ont montré que ces herbicides sont principalement dégradés en monodeméthyle phényle urée —NH(CH₃) et en formamide. —N(CH₃)(CHO). La vitesse de dégradation du diuron est celle de monuron suit une cinétique de 1^{er} ordre selon l'équation (I-15). Le tableau suivant regroupe les constantes de vitesse apparentes pour le diuron et monuron obtenus sous différentes conditions :

Tableau 1.11 : Constante cinétique apparente $k_{p(app)}$ de dégradation du diuron et monuron par ozonation sous deux conditions : a) : $[O_3]$: 2 mg/min, $[H_2O_2]$: 1 mg/min et pH = 7 ; b) : $[O_3]$: 4 mg/min, $[H_2O_2]$: 2 mg/min et pH = 5,6.

Conditions	a	b
	$k_{p(app)} (10^{-4} s^{-1})$	$k_{p(app)} (10^{-4} s^{-1})$
Monuron	22	9,8
Diuron	27,7	6,5

La comparaison de la constante cinétique $k_{p(app)}$ observé pour les herbicides chlorophénylurées sous les mêmes conditions, démontre bien l'influence de la structure sur la réactivité de l'herbicide. La réactivité du composé dichloré (diuron) est 1,5 fois moins faible que celle du composé monochloré (monuron) sous condition b. Ceci est en accord avec l'effet électro attractif du chlore qui diminue la réactivité du cycle phényle en regard de l'attaque électrophile de l'ozone.

Les produits de dégradation ont été caractérisés par spectrométrie de masse et dans quelques cas comparés à des standards par HPLC-UV. Deux principaux schéma réactionnels ont été observés :

- attaque de la fonction *N*-terminal conduisant à des composés monodéméthylé ($NHCH_3$) et aux formamides de types $N-CH_3(CHO)$
- substitution d'un chlore qui s'effectuant préférentiellement en para de l'urée

D'autre part Acero et *al.* [128] ont mené plusieurs tests pour l'étude de dégradation par ozonation du fénuron en changeant la pression partielle de l'ozone et de pH de la solution tout en maintenant la température constante (20°C). Dans le tableau suivant sont regroupés les taux de conversions X_5 et X_{10} correspondant respectivement à temps de contact de 5 et 10 min.

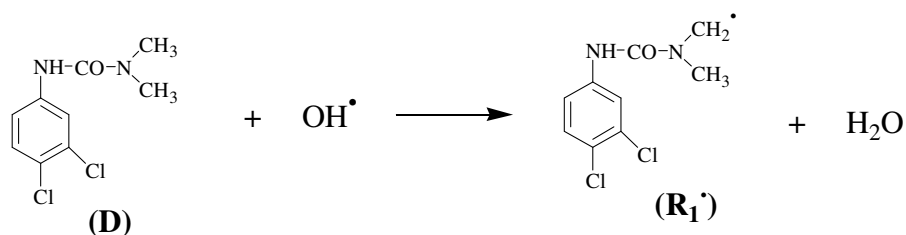
Tableau 1.12 : Décomposition du fénuron par l'ozone [128].

pH	$[O_3]_g (mol L^{-1})$	$X_5(\%)$	$X_{10}(\%)$
5	$4,4 \times 10^{-5}$	44,7	49,8
5	$9,6 \times 10^{-5}$	76,2	93,1
7	$4,4 \times 10^{-5}$	86,6	98,4

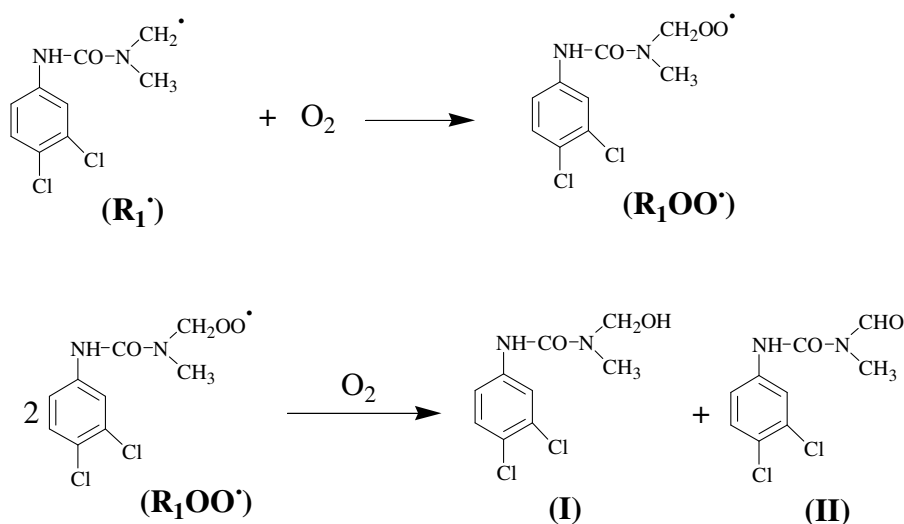
L'influence de la pression partielle d'ozone sur la dégradation est évidente : à grande pression partielle, le taux de conversion du fénuron est plus important. L'augmentation du pH a aussi un effet positif sur les taux de conversion de cet herbicide du fait que la formation des radicaux hydroxyles est accélérée dans ces conditions.

I-4.3 Dégradation photocatalytique

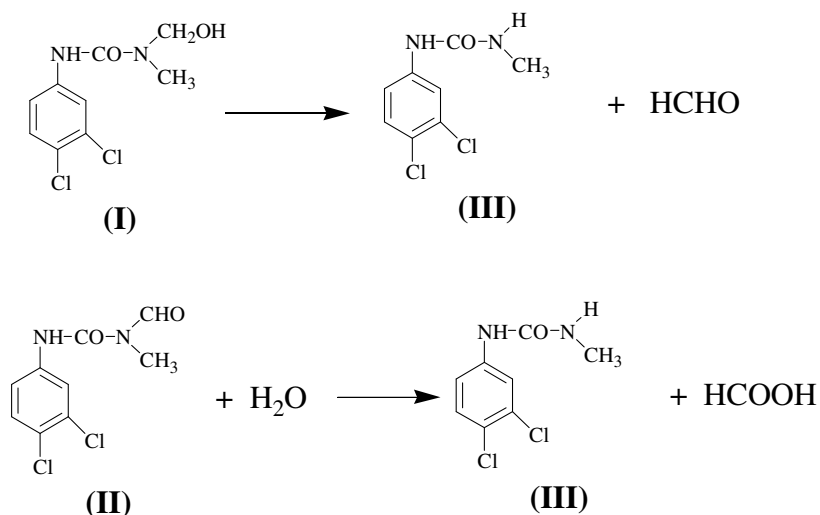
Katerina *et al.* [131] ont étudié la cinétique de dégradation photocatalytique du diuron dans des solutions aqueuses colloïdales des particules de Q-TiO₂, où la vitesse de réaction de formation des radicaux HO[•] est supposé constante. Les radicaux hydroxyles photogénérés à la surface du semi-conducteur réagissent avec un groupe méthyle de la chaîne aliphatique du diuron (**D**) par abstraction d'un atome d'hydrogène, conduisant à la formation du radical **R₁[•]**.



En présence d'oxygène dissous **R₁[•]** réagit avec le dioxygène conduisant à la formation du radical peroxy **ROO[•]**.



Ce dernier se décompose en deux produits intermédiaires primaires **(I)** et **(II)**. Les produits **(I)** et **(II)** sont thermiquement instables en milieu acide. Les deux réactions, la décomposition de **(I)** et l'hydrolyse de **(II)**, donnent le même produit **(III)** comme un intermédiaire secondaire de dégradation.



Le produit **(III)** subit la même attaque par HO^\bullet Comme le diuron **(D)**, sur son groupe méthyle restant conduisant à la formation des intermédiaires tertiaires **(IV)** et **(V)**. Leurs transformations thermales conduisent au produit **(VI)** comme un intermédiaire quaternaire de dégradation du diuron. Le schéma de dégradation proposé est donné sur la figure suivante :

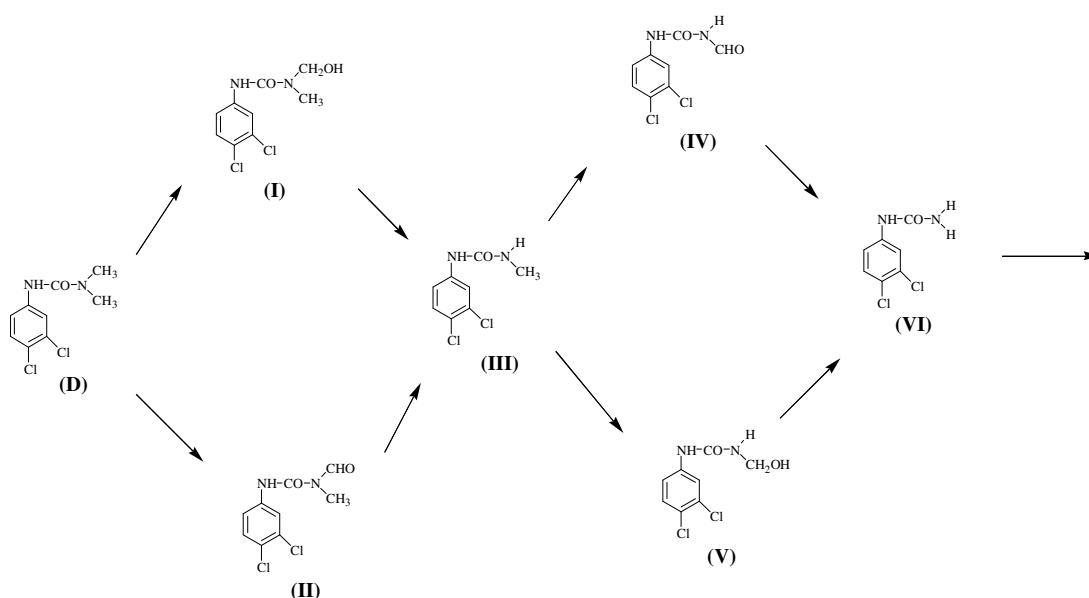
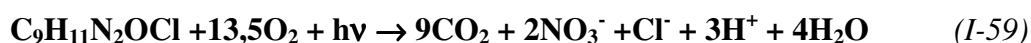


Figure 1.9 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique de diuron dans une solution aqueuse colloïdale des particules Q-TiO₂ [131].

Muneer *et al.* [132] et Kinkennonet *al.* [133] ont étudié la dégradation du diuron par ce même procédé, ils ont montré que le diuron est totalement dégradé après 180 min d'irradiation. Cependant l'élimination du COT prend plus de temps indiquant la formation de plusieurs produits intermédiaires. Le rendement de dégradation du diuron est constant entre pH 3 et 7. Une légère augmentation est observée à pH 9 et au-delà de ce pH il reste constant. Le taux de minéralisation, d'autre part, se manifeste d'une manière complètement différente avec le pH de la réaction montrant une diminution à partir du pH 3 à pH 9 et restant constant après ce pH. Cette grande dépendance avec le pH de la réaction et dû essentiellement aux propriétés redox des particules Q-TiO₂. Ces résultats montrent que le diuron peut être rapidement dégradé par voie photocatalytique au pH élevés, conduisant à la formation des produits intermédiaires plus persistants qu'à ceux produits en milieu acide.

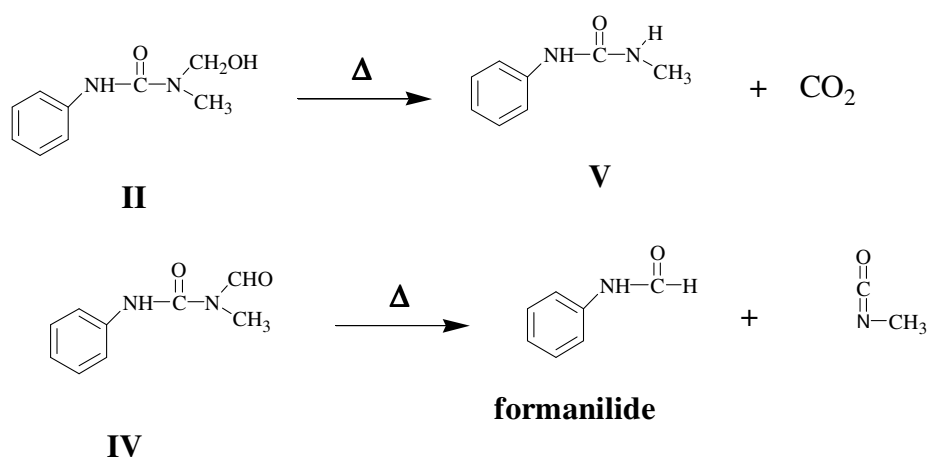
La dégradation photocatalytique du monuron (C₀ = 20 mg L⁻¹) dans des solutions aqueuses de TiO₂ a été étudiée par Pramuro *et al.* [134]. La formation du dioxyde de carbone, atteint sa valeur stœchiométrique après 40 min d'irradiation, confirmant ainsi sa minéralisation totale. De même la formation d'ion chlorure dans la solution atteint sa valeur stœchiométrique après 25 min d'irradiation, tandis que la totalité de l'azote se trouve sous forme d'ions ammonium qui à leurs tours sont lentement oxydé en nitrate. La réaction globale de dégradation est décrite comme suivant :



La cinétique de formation et de décomposition de quelques produits intermédiaires de dégradation a été suivie par HPLC. En particulier ces auteurs ont noté, la formation de 4-chlorophenyl isocyanate, hydroquinone, et 1,2,4-trihydroxybenzene, ces résultats ont permis aux auteurs de proposer un mécanisme de dégradation illustré sur la figure 1.10. Le comportement cinétique de ces dérivés confirme que ces composés aromatiques subissent d'autres transformations, car leurs concentrations deviennent négligeables après 30-35 min d'irradiations. Des produits non aromatiques peuvent rester en solution, mais apparemment seulement pour une courte durée, puisque la formation de CO₂ devient quantitative après 40 min d'irradiation.

Les produits I et III résultant de l'attaque des radicaux hydroxyles sur le cycle aromatique ont été identifiés comme 4- et 2-amino-*N,N*-dimethylbenzamide.

Due à leur grande instabilité thermique, les produits II et IV ne peuvent être identifiés. Mais des informations obtenues sur leurs produits de transformations mettent en évidence que II et IV résultent de l'abstraction d'atomes d'hydrogène du groupe méthyle.



I-4.4 : Procédé Photo-Fenton

I-4.4.1 : Système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Plusieurs travaux effectués par Malato et *al.* [136-138] s'intéressent à l'étude de dégradation du diuron par procédé photo-Fenton. Ils ont montré que cet herbicide se dégrade totalement au bout de 45 min d'irradiation. La cinétique de dégradation suit une loi de 1^{ère} ordre. La vitesse d'élimination du COT est rapide au début de traitement, devienne lente vers la fin de traitement.

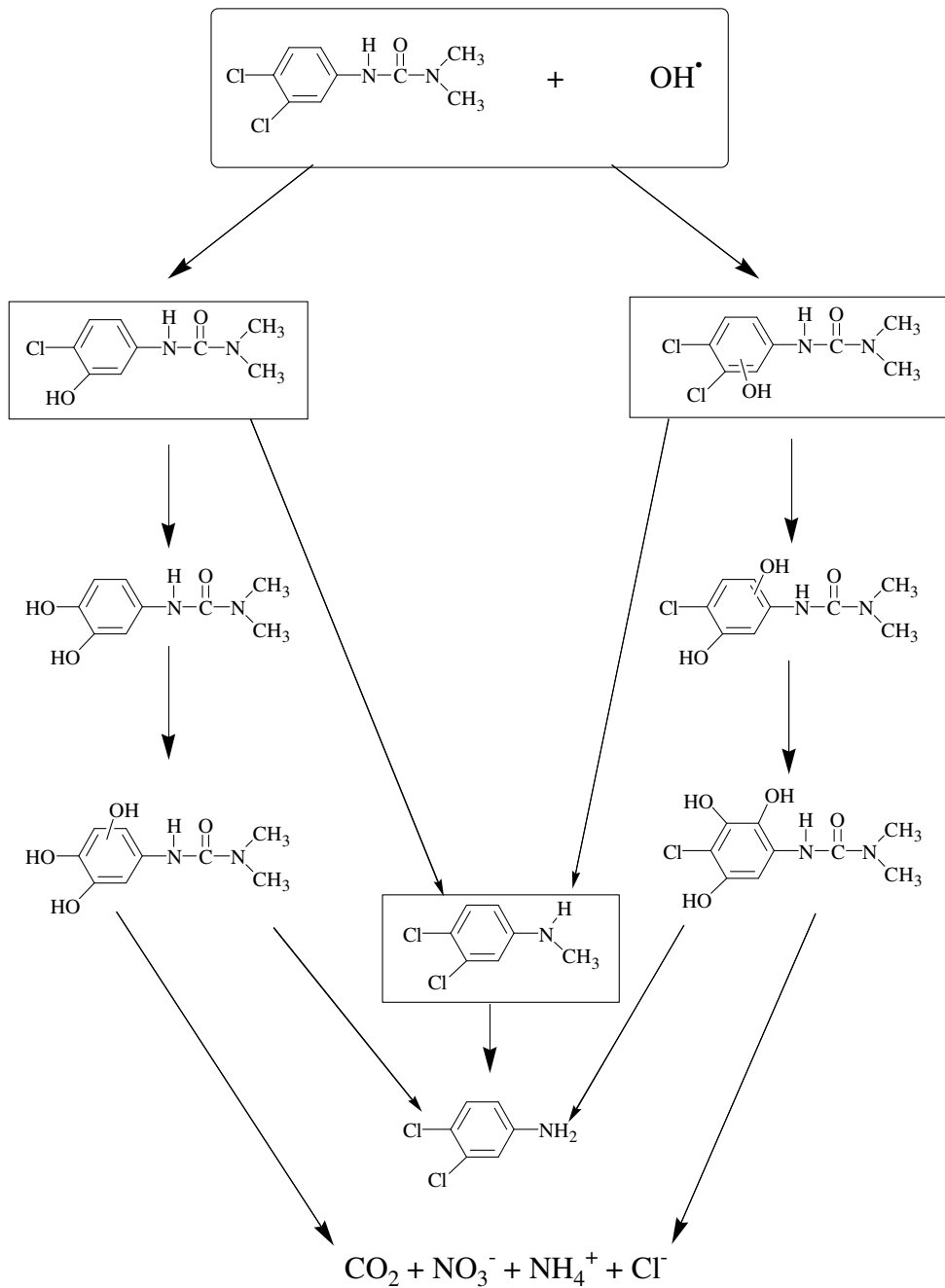


Figure 1.11 : Schéma du mécanisme réactionnel de dégradation de diuron par photo-Fenton [136].

Ces auteurs ont mis en évidence la libération des ions chlorure et nitrate. Ils ont montré que la concentration des ions chlorure évolue très rapidement pour atteindre un taux de conversion de 100% du chlore contenu initialement dans le diuron. Tandis que seulement 75% de l'azote initial est détecté comme ammonium ou nitrate après 200 min d'irradiation. La réaction globale d'oxydation du diuron est :



Une concentration non négligeable d'ions oxalate, formate et acétate a été détecté au cours de ce traitement. Ceci est attribué à l'ouverture du cycle aromatique. Cependant plusieurs produits de dégradation ont été identifiés par chromatographie liquide (HPLC) couplé a la spectrométrie de masse. Un schéma de dégradation a été proposé (figure 1.11). La première étape est initiée par l'attaque des radicaux hydroxyles sur le cycle benzène sans libération d'atomes de chlore ou de chaîne alkyles. L'étape suivante consiste à des séries de réactions d'oxydation et de décarboxylation avec élimination des groupes alkyles et des atomes de chlore. La dernière étape consiste en une ouverture oxydante du cycle aromatique conduisant à des molécules organiques de petite taille et des espèces inorganiques. Cependant l'aniline et 3,4 dichloroaniline, deux sous-produits typiques à la dégradation du diuron n'ont pas été détectés. Probablement ils sont rapidement dégradés dans ces conditions expérimentales.

Utilisant le même procédé. Juan et *al.* [128] ont étudié la dégradation du fénuron. Les taux de conversions de cet herbicide à 2 et 5 min sont regroupé sur le tableau suivant.

Tableau 1.13 : Dégradation du fénuron par procédé photo-Fenton

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0(\text{M})$	$[\text{Fe}^{2+}]_0(\text{M})$	$\text{X}_2(\%)$	$\text{X}_5(\%)$
1×10^{-3}	1×10^{-4}	80,9	100
5×10^{-4}	1×10^{-4}	75,2	98,3
1×10^{-4}	1×10^{-4}	47,1	78
1×10^{-3}	5×10^{-4}	67,1	96,6

Les importants taux de conversions observés à des temps très réduits explique bien l'aspect catalytique de la réaction de photon –Fenton avec photoréduction du Fe(III) en Fe(II) et

photolyse de H_2O_2 qui constitue une source supplémentaire de génération des radicaux hydroxyles.

I-4.4.2 Système Fe^{3+} -oxalate/ H_2O_2 /UV

La dégradation du diuron dans des solutions hétérogènes irradié contenant la géothite (α - $FeOOH$) et l'oxalate a été étudiée par Mazellier et *al.* [139]. La vitesse de dégradation du diuron est constante après une période d'induction de 5min. Cette durée est nécessaire pour que le $Fe(II)$ et H_2O_2 réagissent et génèrent les HO^\bullet . Les possibles réactions de HO^\bullet sont les suivantes : (i) avec le diuron, (ii) avec les produits de dégradation, et (iii) avec l'oxalate. Malgré la concentration en oxalate 20 fois supérieure à celle de diuron, la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions oxalates est moins importante, qu'avec le diuron et ses produits de dégradation.

Un seul sous-produit de dégradation a été déterminé par analyse HPLC-UV. Ce produit est identifié comme [3-(3,4 dichlorophényl)-1-formyl-1 méthylurea] qui ne représente que 40 à 50% de dégradation de diuron après 15min d'irradiation.

I-4.5 Dégradation par réactif de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Ijpelaar et *al.* [129] ont étudié l'oxydation de diuron et monuron ($C_0 = 1 \mu g L^{-1}$) par le réactif de Fenton Fe^{2+}/H_2O_2 à différents pH et concentration en fer ferreux. Les résultats obtenus démontrent clairement que la décomposition est fonction de ces différents paramètres. Le degré de dégradation des deux herbicides augmente considérablement lorsqu'on passe de pH 7,4 à 5,5, les taux de dégradation étant de l'ordre de 15 - 30% à pH 7,4 ; 75-80% à pH 6,7 et plus que 94% à pH de 5,5. Ces auteurs ont bien démontré que l'efficacité de dégradation par procédé Fenton est due à l'oxydation de l'herbicide par les radicaux hydroxyles et non pas à son élimination par adsorption sur les floques du fer.

Dans ce même contexte Gallard et *al.* [130] ont étudié la dégradation du diuron en présence de l'atrazine comme molécule de référence par le réactif de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et ont montré que la vitesse de décompositions de ces composés pourraient être décrite par la relation suivante :

$$\ln[\text{diuron}]/[\text{diuron}]_0 = k_{\text{diuron}} / k_{\text{atrazine}} \times \ln[\text{atrazine}]/[\text{atrazine}]_0 \quad (I-61)$$

Les constantes de vitesse sont élevées à la fois en présence et en absence de l'oxygène dissous

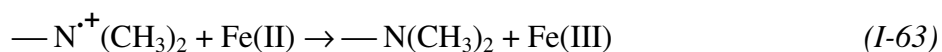
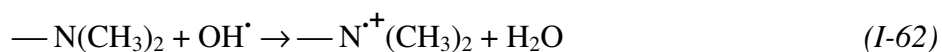
Tableau 1.14 : Constante de vitesse d'oxydation des solutions contenant de diuron et de l'atrazine par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en présence d'oxygène ou en solution dégazée par N_2

[diuron] ₀ (μM)	Oxygène dissous et L'azote	$K_{\text{diuron}}/k_{\text{atrazine}}$	k_{diuron} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1,25	O ₂	2,42	$6,3 \times 10^9$
1,25	N ₂	1,22	$3,2 \times 10^9$

Le mécanisme d'oxydation peut être initié soit par hydroxylation du cycle aromatique soit par attaque du radical HO^\bullet sur le groupe *N*-terminale.

En présence d'oxygène dissous le radical R^\bullet conduit à la production de ROO^\bullet et une succession de réactions conduit à des produits *N*-deméthylé et à l'oxydation du groupe *N*-méthyle.

Le 3-(3-4-dichlorophenyl)-1-formyl-1-méthylurée est le principal produit d'oxydation en présence d'oxygène dissous ($\geq 0,6$ mole/mole de diuron dégradé). En absence d'oxygène dissous, les résultats obtenus peuvent être attribués à une réduction rapide du radical cation $\text{R}^{\bullet+}$ par Fe(II) . Ainsi on assiste à une régénération du produit de départ le diuron comme il est montré dans les réactions suivantes :



Pour le fénuron, Juan et *al.* [134] ont étudié sa dégradation par le réactif de Fenton. Dans le tableau 1.14 sont représenté les taux de conversions à 15 et 30 min sous différentes conditions.

Tableau 1.15 : Décomposition du fénuron par réactif de Fenton

Exp	[H ₂ O ₂] ₀ (M)	[Fe ²⁺] ₀ (M)	X ₁₅ (%)	X ₃₀ (%)
1	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁴	51,4	73,7
2	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	44,8	60,1
3	1 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻⁵	34,8	36,9

Les expériences ont été réalisées avec un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux. Sous ces conditions, la vitesse d'oxydation est très rapide durant les premières minutes parce que les radicaux hydroxyles sont directement produits par réaction de Fenton. La dégradation est positivement influencée par la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène(exp. 1 et 2) et par la concentration du fer ferreux (exp.1 et 3).

I-4.6 Comparaison des systèmes d'oxydations : Fe²⁺/H₂O₂ et O₃/H₂O₂

L'oxydation des micropolluants organiques avec O₃/H₂O₂ peut s'effectuer aussi par ozonation directe, ce qui rend difficile sa comparaison directe avec le système Fe²⁺/H₂O₂. D'ailleurs l'efficacité avec laquelle les herbicides sont dégradés par les systèmes Fe²⁺/H₂O₂ et O₃/H₂O₂ dépend essentiellement du pH de la solution. Pour le système O₃/H₂O₂, les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre O₃ et l'anion peroxyde HO₂⁻, de ce fait la production de ces radicaux dépend de l'équilibre H₂O₂/HO₂⁻ dont la constante pKa est de 11,1 ce qui fait que la production des radicaux OH[•] est optimale à des pH supérieurs à 8. Tandis que pour le système Fe²⁺/H₂O₂, la production de ces radicaux est optimale à pH de l'ordre de 2 à 3.

Tableau 1.16 : Comparaison de dégradation de diuron et de monuron par les procédés O₃/H₂O₂ et Fe²⁺/H₂O₂ [135].

Herbicide	O ₃ /H ₂ O ₂		Fe ²⁺ /H ₂ O ₂					
	pH= 7,8		pH = 7,4		pH= 6,7		pH = 5,5	
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
Monuron	-	-	1,1	0,92	0,89	0,19	0,58	0,01
Diuron	0,88	0,04	0,99	0,74	1,1	0,24	0,98	0,04

Puisque les deux systèmes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sont facultatifs pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau, ces procédés ont été comparés à titre qualitatif. Le tableau 1.15 résume les résultats obtenus [135] lors de l'oxydation du diuron et monuron avec $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

I-5 CONCLUSIONS

Ces données bibliographiques mettent en évidence la présence des herbicides chlorophénylurées dans les eaux naturelles. Leur élimination s'avère donc une réelle nécessité.

L'oxydation des composés organiques en milieu aqueux peut être réalisée par les radicaux hydroxyles. Ces radicaux sont des entités qui présentent un fort pouvoir oxydant et une très grande réactivité vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés *in situ* par plusieurs procédés d'oxydations avancées et en particulier la réaction de H_2O_2 avec les ions ferreux en milieu acide qui se déroule lors de la mise en œuvre du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Des travaux récents ont permis de montrer que la combinaison du réactif de Fenton avec le rayonnement UV permet d'augmenter de manière significative l'efficacité du réactif de Fenton car elle permet d'augmenter la vitesse de production des HO^\bullet par photoréduction du fer ferrique parallèlement à la réaction de Fenton. Un autre avantage important de ce procédé est la diminution significative des doses de réactifs et par conséquent l'élimination de la formation des boues d'hydroxydes ferriques.

La plus part des travaux de recherches concernant la dégradation des herbicides chlorophénylurées ont été menés essentiellement par procédés photocatalytique et ozonation en milieu aqueux. Ceci nous a menés à réaliser une étude de dégradation de ces herbicides par procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et d'autres procédés photochimiques tels que UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$. Une comparaison des performances de ces procédés a été réalisée.

L'électrochimie est une technique émergente dans le traitement des eaux usées. Ainsi les radicaux hydroxyles peuvent être produits en générant à la cathode le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer ferreux, réactifs initiaux dans ce processus, à partir de l'oxygène de l'air comme seul réactif chimique et d'une quantité catalytique du fer ferrique.

Ce procédé appelé Electro-Fenton n'a auparavant été jamais appliqué pour l'étude de dégradation des herbicides chlorophénylurées. Cette technique a été appliquée pour la première fois à la dégradation des herbicides chlorophénylurées dans le cadre de cette thèse.

Chapitre II
Protocoles Expérimentales et Méthodes
Analytiques

II-1 REACTEURS PHOTOCHEMIQUE ET ELECTROCHEMIQUE

II-1.1 Réacteur photochimique

Les photolyses ont été réalisées dans un photo-réacteur équipé d'une lampe UV (HERAEUS) de vapeur à mercure de basse pression. Le photo-réacteur utilisé (figure 2.1) comporte une double paroi entourée d'une feuille d'aluminium. Le volume utile de ce réacteur est de 450 mL, mais il permet de traiter des volumes allant jusqu'à 2 litres grâce à un réservoir placé sur le circuit et d'une pompe péristaltique permettant la circulation et l'homogénéisation de la solution. La lampe UV, en position axiale, est protégée de la solution à photolyser par une gaine de quartz d'épaisseur annulaire de 3,5 cm

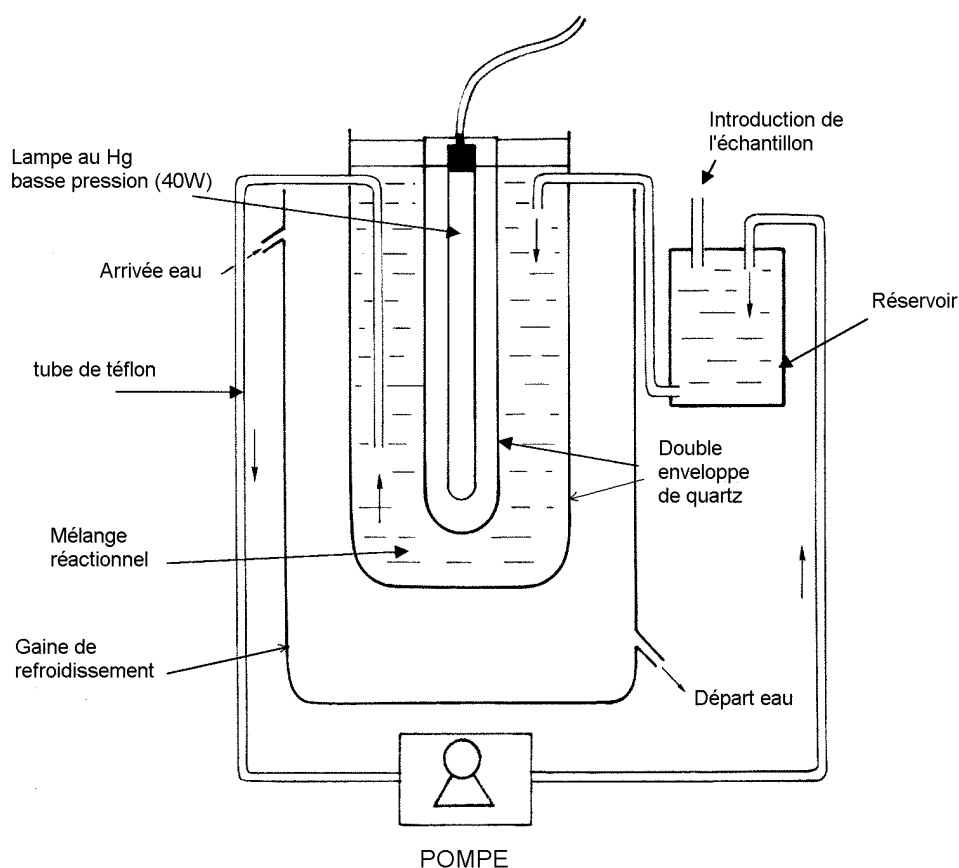


Figure 2.1 : Schéma du réacteur photochimique utilisé [140].

II-1.2 Les sources lumineuses

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excités : les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Les sources lumineuses peuvent être différenciées selon la méthode de création des états excités dans les matériaux luminescents :

dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électrique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres ;

dans les lampes à incandescence, un filament (par exemple en tungstène) est porté à haute température par un courant électrique. L'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur ;

dans les lampes et tubes fluorescents, la décharge électrique dans le gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube ;

les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que les sources citées précédemment émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente, l'effet laser, qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumière cohérent, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie [141].

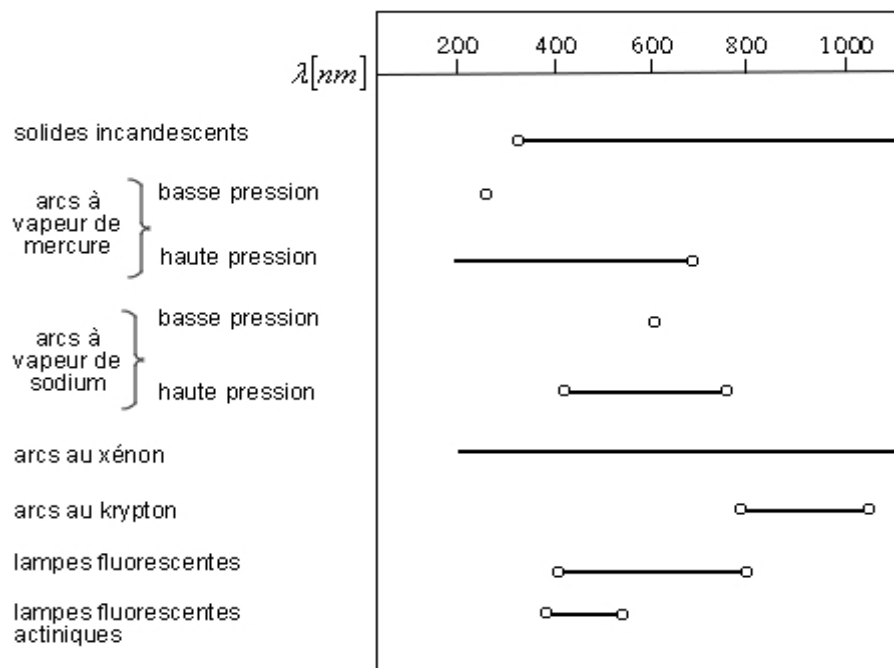


Figure 2.2 : Zones d'émission de quelques sources lumineuses [141].

Ces différents types de sources présentent des raies ou de bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge, comme le montre la figure 2.2. Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à l'autre.

Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs la quantité de photons émis détermine la masse de réactif transformé par unité de temps. De plus la géométrie de la source définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- la bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source,

- le flux photonique émis par la source dans le domaine spectrale utilisé,

- la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

II-1.2.1 Les lampes à vapeur de mercure

Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe (tableau 2.1). La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique émis, tout en limitant l'encombrement.

Il existe trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression. La lampe à vapeur de mercure basse pression qui sera utilisé au cours de cette étude émettent essentiellement à 253,7 nm. L'émission à 253,7 nm correspond à la raie de résonance du mercure. Cette lampe fonctionne au voisinage de la température ambiante, ne nécessite pas de refroidissement et sa puissance est fonction de la longueur de l'arc.

Tableau 2.1 : Principales raies d'émission du mercure et domaine spectral utilisable en fonction de la pression de mercure dans les lampes à arc à vapeur de mercure [146].

λ (nm)	Pression de mercure (mmHg)	Types de lampe
184,9	$\sim 10^{-3} - 10$	basse
194,2		
253,7		
265,2		
280,4	$\sim 10^3$	moyenne
296,7		
302,1		
312,6		
313,1		
334,1		
365,0		
366,3	$\sim 8 \times 10^4$	haute
404,6		
407,8		
546,1		
577,0		
579,1		

Les lampes à vapeur de mercure moyenne pression et haute pression fonctionnent dans des conditions de température plus élevées que celles des lampes à basse pression. Par conséquent, les atomes de mercure sont excités à de nombreuses raies de forte intensité dans l'ultraviolet et le visible.

En résumé, seules les lampes à vapeur de mercure basse pression donnent un rayonnement monochromatique à 253,7 nm et ne nécessitent pas de système de refroidissement.

II-1.3 Détermination d'un flux photonique incident

La détermination du flux photonique émis par une lampe UV est indispensable pour son utilisation ultérieure aussi bien en désinfection que pour toute réaction photochimique. En effet, la vitesse de dégradation (ou de formation) d'un composé est fonction de la quantité de photons absorbés par les réactifs. De plus, la connaissance du flux photonique est également nécessaire pour déterminer le rendement quantique d'une réaction photochimique. Le nombre de photons incidents peut être déterminé par actinométrie.

II-1.3.1 Actinométrie chimique

L'actinométrie chimique permet d'obtenir le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde et à une température donnée. Une liste d'actinomètres collectés par Braun et al.[141] est reporté dans le tableau 2.2 pour différents domaines de longueurs d'onde.

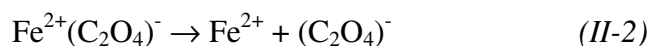
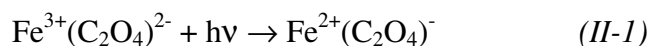
Tableau 2.2 : Rendements quantiques des actinomètres chimiques en phase liquide d'après BRAUN et al [141] et NICOLE [142].

Actinomètre	Domaine de longueur d'onde d'excitation (nm)	Rendement quantique
H₂O₂	200 – 300	≈ 1,0
Oxalate d'uranyle	254 – 436	0,58 – 0,49
Ferrioxalate de potassium	250 – 436	≈ 1,24
O-nitrobenzaldéhyde	250 – 300	0,50
Vert malachite, violet cristallisé	250 – 300	≈ 1,0
Acide chloroacétique, 25°C	254	0,31
Azobenzène	254 – 365	$\phi_{\text{trans}} = 0,12$ $\phi_{\text{cis}} = 0,35 - 0,42$

Dans le domaine de longueurs d'onde inférieure à 436 nm, les actinomètres les plus couramment employés sont le ferrioxalate de potassium et l'oxalate d'uranyle. Le peroxyde d'hydrogène constitue également un actinomètre couramment utilisé pour les lampes à émission monochromatique à 254 nm [142].

II-1.3.2 Principes de l'actinométrie au ferrioxalate

C.A.Parker [143] a montré que l'ion complexe mono-oxalate de fer(III) issue de l'hydrolyse du ferrioxalate de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en milieu acide 0,1N H_2SO_4 , se dissociait sous l'action d'un photon (200 – 500 nm) suivant le mécanisme :



Dans les conditions normales l'ion $(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ est transformé exclusivement par une réaction irréversible, qui produit des ions ferreux comme suit :



II-1.3.3 Mesures de rendements quantiques par actinométrie chimique

Le rendement quantique d'une réaction photochimique, à une longueur d'onde λ est donné par la relation :

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\Delta n}{N_{a,\lambda}} \quad (\text{II-4})$$

Le nombre de molécules Δn de réactif transformé (ou de produit formé) pendant un temps t est déterminé par chromatographie liquide. L'actinométrie permet d'accéder, en général, par l'intermédiaire du flux photonique incident, au nombre de photons absorbés pendant le même temps t . S'il y a absorption totale de la lumière incidente par la substance étudiée, le flux photonique absorbé ($P_{a,\lambda}$) est égal au flux photonique incident ($P_{0,\lambda}$). Dans ce cas,

$$N_{a,\lambda} = P_{a,\lambda} t = P_{0,\lambda} t \quad (\text{II-5})$$

soit,

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\Delta n}{P_{0,\lambda} t} \quad (\text{II-6})$$

Pour la détermination d'un rendement quantique, il est souhaitable que l'avancement de la réaction ne dépasse pas 10% pendant le temps d'irradiation, ceci afin d'éviter l'absorption de la lumière par les produits formés et afin de rester dans des conditions d'absorption totale pendant toute la durée de l'irradiation.

L'actinométrie chimique présente l'avantage de permettre l'irradiation dans les mêmes conditions de l'actinomètre et de la solution étudiée. S'il y a absorption totale de la lumière incidente par la substance étudiée, le rendement quantique peut être de manière très simple :

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\Delta n}{\Delta n_{Ac}} \frac{t_{Ac}}{t} \Phi_{Ac,\lambda} \quad (\text{II-7})$$

avec :

t_{Ac} : durée d'irradiation pour l'actinomètre.

t : durée d'irradiation pour la solution étudiée.

Δn : nombre de molécules de réactifs transformé pendant un temps t .

Δn_{Ac} : nombre d'ions Fe^{2+} formés au cours de l'actinométrie pendant un temps t_{Ac} .

L'irradiation simultanée de l'actinomètre et de la solution étudiée est préférable. Elle présente l'avantage d'être plus rapide et d'éviter les erreurs liées aux fluctuations du flux incident.

II-1.4 Caractéristiques du réacteur photochimique utilisé

I-1.4.1 Lampe UV utilisée

La lampe UV utilisée pour les expériences réalisées avec les solutions synthétiques est une lampe à basse pression de mercure (HERAEUS – Noblelight NNQ 40/20) d'une puissance nominale électrique de 40 W et d'une puissance nominale UV de 12 W (données du fournisseur). La puissance UV réelle de la lampe ou puissance rayonnante P_e a été vérifiée par actinométrie chimique (cf § II-1.4.3).

II-1.4.2 Photolyse de l'actinomètre

La solution actinométrique est irradiée pendant un temps t à l'aide d'un faisceau de lumière UV identique à celui utilisé dans des expériences de photodégradation des solutions synthétiques d'herbicides phénylurées. Après la photolyse, 1 mL de cette solution est mélangée à 1,5 mL d'une solution tampon (0,1 N H_2SO_4 , 0,1N CH_3COONa), 2 mL de phénanthroline (0,1%) et la solution finale est ajustée à 20 mL avec de l'eau ultra pure. Cette solution est agitée dans le noir pendant 30 min. Les ions ferreux formés lors de la photolyse sont alors complexés par le 1,10-phénanthroline monohydrate (PNT). Le complexe formé peut être mis en évidence rapidement et quantitativement par un virage de coloration de la solution du vert pâle au rouge vif. Quantitativement, la solution est caractérisée par spectrophotométrie visible dans la région 450 – 550 nm qui correspond au domaine d'absorption du complexe phénanthroline- Fe^{2+} (PNT: Fe^{2+}) ; ce dernier ayant un maximum à 510 nm.

II-1.4.3 Calcul du flux photonique incident

Le flux photonique incident reçu par l'échantillon actinométrique est proportionnel au nombre d'ions ferreux produits au cours de l'irradiation. Ainsi, d'après les données concernant les volumes utilisés (V_1 , V_2 , V_3), la préparation de la solution actinométrique et l'absorbance du complexe (PNT: Fe^{2+}) à 510 nm, on peut déterminer le nombre d'ions présents dans la solution, à l'aide de l'équation suivante :

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{N \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot D_{510}}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon \cdot 10^3} \quad (II-8)$$

avec :

N : Nombre d'Avogadro

V₁ : Volume de la solution actinométrie irradiée (mL)

V₂ : Volume de V₁ prélevé pour analyse (mL)

V₃ : Volume final après dilution de V₂ (mL)

D₅₁₀ : Absorbance du complexe dans la solution (V₃), mesuré à 510 nm

ε₅₁₀ : Coefficient d'extinction molaire du complexe PNT :Fe²⁺ (ε = 1,1x10⁴ l.mol⁻¹.cm⁻¹)

l : trajet optique de la cellule de mesure (cm)

Le nombre d'ions ferreux $n_{Fe^{2+}}$, déterminé par l'équation II-8, permet de calculer le flux photonique incident ($P_{0,\lambda}$, photon s⁻¹), pénétrant dans la cellule de photolyse, à l'aide de l'équation correspondante :

$$P_{0,\lambda} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{Ac} t} \quad (II-9)$$

où $\Phi_{Ac,t}$ représente le rendement quantique de l'actinomètre à la longueur d'onde de 254 nm, dont la valeur est donnée dans le tableau 2.2. t étant le temps pendant lequel l'actinomètre est irradié à l'aide d'une lumière UV à 254 nm.

L'essai actinométrie mené avec notre photo-réacteur contenant une solution de 30 mM de ferrioxalate de potassium [K₃Fe(C₂O₄)₃.3H₂O] a donné les résultats suivants :

Tableau 2.3 : Résultats de l'actinométrie chimique au ferrioxalate de potassium

Temps d'irradiation (min)	D ₅₁₀ (λ= 510nm)
0	0,148
2	1,910
4	2,125
6	2,350

D'où on obtient :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

pour un temps d'irradiation t de 120 s, $V_1 = 450$ mL, $V_2 = 1$ mL, $V_3 = 20$ mL, $l = 1$ cm et $D_{510} = 1,9$. L'équation II-9 permet d'obtenir le flux photonique incident :

$$P_{O,\lambda} = 1,12 \times 10^{-5} \text{ photon.s}^{-1}$$

avec $\phi_{\text{Ac,t}} = 1,24$

Après avoir déterminé le flux photonique incident exprimé en photon.s^{-1} , il est possible dans le cas de la lumière monochromatique de calculer la puissance rayonnante P_e , connaissant l'énergie d'un photon donnée par la relation de Planck :

$$W = \frac{h c}{\lambda} \quad (\text{J. photon}^{-1}) \quad (\text{II-10})$$

Donc la puissance rayonnante P_e se calcule selon la relation :

$$P_e = N \frac{h c}{\lambda} P_o \quad (\text{W}) \quad (\text{II-11})$$

Avec :

h : constant de Planck = $6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$

c : vitesse de la lumière = $2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

λ : longueur d'onde = 254 nm

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$

Cette grandeur est relative à la puissance totale rayonnée par une source lumineuse dans toutes les directions. Elle est l'équivalent du flux total traversant une surface entourant la source. On obtient finalement :

$$P_e = 5,3 \text{ W}$$

II-1.5 Réacteur d'oxydation par Procédé Electrochimique.

II-1.5.1 Description

Un potentiostat-galvanostat EG&G (modèle 273 A, Princeton Applied Research) a été employé pour des électrolyses et pour des mesures de charge consommée. Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes de volume de 150 mL (Figure 2.3). L'électrode de travail (**ET**) consiste en un feutre de carbone (Carbone Lorraine) de 10 cm² et la contre électrode (**CE**) est une grille de platine (Radiometer) de 1cm². L'électrode au calomel saturé (**ECS**) est utilisée comme électrode de référence (**ER**) pour des électrolyses à potentiel contrôlé. Après barbotage de la solution à traiter avec de l'air comprimé pendant 5 minutes avant le début d'électrolyse pour saturer la solution en oxygène, on introduit une quantité catalytique du Fe(III) sous forme de Fe₂(SO₄)₃. On maintient, l'agitation de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique et le barbotage à l'air comprimé durant l'électrolyse.

Lors des électrolyses à potentiel contrôlé, le potentiel de l'électrode de travail a été fixé à (-0,5 V/ECS, i.e. -0,255 V/ENH) permettant la réduction simultanée de l'oxygène et des ions Fe³⁺ en H₂O₂ et ions Fe²⁺ respectivement. Ce potentiel a permis d'obtenir les courants de l'ordre de 40 à 60 mA selon la concentration du catalyseur et la surface de l'électrode avec une production constante des radicaux hydroxyles. Le courant résultant a été intégré par un coulomètre afin d'obtenir la quantité totale de charge passée lors d'électrolyse.

Dans le cas des électrolyses à courant contrôlé, les courants imposés varient entre 50 mA et 300 mA selon la nature (suivi de la cinétique de réaction d'oxydation par CLHP, identification de produits de réaction soit par CLHP soit par CL-SM, analyse DCO et dosage des ions chlorure et nitrate) des électrolyses. Les prélèvements d'échantillons de 0,5 mL (pour analyse par CLHP et identification des produits de réactions) et de 5 à 10 mL (pour analyse par DCO et dosage des ions chlorure et nitrate) ont été effectués en fonction de charge à intervalle régulier (0, 25, 50, 100, 200,, coulombs).

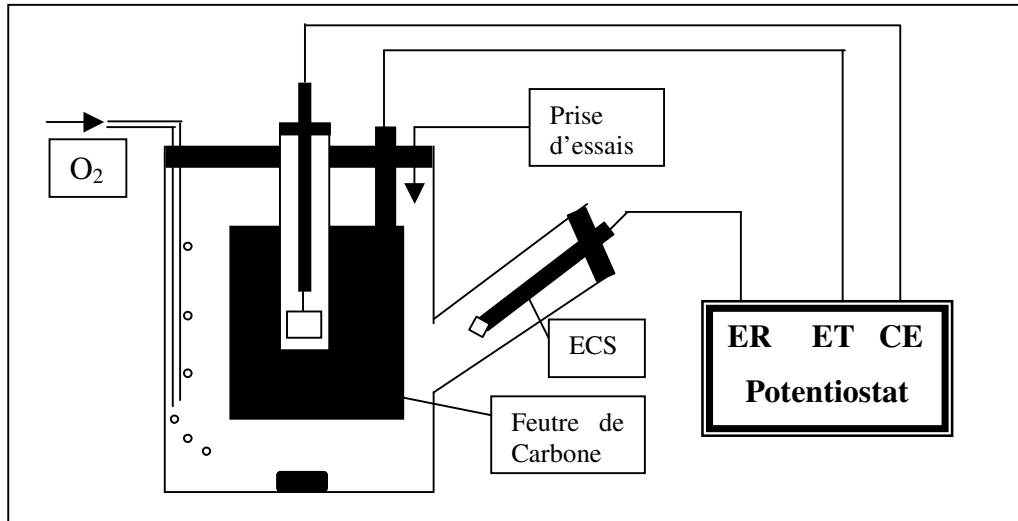


Figure 2.3 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la mise en œuvre du procédé Electro-Fenton [114]. ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : Contre électrode et ECS : électrode au calomel saturé.

II-1.5.2 Détermination du rendement faradique apparent :

Durant le traitement électrochimique des eaux usées contenant des polluants organiques, une réaction parallèle d'évolution de l'oxygène se produit toujours, résultant une diminution du rendement faradique d'oxydation. Une méthode a été utilisée pour la détermination du rendement faradique instantané (η_F) durant l'oxydation électrochimique par mesure de la Demande Chimique en Oxygène DCO [101, 144]. Dans cette méthode la DCO est mesuré durant l'électrolyse entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$. Le rendement faradique instantané (η_F) est calculé par l'équation suivante :

$$\eta_F = \frac{\Delta(DCO) \times V \times F}{8 \times I \times \Delta t} \quad (II-12)$$

où I est le courant (A), F est la constante de Faraday (96487 C) et V est le volume de l'électrolyte (L). Le rendement faradique instantané diminue avec le temps d'électrolyse pour finalement atteindre la valeur de zéro pour des valeurs élevées de t , car la DCO diminue exponentiellement.

II-2 METHODES ANALYTIQUES

II-2.1 Chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique d'analyse chromatographique qui utilise une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée. Pour obtenir un débit satisfaisant, il faut injecter l'éluant sous des pressions de plusieurs centaines de bars. Un appareil CLHP se compose des éléments suivants : des réservoirs de phase mobile, des dispositifs de pompage ou une pompe multicanaux (pompes ternaire ou quaternaire) extrêmement précises, une colonne, un injecteur à boucle (ou passeur d'échantillon), une colonne, un détecteur et une unité d'acquisition et de traitement des données.

Les appareils modernes sont équipés d'un ou plusieurs réservoirs contenant chacun au moins 500 ml de solvant. On y adjoint souvent un dégazeur qui permet d'en éliminer les gaz dissous. En effet, ces derniers peuvent former des bulles au sein de la colonne, ce qui cause un élargissement des pics ; en outre, ces bulles perturbent le fonctionnement du détecteur. Comme dispositifs de pompage, deux types de pompes mécaniques sont utilisés : une seringue commandée par vis et une pompe alternative. Les pompes doivent répondre à des exigences rigoureuses : (1) obtention des pressions allant jusqu'à 420 bars, (2) absence de pulsations, (3) débit compris entre 0,1 ml et 10 ml/min, (4) contrôle du débit meilleur que 0,5%, (5) résistance à la corrosion quel que soit le solvant. En CLHP, l'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue à bout plat.

Les colonnes utilisées sont en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et un diamètre intérieur de 3 à 4,6 mm, remplies avec des particules de la phase stationnaire de 5 à 15 μm . Les matériaux de remplissage les plus couramment employés sont la silice ou l'alumine (en chromatographie en phase normale), les phases greffées C4, C8 ou C18 (en chromatographie en phase inversée). Actuellement 75% des analyses se font en utilisant les colonnes en phases greffées. Elles sont obtenues par la création de véritables liaisons chimiques par greffages des chaînes d'hydrocarbures linéaires sur la silice. Ces colonnes sont très stables chimiquement et physiquement (pas de phénomènes de lessivage).

II-2.1.1 Principe d'analyse chromatographique

a) Relation de base

Pour calculer la concentration d'un composé responsable d'un pic sur le chromatogramme il faut réunir deux conditions : disposer du composé que l'on veut doser, à l'état de référence, pour déterminer la sensibilité du détecteur à son égard, et disposer d'un appareil donnant les aires des différents pics d'élution.

Pour un réglage donné de l'appareil, on admet qu'il existe pour chaque pic du chromatogramme une relation linéaire entre son aire et la concentration du composé correspondant dans l'échantillon injecté. On traduit cette hypothèse par :

$$C_i = K_i A_i \quad (II-13)$$

C_i : concentration du composé i injectée dans la colonne

K_i : coefficient de réponse absolu du composé i

A_i : aire du pic d'élution du composé i

Le coefficient K_i dépend du réglage du chromatographe Ce n'est pas un paramètre intrinsèque du composé.

b) Analyse qualitative

La chromatographie doit son impressionnant développement à sa rapidité, sa simplicité, son coût relativement peu élevé et l'ampleur de son domaine d'application en tant qu'une méthode de séparation. La chromatographie quantitative se base sur la comparaison de l'aire ou de la hauteur du pic de l'analyse avec celle d'un ou plusieurs étalons. Si les conditions sont soigneusement contrôlées, ces deux paramètres varient linéairement avec la concentration.

i) Dosages basés sur la hauteur du pic

La hauteur d'un pic chromatographique s'obtient en joignant par une droite les lignes de base de part et d'autre du pic et en mesurant la longueur de la verticale abaissée sur cette droite depuis le sommet du pic. Cette mesure peut habituellement s'effectuer avec une bonne

précision et elle conduit à des résultats exacts, à moins que des variations de fonctionnement de la colonne ne modifient la largeur du pic pendant le laps de temps nécessaire à l'obtention des chromatogrammes de l'échantillon et des étalons. Les paramètres qui doivent être contrôlés soigneusement sont la température de la colonne, la vitesse d'écoulement de l'éluant et l'injection de l'échantillon. En plus, il faut prendre soin d'éviter de surcharger la colonne. L'influence de la vitesse d'injection de l'échantillon est particulièrement critique pour les premiers pics d'un chromatogramme. Des erreurs relatives de 5 à 10% ne sont pas rares lorsque l'injection se fait à l'aide d'une seringue.

ii) Dosages basés sur l'aire du pic

L'aire du pic est indépendante des effets d'élargissement dus aux paramètres mentionnés dans le paragraphe précédent. C'est pourquoi, de ce point de vue, l'aire est un paramètre analytique plus satisfaisant que la hauteur du pic. Par contre, la hauteur du pic se mesure plus facilement et, pour les pics étroits, sa détermination est plus exacte.

De nombreux appareils modernes de chromatographie sont équipés d'intégrateurs électroniques qui fournissent des mesures précises des aires relatives des pics.

c) Analyse par étalonnage externe

La méthode la plus directe d'analyse quantitative par CLHP consiste à préparer une série de solutions étalons dont la composition est proche de la solution inconnue. À partir des chromatogrammes des solutions étalons, on établit un graphique des aires des pics ou de leurs hauteurs en fonction de la concentration. La fonction ainsi obtenue doit être une droite qui passe par l'origine ; les analyses sont basées sur ce graphique.

La source d'erreur la plus importante propre à cette méthode d'étalonnage est généralement liée à l'incertitude sur le volume d'échantillon ; il arrive aussi que la vitesse d'injection y contribue aussi. Les erreurs relatives sur le volume de l'échantillon peuvent être réduites à environ 1 ou 2% à l'aide d'une vanne à boucle d'échantillonnage.

d) Analyse par étalonnage interne

La meilleure précision en chromatographie quantitative s'obtient en utilisant des étalons internes, car on minimise ainsi les incertitudes introduites par l'injection de l'échantillon, la vitesse d'écoulement et les variations d'état de la colonne.

Dans cette méthode, une quantité soigneusement mesurée d'un étalon interne (constitué d'une substance non présente dans le mélange à analyser) est introduite dans chaque étalon et dans chaque échantillon ; le rapport de l'aire (ou la hauteur) du pic de l'analyte à l'aire (ou la hauteur) du pic d'étalon interne constitue le paramètre analytique. Pour que cette méthode fournisse de bons résultats, il faut que le pic de l'étalon interne soit bien séparé des pics de tous les autres constituants présent dans l'échantillon, mais il doit être proche du pic de l'analyte. L'utilisation d'un étalon interne bien adapté peut conduire à des précisions relatives de 0,5 à 1%.

II-2.1.2 Analyse des herbicides et de leurs sous produits de dégradation

L'analyse par CLHP des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation a été réalisée sur un système Lachrome-Merck équipé de :

Pompe pour phase mobile

Toute installation de CLHP comporte une ou plusieurs pompes pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne. Ce passage se traduit, en amont de l'injecteur, par une pression élevée qui dépend du débit, de la viscosité de la phase mobile et de la taille des grains de phase stationnaire.

Injecteur

L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins longtemps possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. On utilise pour ce faire, une vanne haute pression à plusieurs voies, pièce mécanique de précision, montée sur le parcours de la phase mobile, juste avant la colonne. Dans la position chargement, la vanne fait communiquer pompe et colonne. L'échantillon, en solution, est introduit avec une seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Dans la position injection, l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile.

Colonne

La colonne est un tube droit, calibré, en acier (éventuellement doublé d'un matériau inerte en verre, ou en PEEK). La phase stationnaire est maintenue entre disques poreux situés aux extrémités dont les volumes morts sont rendus aussi petits que possible. Le débit de phase mobile ne peut dépasser quelques ml/min. La phase stationnaire et la pompe doivent être adaptées, quelques gouttes d'éluant suffisent pour éluer tous les composés de la colonne.

Détecteur spectrophotométrique

On mesure en permanence l'absorbance de la phase mobile à la sortie de colonne, à une ou plusieurs longueurs d'onde dans l'UV/Visible. Pour pouvoir repérer les composés présents, la phase mobile ne doit pas, ou très peu, absorber par elle-même.

Détection polychromatiques

Les détecteurs plus perfectionnés permettent soit de changer de longueur d'onde en cours d'analyse, soit d'enregistrer l'absorbance à plusieurs longueur d'onde simultanément. Ces détecteurs permettent non seulement d'obtenir un chromatogramme, mais ils fournissent des renseignements spectraux pouvant servir à l'identification des composés. Il est aussi possible de capter tout un domaine de longueurs d'onde sans interrompre la circulation dans la colonne. De ce fait, on dispose à tout moment du spectre UV de la phase mobile éluée, un moyen utile pour s'assurer de l'identité des composés séparés.

a) Analyse des herbicides et de sous-produits aromatiques

La séparation des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation cycliques a été réalisée à l'aide d'une colonne Purospher RP-18 (Merck). Elle est remplie d'une phase stationnaire greffée (Chaîne alkyle linéaire à 18 atomes de carbone) non polaire. La granulométrie des particules garnissant la colonne est de 5µm. Dans le tableau suivant sont regroupés les conditions CLHP (la composition de la phase mobile, les temps de rétention, etc.) des trois herbicides étudiés (diuron, monuron et fénuron)

Tableau 2.4 : Temps de rétention (t_r) pour le dosage des herbicides étudiés et de leurs produits de dégradation cycliques

Herbicides	Formule	Phase mobile		T_r ($\pm 0,5$ min)	V_{inj} (μ L)
		Eau	Méthanol		
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	60	40	17,2	20
Monuron	$C_9H_{11}ClN_2O$	50	50	11,5	20
Fénuron	$C_9H_{12}N_2O$	50	50	7,9	20

b) Analyse des acides carboxyliques issues de la dégradation

La séparation des acides carboxyliques a été réalisée à l'aide d'une colonne contenant une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène divinylbenzène sulfoné (colonne SUPELCOGEL C-610H, L = 30 cm, diamètre intérieur = 7,8mm). L'élution a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de l'acide sulfurique à 4mM. Le débit de la phase mobile a été réglé à 0,2mL/min.

II-2.2 Analyse par spectrométrie de masse

Apparue dès 1912, la spectrométrie de masse s'est développée depuis au point de devenir à l'heure actuelle la technique la mieux adaptée à l'analyse de composés présents à l'état de trace dans l'environnement. Ses principaux atouts pour ce genre d'analyse sont : *i)* une grande sensibilité ; *ii)* la spécificité et la richesse des informations accessibles permettant la caractérisation de composés ; *iii)* la possibilité de couplage avec d'autres techniques.

La spectrométrie de masse consiste à produire des ions à partir d'un composé, à les séparer en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et à les détecter. Les informations obtenues permettent d'établir les abondances relatives des ions en fonctions du rapport m/z et se présentent le plus généralement sous formes d'un histogramme. Ce dernier est spécifique du composé étudié dans les conditions d'analyse appliquées.

II-2.2.1 Structure d'un Spectromètre de masse

Une analyse par spectrométrie de masse se décompose principalement en quatre étapes :

a) l'introduction des échantillons à analyse

Celle-ci peut se faire directement à l'aide d'une sonde à l'extrémité de laquelle est déposé l'échantillon à l'état solide ou en solution, celui-ci étant ensuite thermiquement désorbé et ionisé. Elle peut également s'effectuer par couplage avec différentes techniques chromatographiques dont la CG et l'CLHP. Ce mode d'introduction permet l'analyse de différents composés d'un échantillon en fonction de leur ordre d'élution.

b) l'ionisation des échantillons

Il existe plusieurs modes d'ionisation : les plus anciens étant l'impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI) classiquement appliqués lors d'un couplage avec la chromatographie gazeuse. Lorsque l'introduction de l'échantillon se fait directement à l'aide d'une sonde, l'ionisation s'effectue simultanément à la désorption du composé. Lors d'un couplage avec la chromatographie liquide l'ionisation peut intervenir avant, simultanément ou après la nébulisation selon l'interface employée (respectivement ionisation à pression atmosphérique, électrospray, thermospray). Les informations obtenues diffèrent selon la technique mise en œuvre, les énergies et mécanismes d'ionisation variant d'un mode à l'autre.

c) la séparation des ions

Le tri des ions formés en fonction de leur rapport m/z est réalisé à l'aide de champs magnétiques et/ou électriques. Les analyseurs sont nombreux et peuvent être magnétiques, quadripolaires, pièges d'ions, à temps de vol, à résonance cyclotronique, etc. Chacun d'eux est caractérisé par son pouvoir de résolution entre deux ions de m/z voisins, sa capacité de transmission des ions entre la source où ils sont générés et le détecteur, et par les valeurs limites du rapport m/z qu'il peut mesurer. L'association de plusieurs analyseurs en série (de même nature ou non) permet la réalisation d'une spectrométrie de masse en tandem.

d) la détection des ions et le traitement de signal

Le courant d'ions ayant traversé l'analyseur doit être converti en un courant d'électrons et amplifié afin de permettre l'obtention de données exploitable via un traitement informatique. Au cours du temps, différents types de détecteurs ont été envisagés allant de la simple utilisation d'une plaque photographique à la conception de multiplicateur d'électrons ou de photons.

II-2.2.2 Mode d'introduction et d'ionisation

Nous allons décrire ici le mode d'introduction et d'ionisation utilisé dans le cadre de cette étude : Ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) :

L'ionisation chimique à pression atmosphérique permet le couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse. En APCI, les échantillons sont introduits directement en sortie d'CLHP dans un nébuliseur pneumatique. Sous l'effet d'un jet d'air ou d'azote à haute vitesse, l'éluant chromatographique est transformé en un fin brouillard.

Un chauffage assure ensuite la désolvatation des composés. Ces derniers sont ensuite ionisés chimiquement à pression atmosphérique. En générale la phase mobile vaporisée joue le rôle de gaz d'ionisation et les électrons sont obtenus à l'aide de décharges de Corona ou d'émetteurs de particules β^- . L'ionisation des composés est très favorisée lors de cette technique car la fréquence de collision est élevée à pression atmosphérique. Les ions formés pénètrent ensuite dans le spectromètre de masse. Ce dernier se trouvant sous basse pression (10^{-5} torr), des techniques de pompages différentiels sur un ou plusieurs étages séparés par des filtres (skimmer) sont mises en œuvre afin d'assurer un transfert optimal.

L'APCI est une technique qui fait appel à des réactions ions-molécules en phase gazeuse à pression atmosphérique et conduit à la formation essentiellement d'ions $[MH]^+$ en ionisation positive.

II-2.3 Dosage des ions chlorure

II-2.3.1 Principe

Le dosage des ions chlorures libérés au cours d'électrolyse a été effectué par potentiométrie à l'aide d'une électrode sélective aux ions chlorures. L'électrode sélective aux ions chlorure (ISE/HS25Cl) est une électrode à élément sensible cristallin destiné à mesurer l'activité des ions libres en solution. Cette électrode se caractérise par une faible limite de détection, une pente de réponse proche à la théorie, une réponse rapide, et une très bonne sélectivité vis à vis des autres ions. Lorsque la surface active est en contact avec une solution contenant des ions chlorure, un potentiel d'électrode est mesuré par rapport au potentiel de référence constant, au moyen d'un ionomètre. L'activité des ions chlorure, correspondant au potentiel mesuré, E, peut être exprimé par l'équation de Nernst :

$$E = A + (RT/zF) \ln(a_{Cl^-}) \quad (II-14)$$

avec

A = Cte : E^0 (électrode de référence interne) + E_j (potentiel de jonction) - $(RT/zF) \ln(a_{stand\ inter})$

R : Constante des gaz parfait ($8,3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

z : valence d'ion chlorure (-1)

F : Constante de Faraday (96487 C/mol)

a_{Cl^-} : activité de l'ion chlorure

II-2.3.2 : Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage (Figure 2.4) a été tracé avant chaque série de mesure à l'aide des solutions HCl de concentrations connues. Cette courbe permet par la suite de mesurer la concentration d'ion chlorure dans l'échantillon.

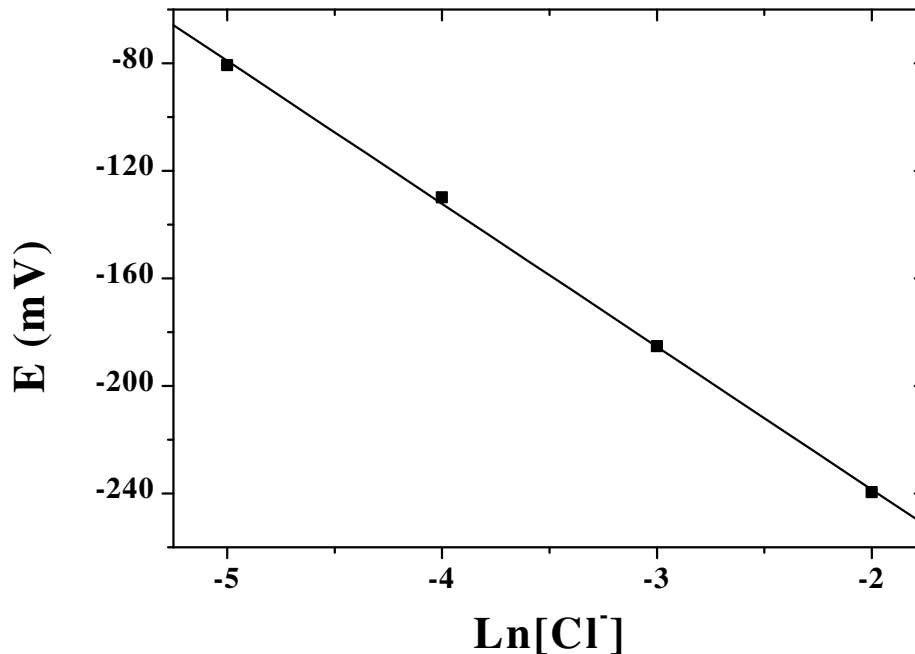


Figure 2.4 : Courbes d'étalonnage des ions chlorure. Concentration d'étalons allant de 10^{-2} à 10^{-5} M

II-2.4 : Dosage des ions nitrate

II-2.4.1 Principe du dosage

L'électrode sélective aux ions nitrate (ISE25NO3) est une électrode à membrane PVC incorporant un ionophore nitrate. Elle s'utilise pour des mesures directes en solutions aqueuses. Cette électrode se caractérise par une réponse rapide, une bonne sélectivité vis à vis les autres ions et une pente proche de la valeur théorique.

Lorsque la membrane est en contact avec une solution contenant des ions nitrate, un potentiel d'électrode se développe à l'interface entre la membrane et la solution de mesure. Ce potentiel est mesuré par rapport à un potentiel de référence constant, au moyen d'un ionomètre. La concentration d'ions nitrate, correspondant au potentiel mesuré, E , peut être exprimé par l'équation de Nernst :

$$E = A + (RT/zF) \ln(a_{\text{NO}_3^-}) \quad (II-15)$$

avec

$A = Cte : E^0(\text{électrode de référence interne}) + E_j(\text{potentiel de jonction}) - (RT/zF) \ln(a_{\text{stand inter}})$

$a_{\text{NO}_3^-}$: activité de l'ion nitrate

II-2.4.2 : Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage (Figure 2.5) a été tracé avant chaque série de mesure à l'aide des solutions HNO₃ de concentrations connues. Cette courbe permet par la suite de mesurer la concentration d'ion nitrate dans l'échantillon.

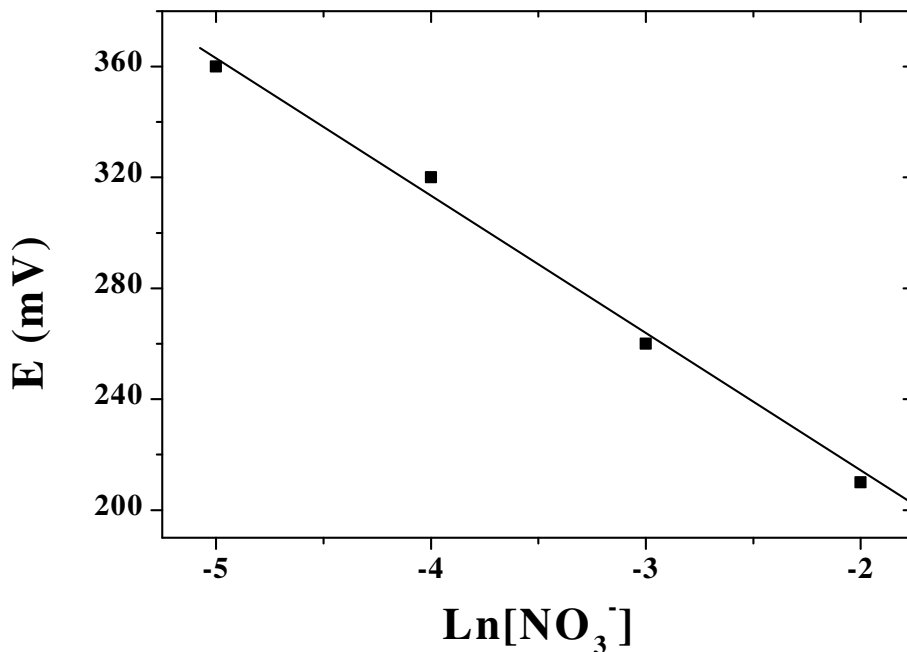


Figure 2.5 : Courbes d'étalonnage des ions nitrate. Concentration d'étalons allant de 10^{-2} à 10^{-5} M

II-2.5 : Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

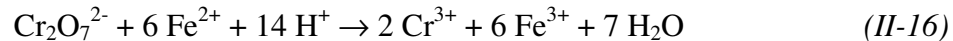
II-2.5.1 Principe du dosage

La DCO est la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie

biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même.

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures. L'excès de bichromate qui en fin de réaction n'a pas réagi est titré par une solution de Fe(II) (solution de sel de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). On obtient la DCO en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions Cl^- (l'ion Hg^{2+}) empêchant l'oxydation des ions chlorures en Cl_2 gazeux par le bichromate.

La concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'. La réaction de dosage (oxydo-reduction) est la suivante :



II-2.5.2 Expression des résultats

La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO = 8000 \times \frac{(V_{(SDM)tém} - V_{(SDM)éch}) \times C_{SDM}}{V_0} \text{ mg } O_2 / L \quad (II-17)$$

avec :

$V_{(SDM)tém}$: Volume de sulfate de fer II et d'ammonium (SDM) versé pour l'essai à blanc

$V_{(SDM)éch}$: Volume de la solution SDM versé pour l'échantillon

C_{SDM} : Titre de la solution SDM

V_0 : Volume en mL de la prise d'essai.

Chapitre III
Oxydation des chlorophénylurées par les
procédés Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), photolyse
assistée ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et photo-Fenton
(Fe^{3+}/UV ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Dans cette partie de notre étude expérimentale, nous avons étudié en premier lieu l'oxydation des chlorophénylurées par le procédé FENTON (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dans le but de :

- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de minéralisation des chlorophénylurées,
- d'étudier l'efficacité de ce système sur la dégradation des herbicides étudiés.

En deuxième lieu nous avons étudié l'oxydation par des procédés photochimiques mettant en jeu les systèmes : UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ pour objectif :

- d'étudier la cinétique de dégradation et de minéralisation,
- de déterminer les rendements quantiques de dégradation et les constantes cinétiques,
- de montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de minéralisation en particulier pour le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

III-1 OXYDATION DES CHLOROPHENYLUREES PAR REACTION DE FENTON

Bien que la nature exacte des entités oxydantes intervenant au cours de la réaction de Fenton soit à l'heure actuelle toujours un sujet de controverse, la formation de radicaux hydroxyles est à la base du processus le plus souvent envisagé (cf. § I-3.6.1). La réaction de Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques. Elle a toute fois été étudiée dans le cadre du traitement des chlorophénylurées [128-130].

Les réactions ont systématiquement été conduites à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction de photolyse et avec une circulation de la solution à l'aide d'une pompe péristaltique afin de travailler en milieu homogène

III-1.1 Influence de quelques paramètres sur le rendement de minéralisation

Différents paramètres interviennent sur la réaction de Fenton, notamment le pH de la solution aqueuse, la température et la concentration en réactifs. Dans cette étude les deux premiers paramètres (pH et T°) ont été maintenus constant, leurs valeurs seront données dans les paragraphes suivants. Cependant l'influence des concentrations relatives en réactifs a été étudiée.

III-1.1.1 Température

L'énergie d'activation de la réaction de Fenton (réaction d'amorçage de la chaîne radicalaire mise en jeu dans le procédé Fenton) étant très faible, l'effet de température sur la vitesse de production des radicaux hydroxyles n'est pas significatif. Toutes nos expériences ont été réalisées à température ambiante (intervalle 20 – 25°C). Il faut rappeler cependant que même en opérant sur une large gamme de température (+10 à 40°C), Rivas et al [41] n'ont pas noté d'influence significative de ce paramètre sur la cinétique de dégradation des eaux usées d'huileries.

III-1.1.2 pH du milieu

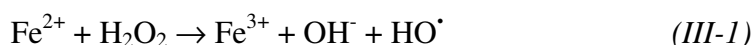
L'efficacité du système Fe^{2+}/H_2O_2 pour l'oxydation de composés organiques étant optimale pour les valeurs autour du pH 3 [40], cette valeur a été prise comme pH de la solution dans toutes nos expériences.

La diminution de l'efficacité pour des pH supérieurs est généralement attribuée à la précipitation de fer ferrique. Il peut aussi être attribué à une décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène [73], oxydation du Fe^{2+} par un oxydant autre que H_2O_2 [40], ou bien une réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 ne produisant pas des radicaux hydroxyles [53].

Pour des pH inférieurs à 3, Sanz et *al.* [43] n'ont observé aucune dégradation de phénols, cela est probablement due au faible taux de régénération du Fe(II) à ce pH.

III-1.1.3 Quantités relatives de réactifs ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical HO^\bullet Suivant la réaction de Fenton.



Dans le cas d'un excès de Fe^{2+} , le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ se transforme rapidement en $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$. Une cinétique de catalyse (renouvellement du Fe^{2+}) est alors mise en jeu par réaction du H_2O_2 sur Fe^{3+} comme est montré sur le (cf Tableau 1.7).

Swaminathan et *al.* [45] ont observé l'influence de la concentration des réactifs sur la cinétique de dégradation dans le cas de quelques colorants : une augmentation de la concentration en Fe^{2+} accélère principalement la cinétique. Celle de H_2O_2 en accroît de plus l'efficacité.

Une dégradation optimale des pesticides peut donc être obtenue en augmentant parallèlement les concentrations des deux réactifs. Toutefois un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe^{2+} et H_2O_2 pouvant se comporter comme des pièges aux radicaux et inhiber la réaction de Fenton (cf Tableau 1.6). De même Chan et *al.* [42] ont réalisé une étude cinétique de l'influence des quantités en réactifs sur la dégradation de l'atrazine. Ils ont également observé que pour une même concentration en atrazine une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène accélérerait la cinétique d'oxydation du pesticide ainsi que l'efficacité du traitement. Ils expliquent ce résultat par le fait que les radicaux HO^\bullet non consommés par le pesticide sont alors piégés par H_2O_2 en excès plutôt que par Fe^{2+} .

Ce dernier reste alors disponible pour produire les radicaux hydroxyles. Ils ont également constaté qu'un excès de fer ferreux par rapport au peroxyde d'hydrogène provoque le ralentissement de la dégradation, le fer devenant alors un principal piège à radicaux.

Au regard de ces travaux, nous avons menés nos expériences pour but d'étudier l'influence des concentrations en réactifs sur le rendement de minéralisation des trois herbicides (diuron, monuron et fénuuron).

Notre étude a porté essentiellement sur l'influence :

du rapport $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$

de la dose globale de H_2O_2

de la dose de Fe^{2+} pour différent rapport R.

Les cinétiques de dégradation étant très rapide, elles ne sont pas suivies analytiquement. Par contre nous avons suivi la cinétique de minéralisation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.1. Le taux de minéralisation est exprimé en pourcentage d'abattement (élimination) de DCO. Les mesures de la DCO sont effectuées par la méthode d'AFNOR NFT-90-101 (cf § II-2.5). Le taux d'abattement (ou l'efficacité de minéralisation) a été déterminé pour différents temps de réaction par la relation :

$$\tau = \frac{(DCO_0 - DCO_t)}{DCO_0} \times 100 \quad (III-2)$$

avec :

DCO_0 : valeur de la DCO (mgO_2/L) à l'instant initial

DCO_t : valeur de la DCO (mgO_2/L) à l'instant t

Tableau 3.1 : Influence de la concentration en réactifs sur le taux d'abattement des herbicides (diuron, monuron et fénuron) par procédé Fenton

Herbicide	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	R	Taux d'abattement (%) en terme de DCO			
				0,5 h	1 h	2 h	5 h
Diuron (C ₀ = 0,17 mM)	0,5	2,5	5	10,5	27	38	49
	0,5	5	10	12	30	42	51
	0,5	10	20	15	36	49	55
	0,1	1	10	9	23	37	45
	0,25	2,5	10	9,3	27	41	52,2
	1	10	10	18	34,9	47,5	55,6
Monuron (C ₀ = 0,25 mM)	0,5	2,5	5	10,5	28,4	39,5	49,7
	0,5	5	10	13,9	32,5	44,9	52
	0,5	10	20	17,1	35,2	49,7	57,2
	0,1	1	10	9,5	25,2	40,9	51,5
	0,25	2,5	10	10,6	28	52	53,7
	1	10	10	19,5	36,8	55,6	59,8
Fénuron (C ₀ = 0,20 mM)	0,5	2,5	5	11,2	30,5	38,4	52,7
	0,5	5	10	14	34,9	46	55,9
	0,5	10	20	19,8	38,7	51	59
	0,1	1	10	10,9	27	40,2	53,7
	0,25	2,5	10	12	30	55,6	55,9
	1	10	10	22,5	39,5	59,8	62,4

De ce tableau il ressort qu'une augmentation de doses des réactifs engendre une élévation de taux d'abattement de DCO. Cela est vrai à la fois dans le cas d'un R variable (en maintenant [Fe²⁺] = cte = 0,5 mM) et dans le cas d'un R fixe (avec augmentation respective de la dose initiale de deux réactifs). Les résultats ont montré que Les taux d'abattement de DCO varient de 49 à 55%, de 50 à 57% et de 53 à 59% respectivement pour diuron, monuron et fénuron en augmentant le rapport R (augmentation de la concentration en H₂O₂) et pour un temps de réaction de 5h. La mise en œuvre d'une quantité supérieure ne permet pas d'augmenter ces

rendements. Ceci semble indiquer que l'on atteint un seuil limite, dans cette procédure, au-delà duquel le peroxyde d'hydrogène agit comme piège à radicaux.

III-1.2 Influence du rapport R

Dans ce paragraphe, on a proposé de montrer l'influence du rapport R ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) sur le taux de minéralisation du monuron par procédé Fenton (système Fe^{2+}/H_2O_2). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés sur la figure 3.1.

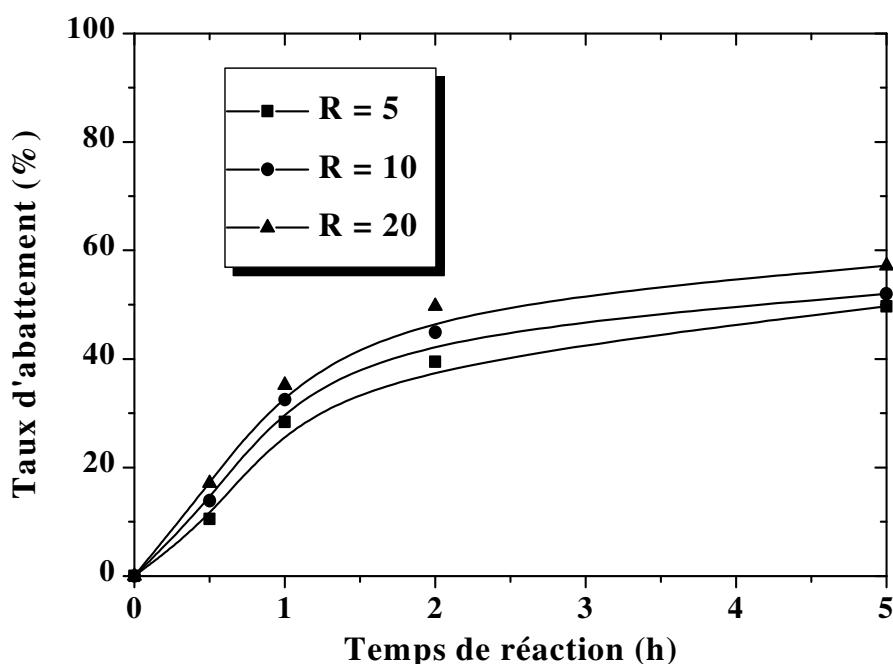


Figure 3.1 : Evolution du taux d'abattement de la DCO de solution aqueuse de monuron ($[monuron]_0 = 0,25$ mM) par procédé Fenton à différents rapport R.

De cette figure on constate qu'une augmentation du rapport R (augmentation de la dose en H_2O_2) engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton. Ainsi pour un rapport élevé égale à 20 et un temps de réaction de 5h, le taux d'abattement de la DCO atteint son maximum de 57,2%. Ces résultats sont accord avec ceux de Swaminathan et *al.* [45] qui ont observé qu'une augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère principalement l'efficacité du procédé. De même Chan et *al.* [42] ont observé les mêmes constatations en étudiant l'influence des quantités en réactifs sur la dégradation de l'atrazine. Il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe^{2+} et H_2O_2 pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton [44].

III-1.3 Comparaison de l'efficacité du système sur les trois herbicides

Pour des concentrations initiales en H_2O_2 et Fe^{2+} respectivement égales à 5 et 0,5 mM ($R = 10$), les résultats obtenus avec des solutions contenant respectivement le diuron ($C_0 = 0,17$ mM), le monuron ($C_0 = 0,25$ mM) et le fénuron ($C_0 = 0,2$ mM) montrent que les trois herbicides présentent des évolutions voisines avec des écarts peu significatifs (Figure 3.2) lors du traitement par procédé Fenton.

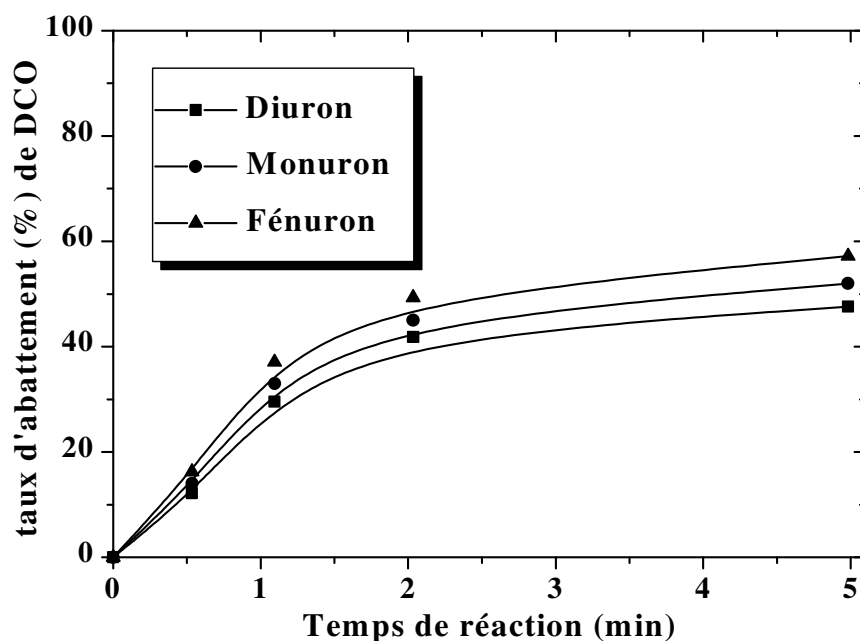


Figure 3.2 : Evolution de taux d'abattement de DCO de solutions aqueuses d'herbicides par procédé Fenton à $R=10$ avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5$ mM et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM

Le composé dichloré se minéralise moins rapidement que ses analogues monochloré et non chloré. Ce qui peut s'expliquer par une diminution de la réactivité du cycle vis-à-vis d'une attaque radicalaire et par suite de sa minéralisation due à la présence d'un groupe électroattracteur supplémentaire. La présence des substituants sur le cycle aromatique diminue aussi le nombre de site d'attaque pour les radicaux HO^\bullet conduisant à la diminution de réactivité. Les concentrations initiales d'herbicides étant proches et en faible quantité devant la concentration de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{herbicide}] \cong 50$), l'écart observé ne peut pas être expliqué par la faible différence des concentrations initiales en herbicides. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Tahmassebi [145] en étudiant le devenir des herbicides phénylurées en condition d'oxydation par réaction de Fenton. Ce dernier auteur a aussi pu relier la vitesse d'oxydation des phénylurées aux nombres de chlore substitué sur le cycle de benzène.

III-2 DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE DES CHLOROPHENYLUREES

III-2.1 Etude de la cinétique de dégradation

La dégradation des herbicides est possible par différents processus photochimiques qui exigent une source lumineuse artificielle [146-147]. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète des polluants. La réaction la plus commune observée lorsque les polluants sont irradiés avec des irradiations UV est la déchloration, substitution des atomes de chlore par des radicaux d'hydroxyle et la formation de nombreuses espèces radicalaires. L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydations avancés photochimiques peut être considérablement augmentée en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux procédés de dégradation photochimiques utilisant les systèmes : UV direct, UV/H₂O₂, et en particulier la photocatalyse homogène (procédé photo-Fenton) avec les systèmes UV/Fe³⁺ et UV/H₂O₂/Fe³⁺. La dégradation des trois herbicides chlorophénylurées et l'évolution des photoproduits formés ont été suivies par CLHP. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours de traitement des herbicides faisant l'objet de cette étude par les procédés photochimiques sont présentées sur les figures (3.3, 3.5 et 3.6). Ces chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive de la molécule mère, accompagnée de la formation de photoproduits aromatiques. Les concentrations de ces derniers augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leur tour. Le suivi chromatographique des solutions étudiées permet de construire les courbes de dégradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque herbicide étudié, et par conséquent de comparer l'efficacité des différents systèmes utilisés.

III-2.1.1 Dégradation de diuron

La dégradation complète du diuron par l'irradiation directe (UV seul) (figure 3.4) nécessite une durée de 90 minutes. C'est une durée trop longue, qui présente l'inconvénient de diminuer de façon significative la durée de vie de la lampe et d'augmenter ainsi le coût de traitement. Pour pallier cet inconvénient et obtenir de meilleurs résultats concernant le coût de fonctionnement, on a envisagé d'utiliser la photolyse de l'eau oxygénée (H₂O₂), ce qui nous a permis en revanche de réduire le temps de dégradation à environ 45 min (figure 3.4).

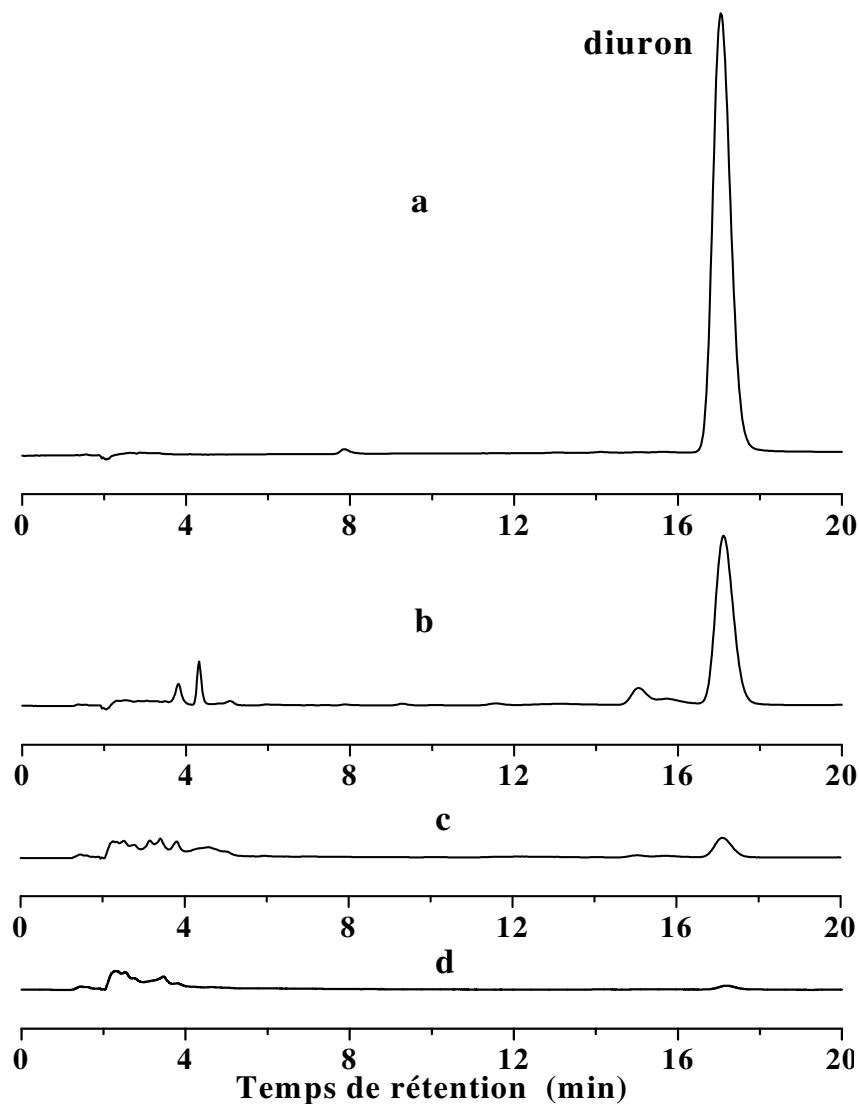


Figure 3.3 : Suivre Chromatographique des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de diuron ($C_0 = 0,17$ mM) par procédé photo-Fenton (système $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$, $[Fe^{3+}] = 0,1$ mM, $[H_2O_2] = 1$ mM) et $V = 450$ mL, a: 0 min, b: 1 min, c: 2 min et d: 5 min.

On obtient donc par ce système UV/H_2O_2 de meilleurs résultats avec un temps d'irradiation plus court. Le succès de ce processus a été attribué généralement à la formation stœchiométrique des radicaux hydroxyles par décomposition photolytique de H_2O_2 . L'apport d'eau oxygénée joue donc un rôle important dans la photo-réaction et permet en occurrence d'abaisser le coût de traitement.

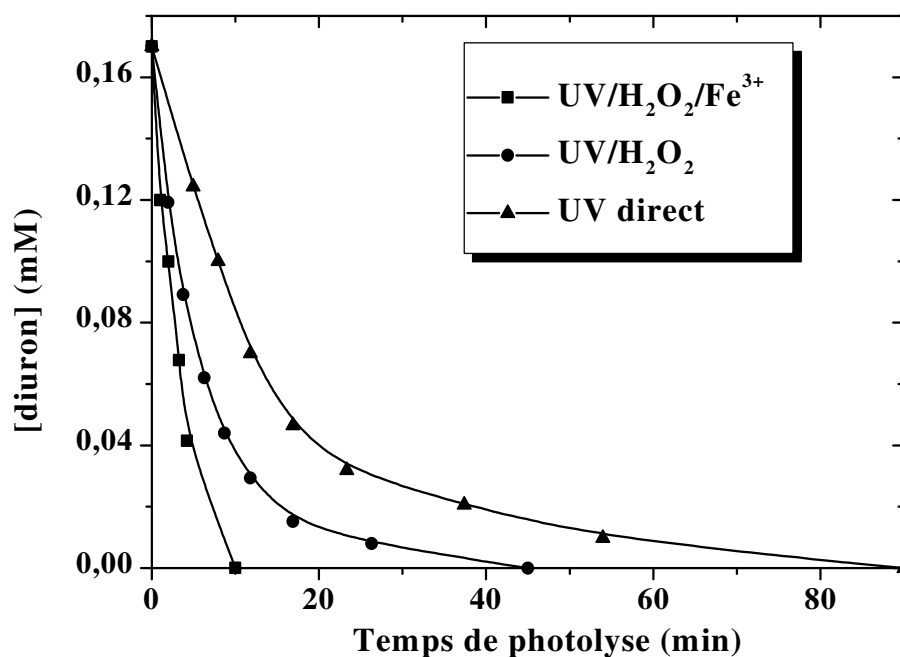
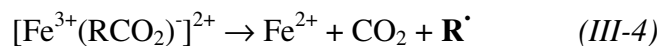


Figure 3.4 : Cinétique de dégradation de diuron par procédé photochimiques utilisant les systèmes UV seul, UV/H₂O₂ (photolyse de H₂O₂) et UV/H₂O₂/Fe³⁺ (photo-Fenton).

L'utilisation du système UV/H₂O₂/Fe³⁺ (procédé photo-Fenton) permet d'augmenter de manière significative l'efficacité de dégradation. Cet effet positif de l'irradiation sur le taux de dégradation inclue la photoréduction catalytique des ions Fe³⁺ aux ions Fe²⁺, qui produisent de nouveaux radicaux hydroxyles avec une vitesse importante en plus de photolyse de H₂O₂ selon les réactions de I-30 à I-32. Les principaux composés absorbant la lumière dans le système Fenton sont des complexes d'ions ferriques tels que [Fe³⁺(OH)]²⁺ et [Fe³⁺(RCO₂)]²⁺, qui produisent de Fe²⁺ par des réactions de photo-induction et de transfert de charge ligand-métal [148].



En plus, la réaction (III-3) participe à une importante production des radicaux hydroxyles, tandis que la réaction (III-4) participe à la réduction de la matière organique contenu dans le système par décarboxylation des acides organiques intermédiaires.

Le procédé photo-Fenton permet de dégrader totalement le diuron au bout de 10 min, (Figure 3.4). Grâce à ce système il est possible de réduire le temps d'irradiation d'environ 89% par rapport à UV seul et de 78% par rapport à la combinaison UV/H₂O₂. Le système photo-Fenton qui produit des ions ferreux par voie catalytique permet donc d'obtenir une vitesse de dégradation très rapide.

III-2.1.2 Dégradation de monuron et fénuuron

Ces deux herbicides s'avèrent plus facile à solubiliser et aussi à dégrader que le diuron.

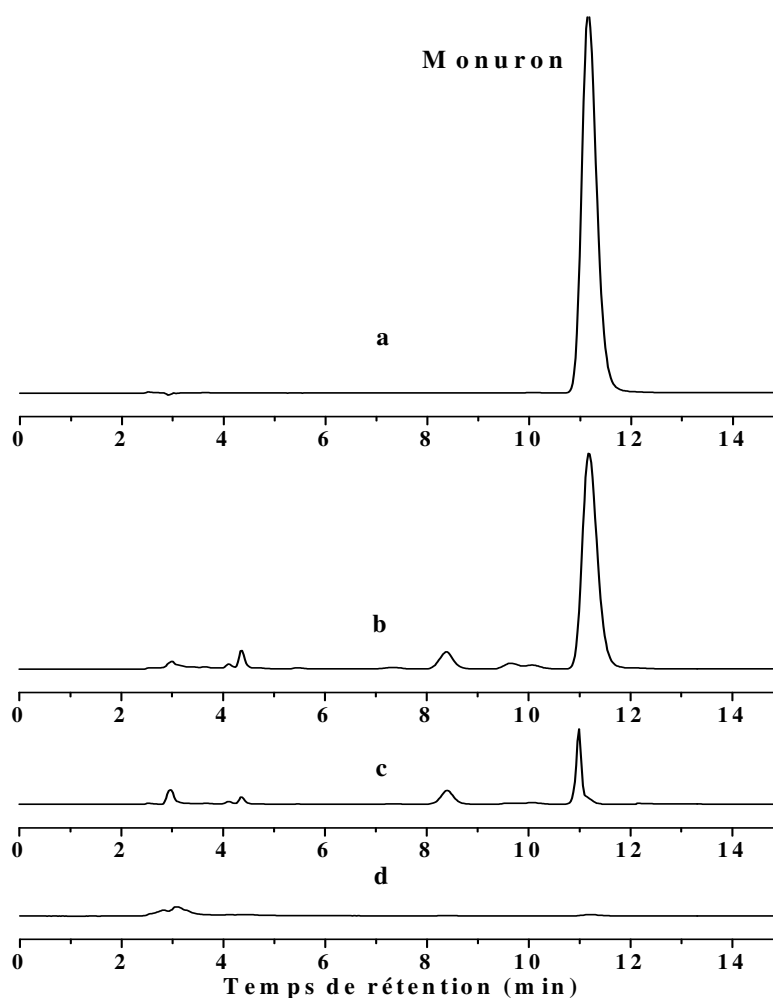


Figure 3.5 : Suivi CLHP des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de monuron ($C_0 = 0,25$ mM, $V = 450$ mL) par procédé UV/H₂O₂ ($[H_2O_2] = 2,5$ mM), a: 0 min, b: 5 min, c: 15 min et d: 30 min.

L'analyse HPLC des solutions traitées a permis de suivre la cinétique de dégradation de ces herbicides ainsi que l'évolution des produits intermédiaires en fonction de durée de traitement. Deux exemples de suivi chromatographique sont représenté sur les figures 3.5 et 3.6.

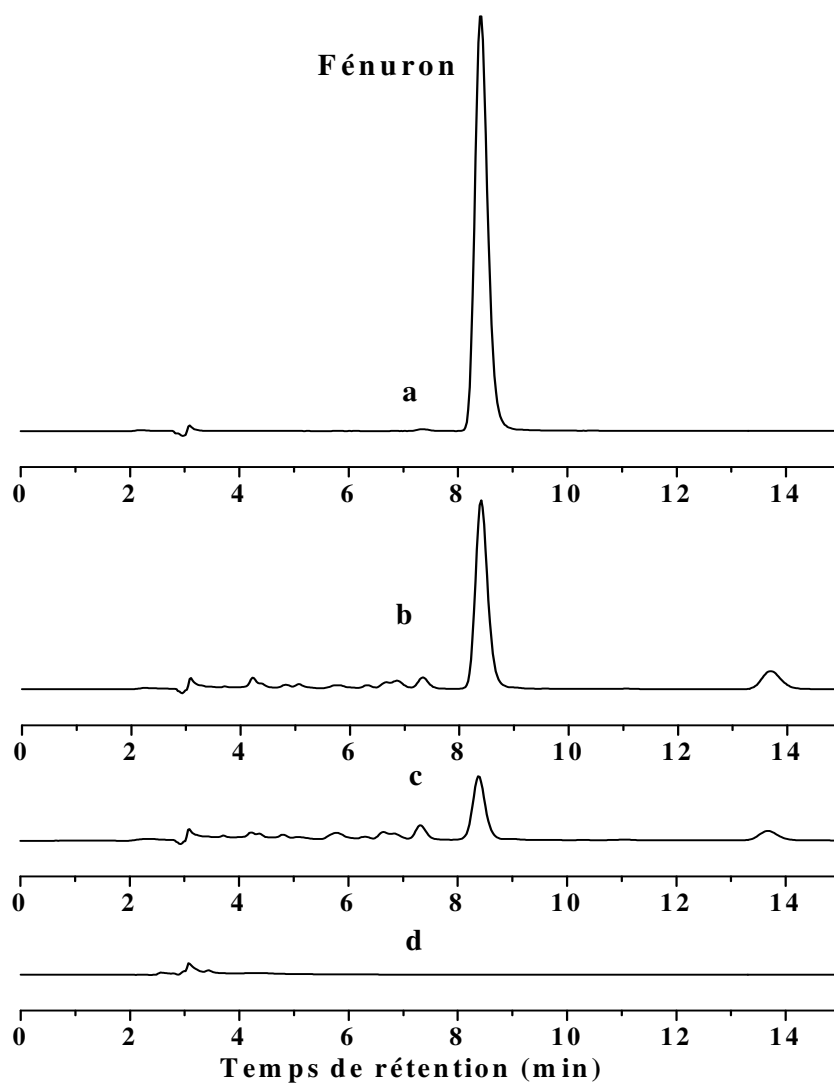


Figure 3.6 : Suivi CLHP des échantillons de dégradation d'une solution aqueuse de fénuron ($C_0 = 0,20$ mM, $V = 450$ mL) par procédé UV direct, a: 0 min, b:10 min, c: 20 min et d: 45 min.

Les courbes cinétiques de dégradation photochimique (Figures 3.7 et 3.8) montrent que les temps de traitement par UV seul et par UV/H₂O₂ sont respectivement de 60 min et de 20 min pour monuron et de 45 min et de 20 min pour fénuron.

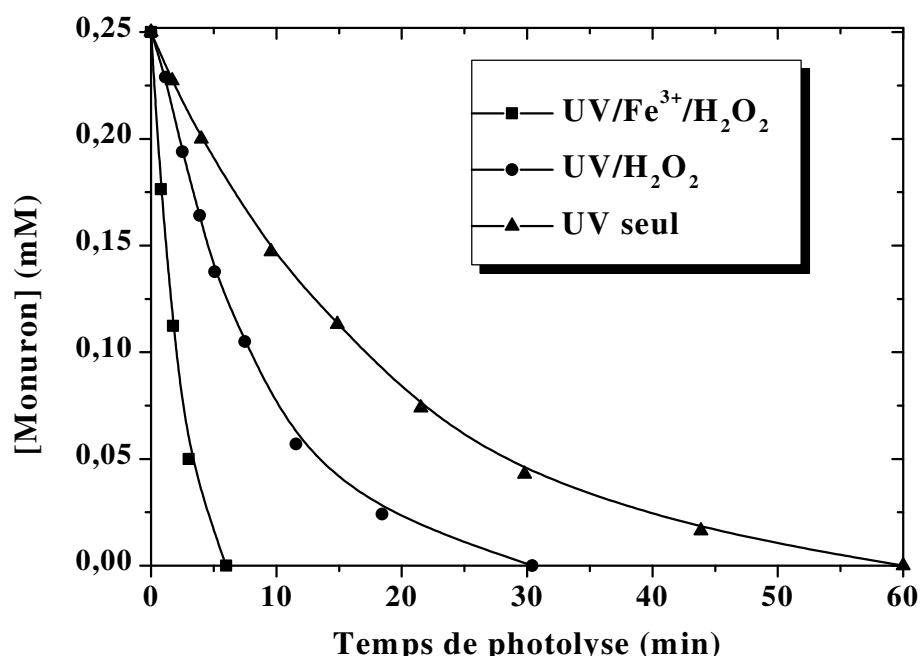


Figure 3.7 : Cinétiques de dégradation de monuron par différents procédés photochimiques. $C_0 = 0,25$ mM et $V = 450$ mL.

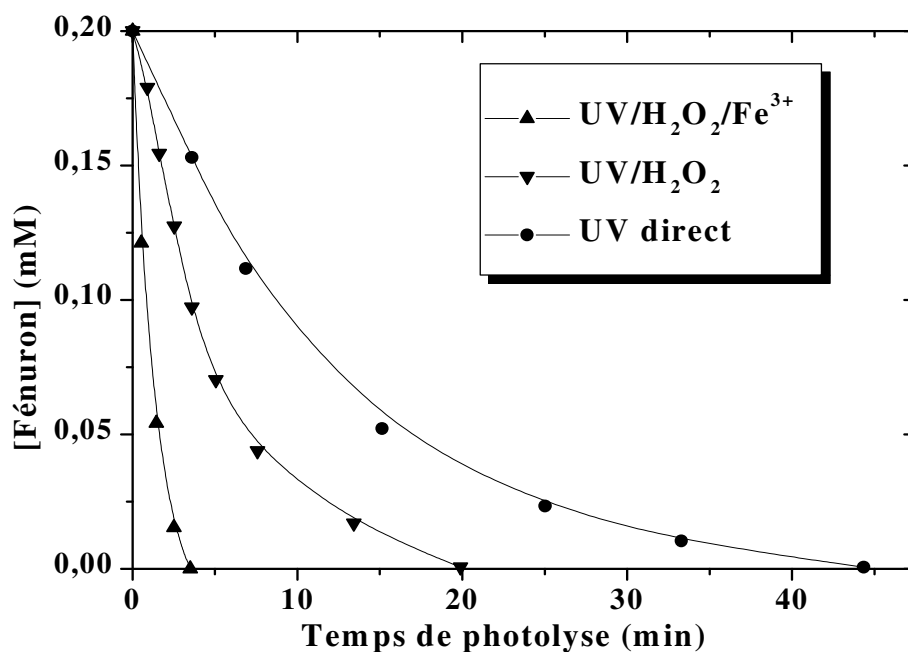


Figure 3.8 : Cinétiques de dégradation de fénuuron par différents procédés photochimiques. $C_0 = 0,20$ mM et $V = 450$ mL.

Les courbes cinétiques de dégradation indiquent également que le procédé photo-Fenton conduit à une nette diminution du temps d'irradiation pour une dégradation complète. On passe ainsi pour le monuron d'une heure dans le cas de l'UV seul à une durée de 6 min avec le système UV/H₂O₂/Fe³⁺, soit un gain d'énergie de près de 90%. Pour le fénuron on passe de 45 min dans le cas de l'UV seul à 3 min, soit un gain d'énergie de 93%. On constate également qu'il est plus facile de dégrader le monuron et fénuron que le diuron (voir Tableau 3.2). Ces résultats sont conformes à d'autres travaux réalisés par différentes techniques, avec le fénuron en milieux aqueux [128] et d'autres molécules organiques comme le bendiocrab [112] et le nitrobenzène [72].

Tableau 3.2 : Comparaison de temps d'irradiation nécessaire pour une dégradation total de différents herbicides chlorophénylurées par les différents procédés photochimiques étudiés.

Herbicide chlorophénylurées	Temps (min) pour une dégradation totale		
	UV seul	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺
Fénuron	45	20	3
Monuron	60	30	6
Diuron	90	45	10

III-2.1.3 Dégradation d'un mélange des herbicides : diuron + monuron + fénuron

Une solution synthétique composée des trois herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron a été préparé avec des concentrations de 0,17 mM, 0,25 mM et 0,2 mM respectivement. Une étude cinétique de la dégradation du mélange a été réalisée par procédé photo-Fenton. Les chromatogrammes enregistrés a différents temps d'irradiation et les courbes cinétiques relatives à chaque herbicide sont représentés dans les figures 3.9 et 3.10.

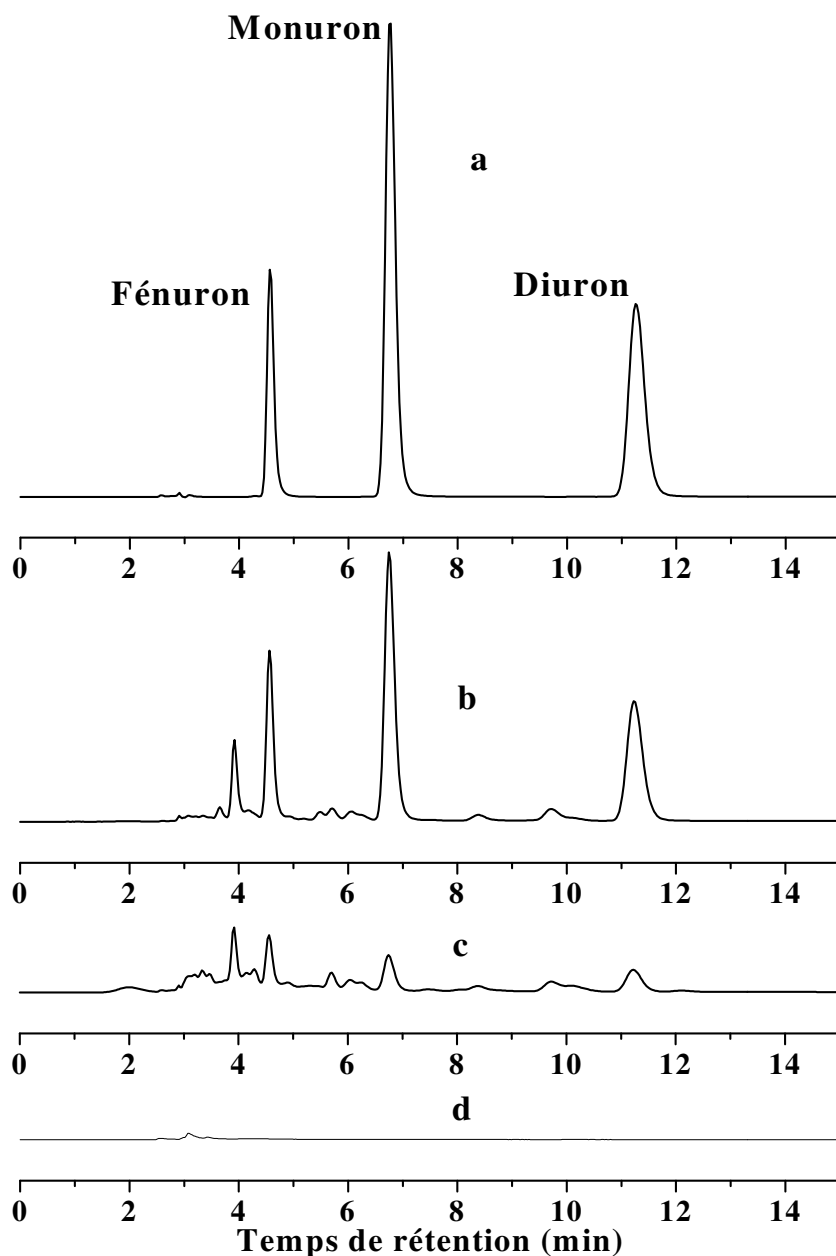


Figure 3.9 : Suivre chromatographique de la cinétique de dégradation d'une solution de mélange de trois herbicides par procédé Photo-Fenton, $[\text{diuron}]_0$: 0,17 mM, $[\text{monuron}]_0$: 0,25 mM, $[\text{fénuron}]_0$: 0,20 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,1 mM et V = 450 mL, a: 0 min, b: 5 min, c: 10 min et d: 15 min.

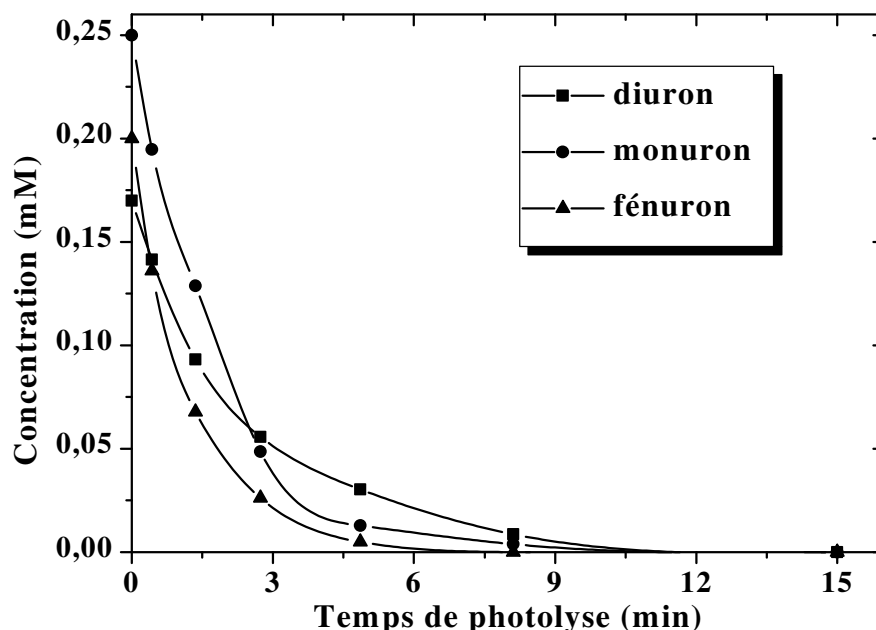


Figure 3.10 : Courbes cinétiques de dégradation des herbicides de solution du mélange par procédé photo-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ et $V = 450 \text{ mL}$.

Un exemple typique de l'étude par CLHP est donné sur la figure 3.9, qui représente des chromatogrammes enregistrés à différent temps d'irradiation de la solution contenant les trois herbicides.

Les courbes cinétiques démontrent bien que :

- la totalité de trois herbicides sont complètement dégradés au bout de 15 min de traitement,
- le diuron est l'herbicide le plus difficile à dégrader puisque sa dégradation complète nécessite une durée d'irradiation plus longue malgré une concentration initiale plus faible,
- le fénuuron est l'herbicide le plus facile à dégrader puisqu'il est totalement dégradé au bout de 8 min.

Cette constatation a été aussi observée lors de dégradation individuelle de chaque herbicide, sauf que dans le cas du mélange les temps nécessaires pour une dégradation totale sont plus importants mais restent très petits par rapport au temps nécessaire lors du traitement de ces herbicides par UV directe ou par UV/H₂O₂.

III-2.2 détermination des constantes apparentes et absolues de la réaction avec les radicaux hydroxyles.

Les courbes de dégradation des herbicides soumissent aux différentes conditions d'oxydations sont présentées sur les figures 3.4, 3.7 et 3.8. Il en ressort que la dégradation de ces herbicides suit une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en herbicides conformément au modèle présenté au premier chapitre (cf § I-3.4). Ces mesures cinétiques ont été effectuées par la cinétique de compétition avec un composé de référence, au début du traitement photochimique, lorsque les concentrations des photoproduits sont négligeables devant celle de l'herbicide de départ. La molécule de référence choisie dans le cadre de nos études est l'acide benzoïque dont la constante de vitesse avec les radicaux HO[•] est bien connue : $k_{\text{Acide Benzoïque}} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le cas du diuron est donné dans la figure 3.11 à titre d'exemple où on a présenté la courbe

$$\ln([\text{Diuron}]_0/[\text{Diuron}]_t) = f(\ln([\text{AB}]_0/[\text{AB}]_t))$$

La pente de la droite obtenue est égale à $k_{\text{Diuron}} / k_{\text{AB}}$. k_{AB} étant connue on détermine k_{Diuron}

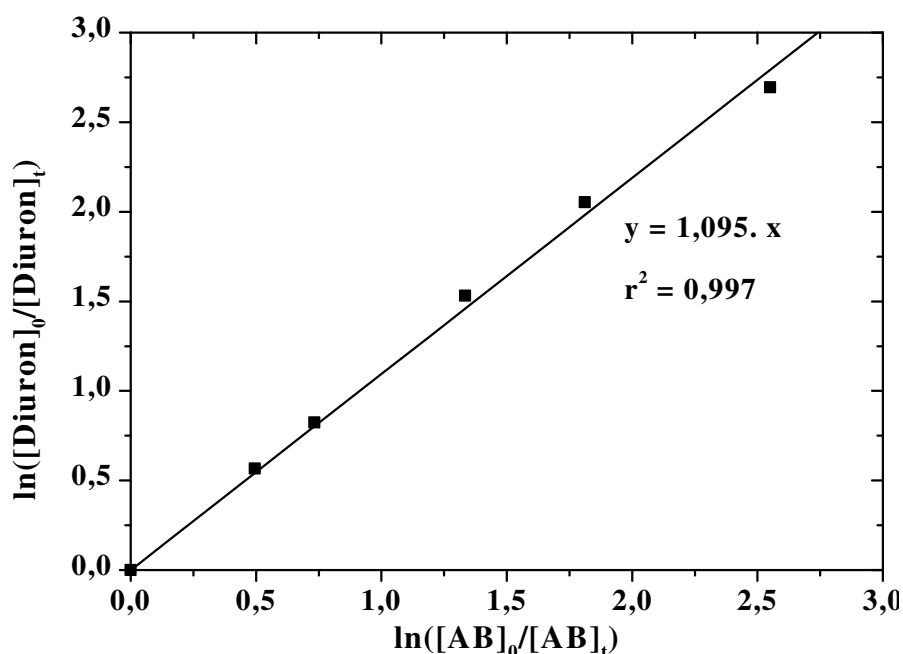


Figure 3.11 : Détermination de la constante cinétique de la réaction entre le diuron et les radicaux HO[•] lors de la dégradation photochimique par procédé photo-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{Acide benzoïque}] = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$.

Les constantes apparentes k_{app} sont déterminées individuellement à partir de la pente de la droite des graphes : $\ln[C_0]/[C_t] = f(t)$. L'ensemble des valeurs de constantes absolues k_{abs} et constantes apparentes k_{app} ainsi obtenues sont présentées sur le tableau 3.3 :

**Tableau 3.3 : Valeurs des constantes apparentes (k_{app}) et absolues (k_{abs}) de la réaction :
Herbicides + HO \cdot → produits, des herbicides chlorophénylurées
déterminées selon différents procédés photochimiques.**

Composé	Procédé	k_{app} (min $^{-1}$)	k_{abs} (M $^{-1}$.s $^{-1}$)
Fénuron	Photo-Fenton	0.60	$1,4 \times 10^{10}$
	UV/H $_2$ O $_2$	0.22	
	UV direct	0.12	
Monuron	Photo-Fenton	0.52	$7,5 \times 10^9$
	UV/H $_2$ O $_2$	0.19	
	UV direct	0.08	
Diuron	Photo-Fenton	0.37	$4,8 \times 10^9$
	UV/H $_2$ O $_2$	0.16	
	UV direct	0.06	

De ce tableau, les cinétiques de dégradation observés par différents systèmes photochimiques montrent que les herbicides chlorophénylurées sont très réactifs vis-à-vis les radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton abouti à une valeur de k_{app} qui s'avère 5 à 6 fois plus grande que UV seul et 2 à 3 fois plus grande que la photolyse assistée par H $_2$ O $_2$ (système UV/H $_2$ O $_2$) selon le composé. La comparaison des valeurs de k_{app} obtenues par les différents procédés pour les trois chlorophénylurées rend compte de l'influence des paramètres structuraux sur la réactivité des herbicides. Dans ces conditions, il apparaît que le diuron (composés dichloré) présente une cinétique la plus lente par rapport à leurs analogues mono et non chlorés. Cette différence de comportement résulte sans doute de l'effet électroattracteur du chlore supplémentaire, diminuant ainsi la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis d'une attaque électrophile.

Nous avons également donné dans ce tableau les valeurs des constantes de vitesse absolues (k_{abs}) de la réaction de ces herbicides avec les radicaux HO^\bullet . La valeur trouvée pour le diuron ($4,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est très proche à celle trouvée par Gallard et al. [130] ($6,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par oxydation à l'aide du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et par Djebbar et al. [149] de ($4,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par le procédé UV/ H_2O_2 .

Une analogie peut être faite avec les résultats de Acero et al. [128]. Ces auteurs ont déterminé les constantes cinétiques apparentes de l'oxydation du fénuron par des procédés d'oxydations avancés. La réactivité de cette molécule vis-à-vis du radical hydroxyle a été étudiée en milieu acide ($\text{pH} = 3$) et les valeurs de k_{app} calculé par les procédés photo-Fenton et UV/ H_2O_2 sont de $0,670 \text{ min}^{-1}$ et $0,213 \text{ min}^{-1}$ respectivement. Ces valeurs sont identiques à celles de nos expériences $0,60 \text{ min}^{-1}$ et $0,22 \text{ min}^{-1}$ par les mêmes procédés.

Une valeur a été trouvée dans la littérature concernant la constante cinétique de dégradation du monuron par ozonation, elle a été estimée à $6,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [127]. Dans nos conditions, la valeur trouvée de $7,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est très proche et montre bien la grande réactivité de cette molécule vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

III-2.3 Détermination des rendements quantiques

L'exploitation et la comparaison des résultats concernant les vitesses de photolyse et d'oxydation s'avèrent difficiles. En raison d'une part de la diversité des protocoles expérimentaux employés et d'autre part d'un manque de données sur les caractéristiques de sources lumineuses (en général des lampes UV basse pression à vapeur de mercure) et sur les flux photoniques reçus par les solutions en cours d'irradiation.

Pour atteindre cet objectif, le flux photonique de la lampe UV utilisée à tout d'abord été déterminé par la méthode classique d'actinométrie au ferrioxalate de potassium (cf § II-1.4.3). Puis différentes expériences de photolyse (UV direct, UV/ H_2O_2 et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) en milieu aqueux à $\text{pH} = 3$ ont été réalisées à l'aide d'un réacteur photochimique (Figure 2.1). Ceci nous a permis de calculer le rendement quantique de chaque réaction de photolyse à partir de la relation (II-7) pour les trois herbicides. Les résultats sont regroupés sur le Tableau 3.4 :

Tableau 3.4 : Rendements quantiques apparents de la photoréaction des herbicides chlorophénylurées avec HO[•] selon les différents procédés photochimiques.

Herbicide	ϕ_{app}^a		
	UV seul	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺
Fénuron	0,11	0,35	0,52
Monuron	0,06	0,21	0,38
Diuron	0,02	0,15	0,25

^a Déterminée par actinométrie chimique à l'aide du système ferrioxalate de potassium d'après Braun et al [141].

Les valeurs de rendements quantiques apparents ϕ_{app} (Tableau 3.4) s'avèrent nettement plus élevées pour le procédé photo-Fenton ($0,25 < \phi_{app} < 0,52$) que pour les procédés UV/H₂O₂ ($0,15 < \phi_{app} < 0,35$) et UV seul ($0,02 < \phi_{app} < 0,11$). Les rendements quantiques des réactions photochimiques dépendent essentiellement des caractéristiques du photo-réacteur utilisé (dimension du réacteur, lampe utilisée, flux de photons). Ainsi les valeurs trouvées dans la littérature concernant le traitement par UV directe de diuron et fénuron sont de 0,0125 [149] et 0,025 [128] respectivement sont très faible en comparaison avec ceux obtenus dans nos conditions expérimentales de 0,02 pour le diuron et de 0,11 pour le fénuron. Pour la dégradation du diuron, d'autres auteurs ont calculé une valeur de 0,112 par le système UV/TiO₂ [132] et une valeur de 0,05 et par le système UV/Fe³⁺ [124].

III-2.4 Etude de la minéralisation

L'analyse par CLHP, avec un détecteur spectroscopique UV-visible, ne permet pas d'identifier les composés aliphatiques formés suite à la rupture du cycle aromatique. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) au cours du traitement photochimique, pour pouvoir conclure s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ. Les mesures de la DCO au cours de traitement des solutions herbicides par différents procédés ont donc été réalisées (Tableaux 3.5 à 3.7). L'évolution de la DCO des solutions aqueuses de trois herbicides étudiés lors du traitement par procédé photo-Fenton sont représentées sur la figure 3.12.

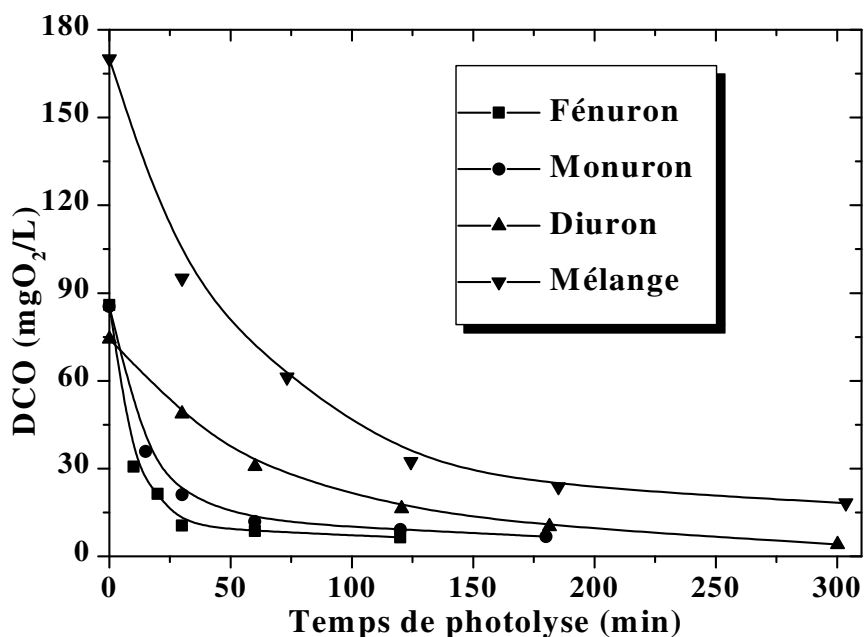


Figure 3.12 : Suivi de la minéralisation en terme de DCO des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron et de leur mélange au cours du procédé photo-Fenton. $[\text{diuron}]_0$: 0,17 mM, $[\text{monuron}]_0$: 0,25 mM, $[\text{fénuron}]_0$: 0,20 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1 mM, $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,1 mM et V = 450 mL.

Pour un rapport $R=10$, avec les plus faibles quantités de réactifs utilisés $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1 mM et $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,1 mM, le traitement de ces herbicides par procédé photo-Fenton donne de bons résultats. Un plateau de 90% de minéralisation a été atteint après 120 min pour diuron ; 60 min pour monuron et 30 min pour fénuron. Au-delà de ces temps la réaction d'oxydation devient très lente. Ces temps sont très supérieurs à ceux obtenus pour la dégradation complète des molécules mères de ces herbicides par procédés photo-Fenton, qui sont inférieurs et ne dépassant pas les 10 min. Cela est dû à la formation de produits intermédiaires difficilement dégradables tels que les acides carboxyliques. Une minéralisation quasi complète a été observée après 2 heures de photolyse ($[\text{diuron}]_0$: 0,17 mM, $[\text{monuron}]_0$: 0,25 mM, $[\text{fénuron}]_0$: 0,20 mM, $R = 10$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1 mM et $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,1 mM). Ce résultat, est une bonne démonstration qualitative de l'efficacité de la photocatalyse homogène (procédé photo-Fenton).

Les concentrations de Fe^{3+} , H_2O_2 et donc le rapport R ($R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$) sont des facteurs clé de ce processus et ont besoin d'être étudié pour mieux connaître leurs effets sur l'efficacité de minéralisation de ces herbicides.

Dans la suite de ce travail, nous présenterons des résultats de dégradation par procédés photochimiques pour différentes concentrations en réactifs. Les résultats sont représentés sur les tableaux 3.5, 3.6 et 3.7 pour chaque herbicide.

La photocatalyse homogène peut être réalisée soit en présence de H_2O_2 par le système UV/ H_2O_2 / Fe^{3+} (photo-Fenton) soit sans ajout de H_2O_2 par le système UV/ Fe^{3+} (ce n'est plus photo-Fenton, c'est la photolyse de Fe^{3+})

Tableau 3.5 : Comparaison des performances de minéralisation du diuron en terme de DCO par les procédés $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+} .

Fe^{3+} (mM)	H_2O_2 (mM)	R	DCO(mg O_2 /L)				
			0 min	60 min	120 min	180 min	300 min
0,25	2,5	10	74,26	25,52	19,64	13,59	10,1
0,25	5	20	77,3	19,96	17,2	10,8	8,52
0,25	10	40	78,5	13,82	11,65	8,96	5,1
0,5	5	10	75,77	17,58	15,95	9,54	7,25
1	10	10	74,26	14,21	10,25	7,56	0
2,5	25	10	77,6	9,95	7,89	3,27	0
0,1	0	0	75,46	64,24	55,75	47,12	39,5
0,5	0	0	77,23	58,56	52,54	43,2	38,5
1	0	0	78,32	55,92	47,5	39,5	34,2

Tableau 3.6 : Comparaison des performances de minéralisation du monuron en terme de DCO par les procédés $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+} .

Fe^{3+} (mM)	H_2O_2 (mM)	R	DCO(mg O_2 /L)				
			0 min	30 min	60 min	120 min	180 min
0,25	1,25	10	94,1	56,9	40,1	35,9	28,7
0,25	2,5	20	85,4	35,8	11,9	9,2	6,7
0,25	5	40	90,3	25,7	8,6	5,8	3,9
0,5	5	10	94,2	20,6	17,4	12,1	5,8
1	10	10	93,8	17,5	11,5	7,8	0
2,5	25	10	94,7	13,6	9,2	6,5	0
0,1	0	0	95,2	75,6	62,3	69,8	45,5
0,5	0	0	94,6	70,9	60,9	56,4	42,9
1	0	0	93,9	65,1	53,5	47,7	39,5

Tableau 3.7 : Comparaison des performances de minéralisation du fénuron en terme de DCO par les procédés $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et Fe^{3+}/UV pour différents concentration en réactifs H_2O_2 et Fe^{3+} .

Fe^{3+} (mM)	H_2O_2 (mM)	R	DCO(mg O_2 /L)				
			0 min	30 min	60 min	120 min	180 min
0,25	1,25	10	86,5	45,7	38,3	28,5	20,6
0,25	2,5	20	85,9	21,4	10,5	8,7	6,5
0,25	5	40	88,2	15,4	8,6	6,7	3,5
0,5	5	10	86,4	20,5	10,5	8,7	3,69
1	10	10	85,7	15,7	9,2	5,9	0
2,5	25	10	86,9	10,2	5,9	3,5	0
0,1	0	0	87,2	66,5	55,9	49,8	42,2
0,5	0	0	88,3	65,4	50,5	46,3	40,4
1	0	0	87,5	60,9	45,5	40,7	37,2

III-2.4.1 Minéralisation par Fe^{3+}/UV

Pour ces expériences, des quantités catalytiques de Fe^{3+} allant de 0,1 à 1 mM ont été utilisées. La figure 3.13 présente l'abattement de la DCO pour les trois herbicides pour une concentration de 0,5 mM en ions Fe^{3+} .

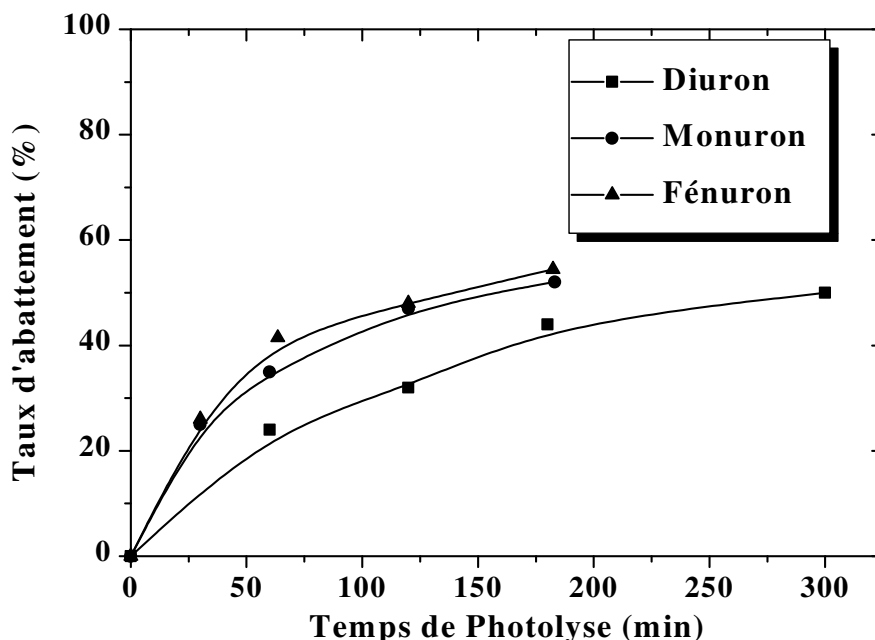


Figure 3.13 : Taux d'abattement de DCO des herbicides chlorophénylurées par le procédé Fe^{3+}/UV , $[\text{diuron}]_0$: 0,17 mM, $[\text{monuron}]_0$: 0,25 mM, $[\text{fénuuron}]_0$: 0,20 mM, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$ mM et $V = 450$ mL.

L'abattement de DCO (taux d'élimination du carbone organique) augmente rapidement avec le temps de réaction durant la première heure. La vitesse de minéralisation diminue par la suite. Ce résultat prend en considération que le fer absorbe fortement dans cette bande d'émission de la lampe utilisée par notre réacteur. L'absence de la réaction de Fenton nuit les rendements. Cependant, ces résultats sont en accord avec le flux de photon entrant dans le réacteur, qui dans notre cas est très petit comme la puissance rayonnante de la lampe est aussi faible (5W).

On atteint des taux de minéralisation de l'ordre de 50%, 55% et 60% pour respectivement le diuron, le monuron et le fénuuron. Cela veut dire que le système Fe^{3+}/UV n'est pas très efficace si on veut obtenir une minéralisation complète de ces trois herbicides.

Ces résultats sont comparables avec ceux de Mazellier et *al.* [124] en étudiant la dégradation de diuron photo-induit par Fer(III). Ces derniers ont montré d'une part que la dégradation du diuron était due seulement à l'attaque par les radicaux hydroxyles provenant de la photolyse du Fe(III) et d'autre part que l'augmentation du pourcentage des espèces de fer ferrique en solution engendrait une dégradation plus efficace. La même constatation a été établie par Rodriguez [147] en étudiant la dégradation du nitrobenzène par procédé Fe^{3+}/UV .

III-2.4.2 Minéralisation par $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

a) Influence de la concentration en H_2O_2

Sur les figures suivantes sont représentés les résultats relatifs à chaque herbicide pour différents rapports R :

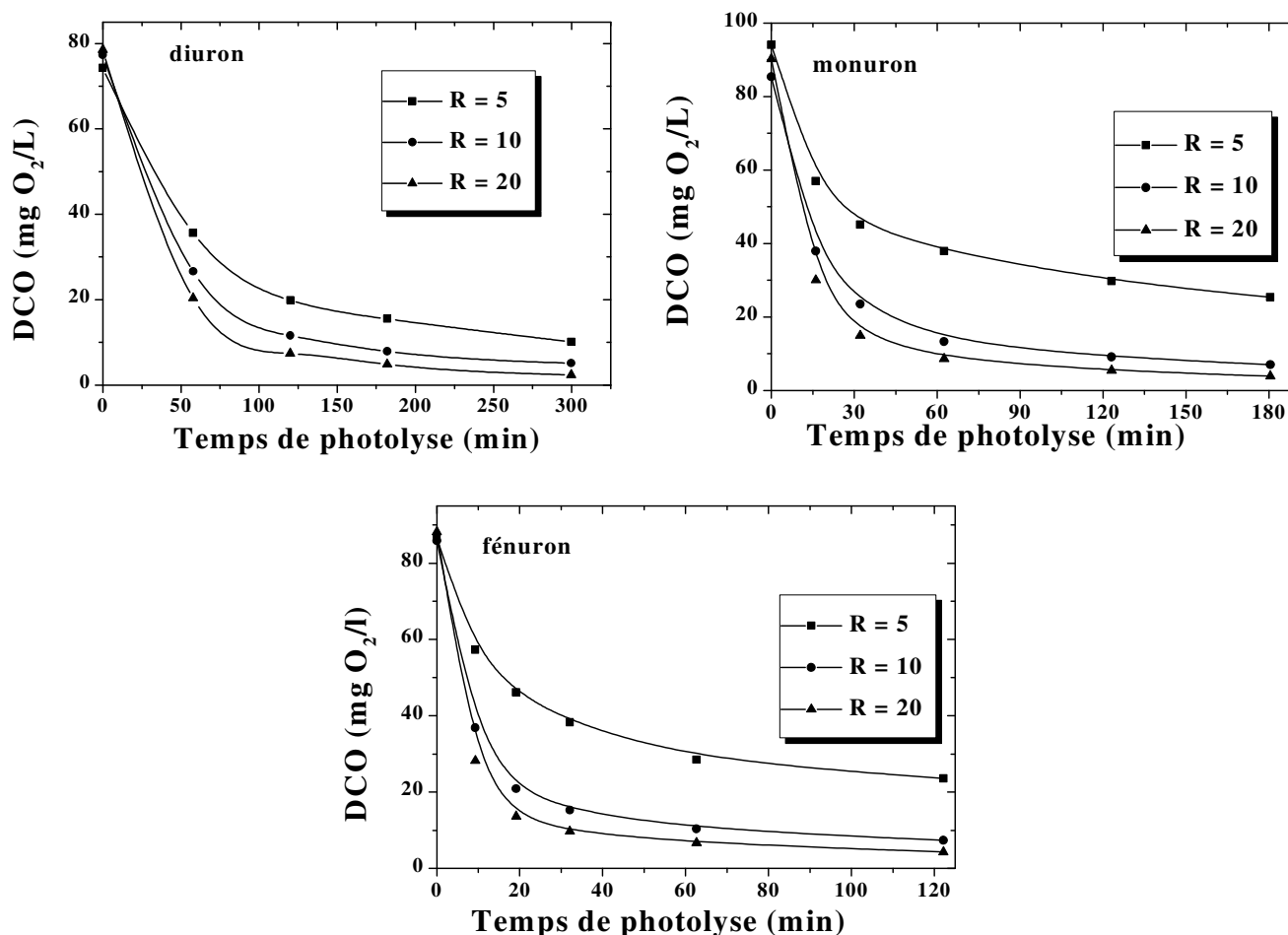


Figure 3.14 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron par procédé photo-Fenton à différents rapports R. [diuron]₀: 0,17 mM, [monuron]₀: 0,25 mM, [fénuron]₀: 0,20 mM, [Fe³⁺]= 0,25 mM et V= 450 mL.

L'utilisation du système UV/H₂O₂/Fe³⁺ (procédé photo-Fenton) permet d'obtenir d'important taux d'abattement allant jusqu'à 93% pour les trois herbicides. La vitesse de production des radicaux hydroxyles est plus importante, car la photolyse des ions ferriques à 254 nm non seulement produit des radicaux HO[•] supplémentaires, mais aussi catalyse la réaction de Fenton (Figure 3.15).

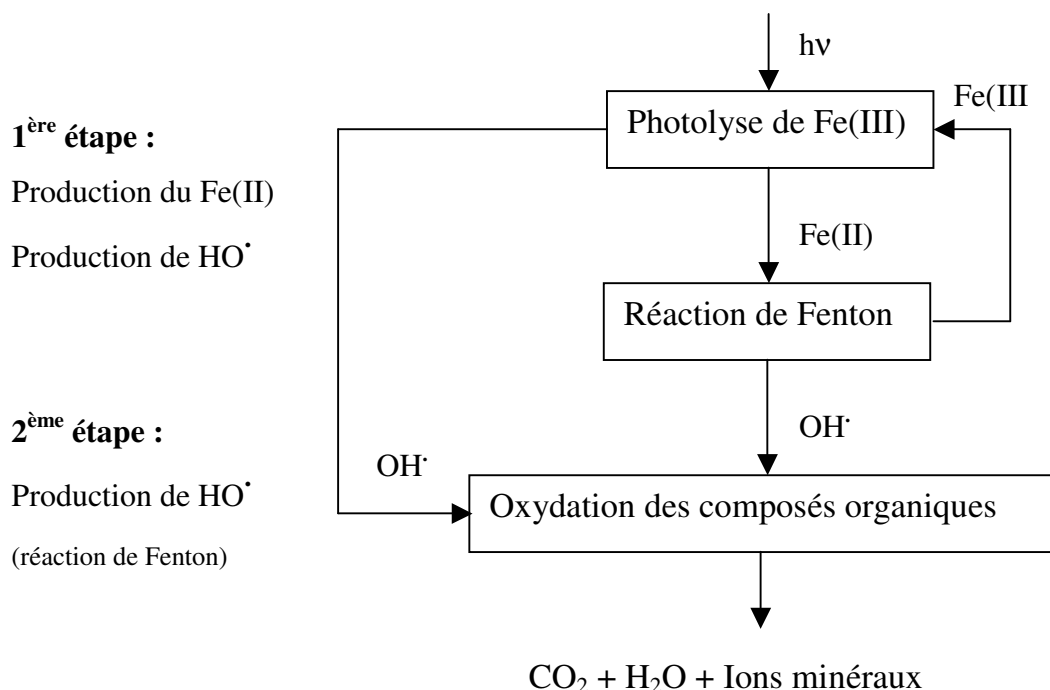


Figure 3.15 : Schéma du mécanisme de minéralisation au cours du procédé photo-Fenton.

Les radicaux hydroxyles ainsi formés simultanément par la photolyse des ions ferriques et par réaction de Fenton vont réagir avec la matière organique jusqu'à atteindre la minéralisation totale de celle-ci.

L'augmentation du rapport R, en d'autre terme augmentation de la concentration en H₂O₂, permet une minéralisation presque totale des trois herbicides en environs 120 minutes (Figure 3.14). Ces taux d'abattement élevé de la DCO peuvent être expliquée par le fait que l'addition de H₂O₂ dans le milieu conduit à une oxydation très rapide du Fe(II) en Fe(III) (réaction de Fenton) qui déclenche le processus catalytique permettant ainsi d'atteindre des minéralisations quasi complète.

b) L'influence de la Concentration en réactifs (R = cte)

Sur les figures suivantes sont représentés les résultats des taux d'abattement de la DCO en fonction du temps de photolyse lors du procédé photo-Fenton. Le rapport R est maintenu constant à 10 en changeant respectivement les concentrations de H_2O_2 et Fe^{3+} .

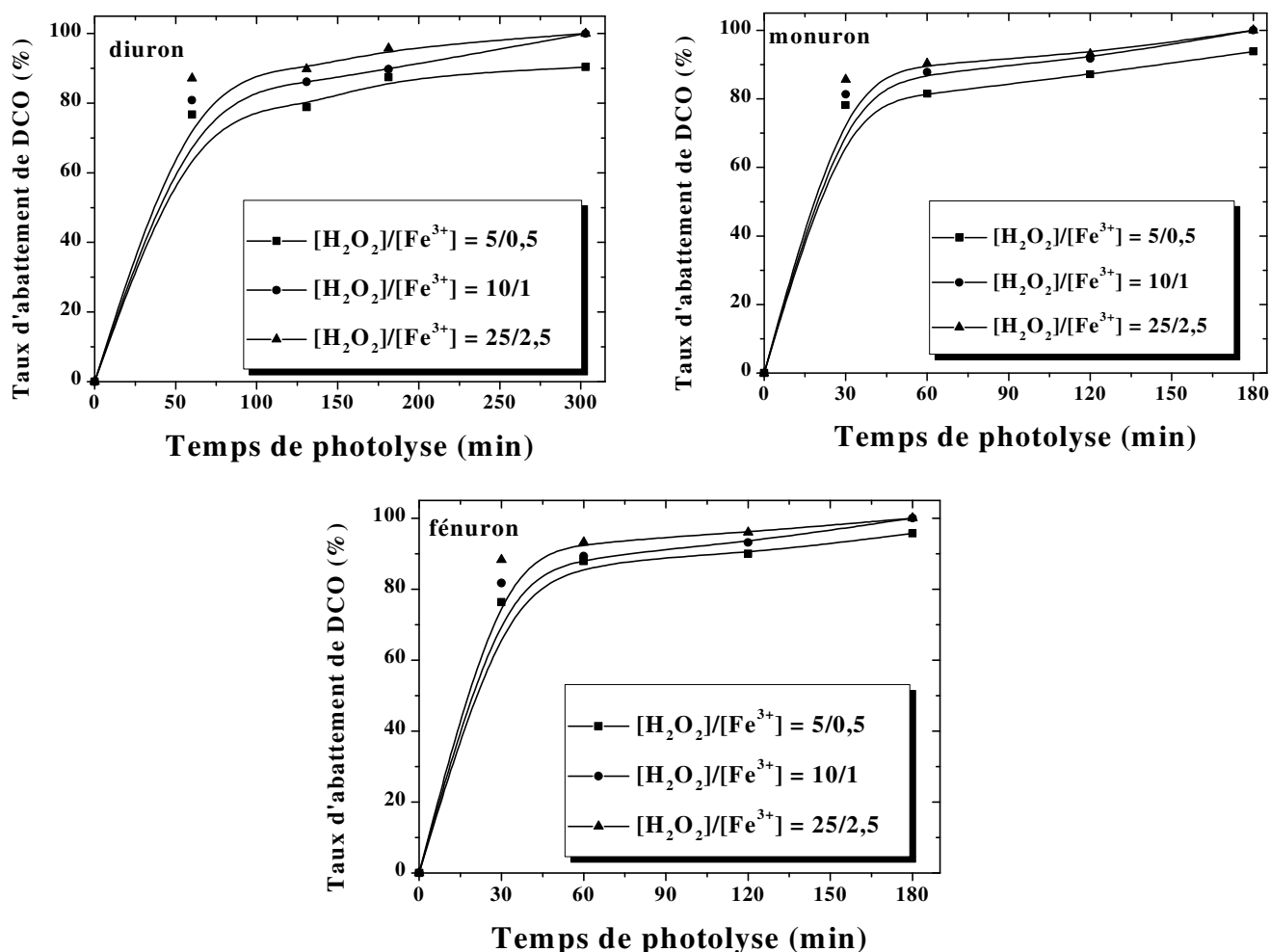


Figure 3.16 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron par procédé photo-Fenton à rapport R constant. $[\text{diuron}]_0$: 0,17 mM, $[\text{monuron}]_0$: 0,25 mM, $[\text{fénuron}]_0$: 0,20 mM et $V = 450$ mL.

Il ressort de ces résultats, que les taux d'abattement de DCO par procédé photo-Fenton sont très élevés et peuvent atteindre la valeur de 100% dans le cas du monuron et du fénuron. Ce résultat est en accord avec ceux de Baldoni-Andrey [146] qui a mentionné que l'augmentation de doses de réactifs de Fenton lors du procédé photo-Fenton engendre l'augmentation de taux d'abattement des polluants organiques.

Il est à noter que ce résultat ne peut être généralisé, et qu'une importante quantité de Fe(III) peut piéger les radicaux hydroxyles et par suite diminuer le taux d'élimination des polluants.

c) Comparaison des performances des procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

La comparaison des performances de ces procédés d'oxydation pour la minéralisation de diuron, monuron et fénuron montre que la combinaison du rayonnement UV avec le réactif de Fenton augmente d'une manière significative les performances en terme de dégradation aussi que la minéralisation. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique plus rapide de formation des radicaux hydroxyles dans le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) que dans le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) en raison d'une part, de la photoréduction du fer ferrique qui permet de régénérer les ions ferreux indispensables à la formation de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton (équation III-1), et d'autre part, par une production directe de radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 .

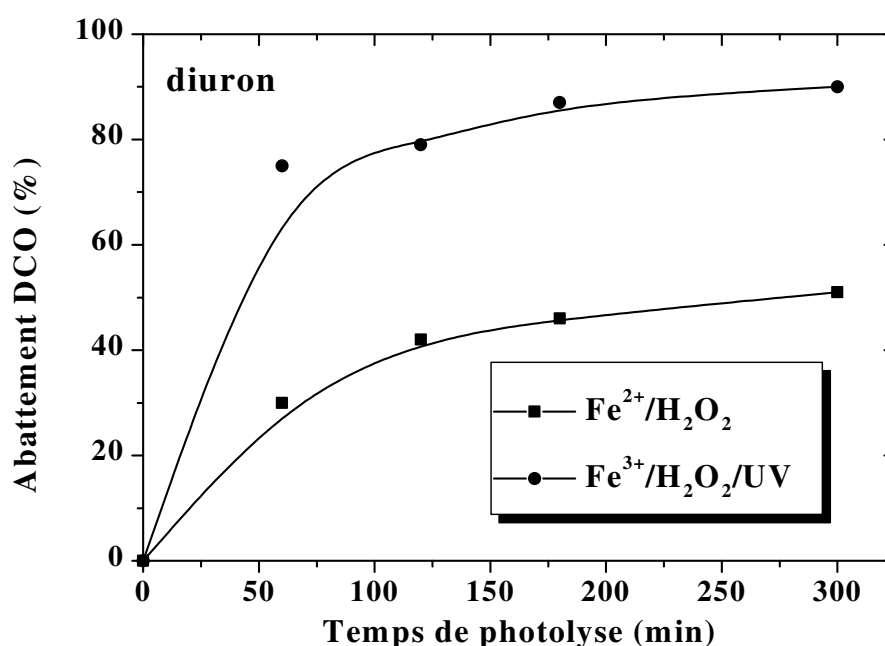


Figure 3.17 : Comparaison des performances des procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 450 \text{ mL}$.

Sur le plan cinétique, la vitesse d'oxydation de composés organiques par les radicaux hydroxyles dépend de leur concentration dans le milieu réactionnel. La concentration des radicaux hydroxyles dépend des vitesses instantanées de production et de consommation de

ces radicaux. Dans le cas du réactif de Fenton, les faibles vitesses de régénération de Fe^{2+} par la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} conduit à l'obtention de faibles taux de minéralisation.

La comparaison des courbes présentées sur la figure 3.17 démontre par ailleurs que le procédé $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est plus performant que le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ au niveau du rendement de minéralisation.

III-3 CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le taux de minéralisation des chlorophénylurées par procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) augmente avec l'augmentation de doses des réactifs et varie de 49 à 55%, de 50 à 57% et de 53 à 59% respectivement pour diuron, monuron et fénuron pour un temps de réaction de 5h. L'efficacité de ce procédé sur la dégradation des trois herbicides montre que le composé dichloré (diuron) se minéralise moins rapidement que ses analogues monochloré (monuron) et non chloré (fénuron), ce qui peut s'expliquer par la diminution de la réactivité du cycle aromatique vis-à-vis d'une attaque radicalaire et par suite de sa minéralisation due à la présence d'un groupe électroattracteur supplémentaire.

Dans la suite de ce travail des procédés photochimiques utilisant une source lumineuse artificielle ont été étudiés. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours de traitement des herbicides faisant l'objet de cette étude par les procédés photochimiques mettant en évidence la disparition progressive des herbicides, accompagnée de la formation de photoproduits aromatiques. Le temps d'irradiation nécessaires pour une élimination totale de l'herbicide est très grande (90 min) au cours du traitement par UV seul, ce temps diminue d'avantage en utilisant le système $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ et devient très court pour le procédé photo-Fenton (10 min). Cette amélioration de dégradation inclue la photoréduction de Fe^{3+} aux ions de Fe^{2+} (catalyse de la réaction de Fenton), qui produit de nouveaux radicaux hydroxyles en plus de la photolyse de H_2O_2

Les valeurs de constantes de vitesses apparentes et absolues ainsi que les rendements quantiques de dégradation déterminés pour chaque herbicides et pour différents procédé sont comparables a ceux de la littérature et montrent que ces herbicides sont très réactifs vis-à-vis les radicaux hydroxyles HO^\bullet .

La minéralisation, en terme de DCO, des herbicides étudiés par procédé photo-Fenton nécessite des temps d'irradiation nettement supérieurs à ceux obtenus pour leurs dégradation complète, cela est dû à la formation de produits intermédiaires difficilement dégradable tels que les acides carboxyliques. Le taux d'abattement de DCO par procédé Fe^{3+}/UV augmente avec le temps de réaction durant la première heure et se stabilise par la suite. Ce résultat prend en considération que le fer absorbe fortement à la longueur d'irradiation de 254 nm. Pour le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) l'augmentation du rapport R et aussi de doses en réactifs permet une minéralisation presque totale des trois herbicides.

Enfin, la combinaison du rayonnement UV avec le réactif de Fenton augmente d'une manière significative les performances en terme de dégradation aussi bien que minéralisation des herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuron. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique plus rapide de formation des radicaux hydroxyles dans le procédé $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ que dans le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Chapitre IV
Dégradation des chlorophénylurées par
procédé Electro-Fenton

La production électrochimique du réactif de Fenton par réduction simultanée de l'oxygène et des ions du fer ferrique sur une électrode de feutre de carbone, permet la génération in situ du radical hydroxyle (HO^\bullet). Dans ce qui suit, nous avons étudié l'oxydation des herbicides chlorophénylurées par le procédé Electro-Fenton dans le but :

- d'étudier la cinétique de réaction de dégradation et de minéralisation par des radicaux hydroxyles produits électrocatalytiquement et de déterminer les constantes de vitesse apparentes et absolues des trois herbicides étudiés,
- de montrer l'influence de quelques paramètres sur la vitesse de dégradation des chlorophénylurées par des radicaux hydroxyles,
- d'identifier les sous-produits générés lors de la dégradation des chlorophénylurées (intermédiaires aromatiques, acides aliphatiques et ions inorganiques),
- de proposer un mécanisme de minéralisation des chlorophénylurées par le procédé Electro-Fenton.

IV-1 Etude cinétique

L'analyse chromatographique nous a permis de suivre qualitativement l'évolution chimique des solutions aqueuses des chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuuron au cours du traitement par procédé Electro-Fenton. La disparition de l'herbicide de départ suite à l'action oxydante des radicaux hydroxyles et accompagné de la formation des intermédiaires aromatiques. Après l'accumulation jusqu'à une concentration compétitive dans le milieu, ces intermédiaires subissent à leur tour l'action dégradante des radicaux hydroxyles..

IV-1.1 Suivi de la dégradation par CLHP

Des exemples des séries de chromatogrammes relatifs aux trois herbicides étudiés sont représenté sur les figures 4.1- 4.3. Ces chromatogrammes sont enregistrés à différents charges coulombiques au cours d'une électrolyse à courant contrôlé. Nous précisons que la limite de détection par analyse CLHP est 10^{-6} M pour les trois herbicides dans nos conditions expérimentales.

La figure suivante présente l'évolution chimique de la solution de diuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton suivi par CLHP.

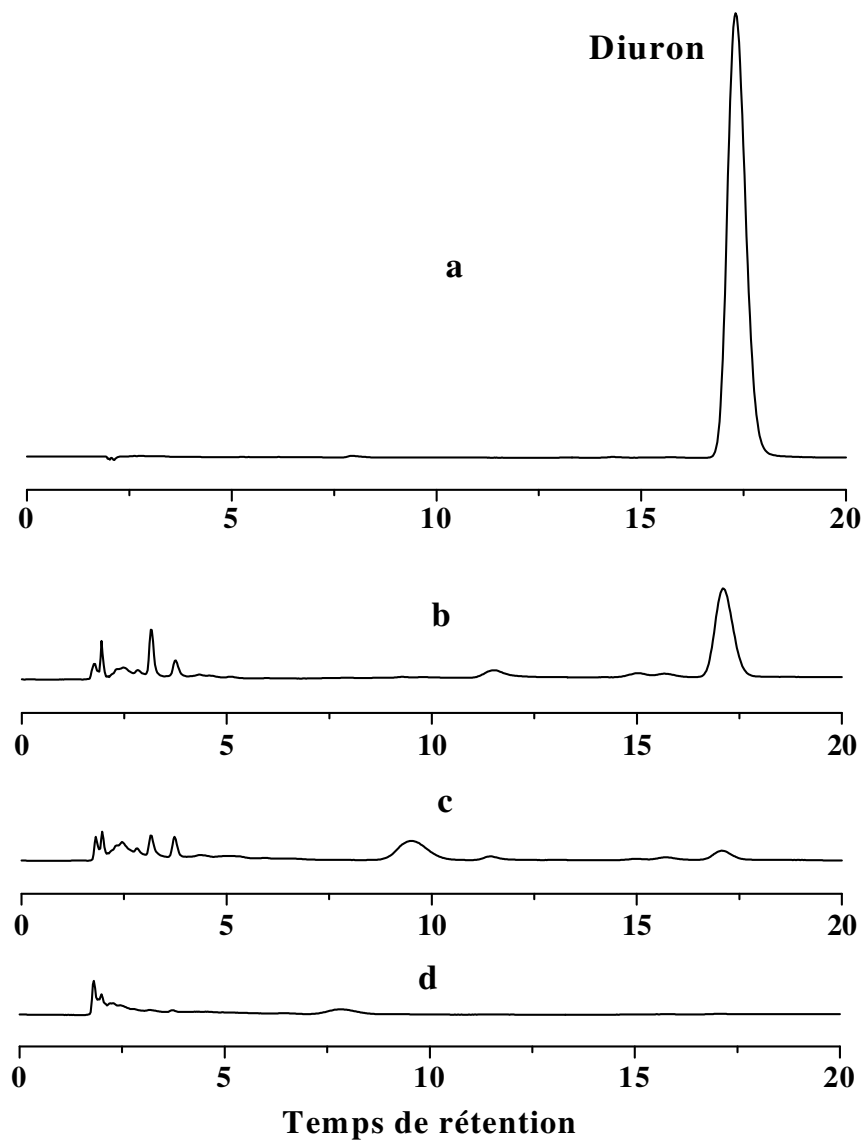


Figure 4.1 : Suivre CLHP de l'évolution chimique d'une solution aqueuse du diuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$. a : 0 C, b : 25 C, c : 50 C et d : 100 C

De même, les chromatogrammes CLHP d'une solution aqueuse du monuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton sont donnés sur la figure 4.2.

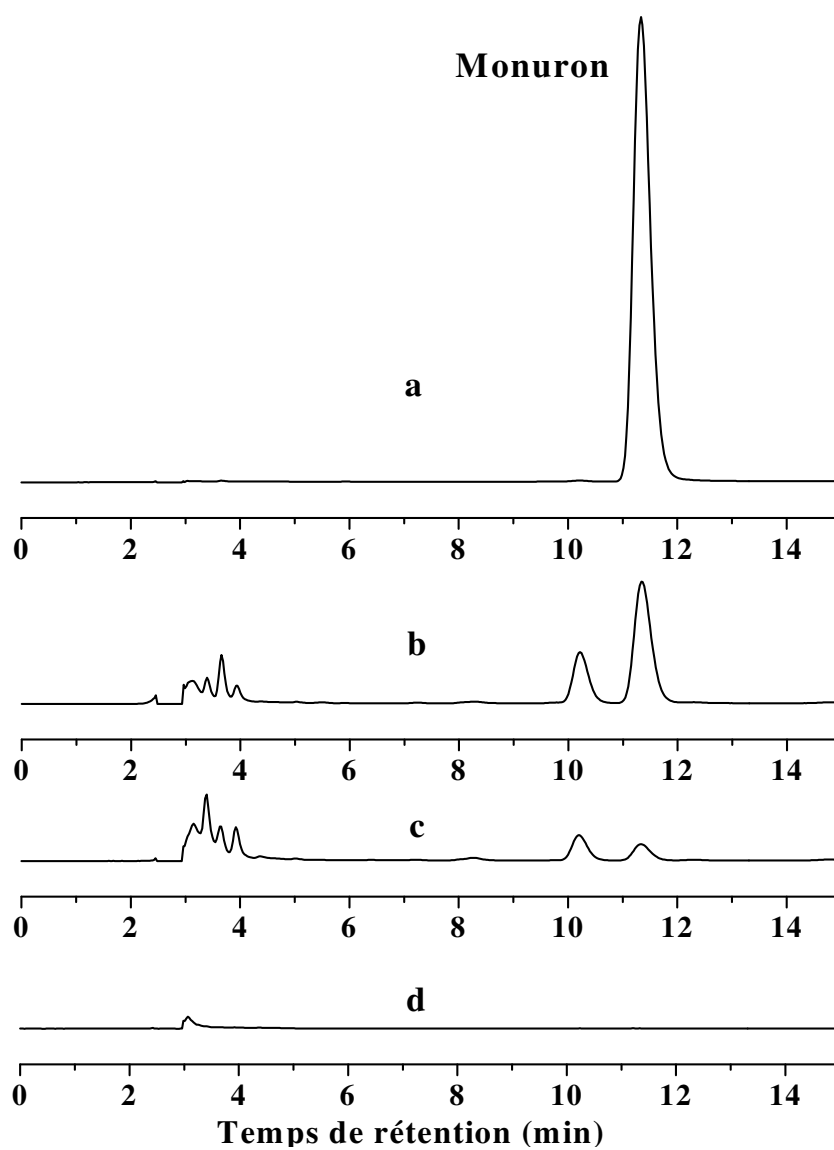


Figure 4.2 : Chromatogrammes CLHP d'une solution aqueuse du monuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] : 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$. a : 0 C, b : 25 C, c : 50 C et d : 75 C

Même étude pour le fénuron et sur la figure 4.3 est présenté le suivi CLHP de la dégradation lors du traitement par procédé Electro-Fenton.

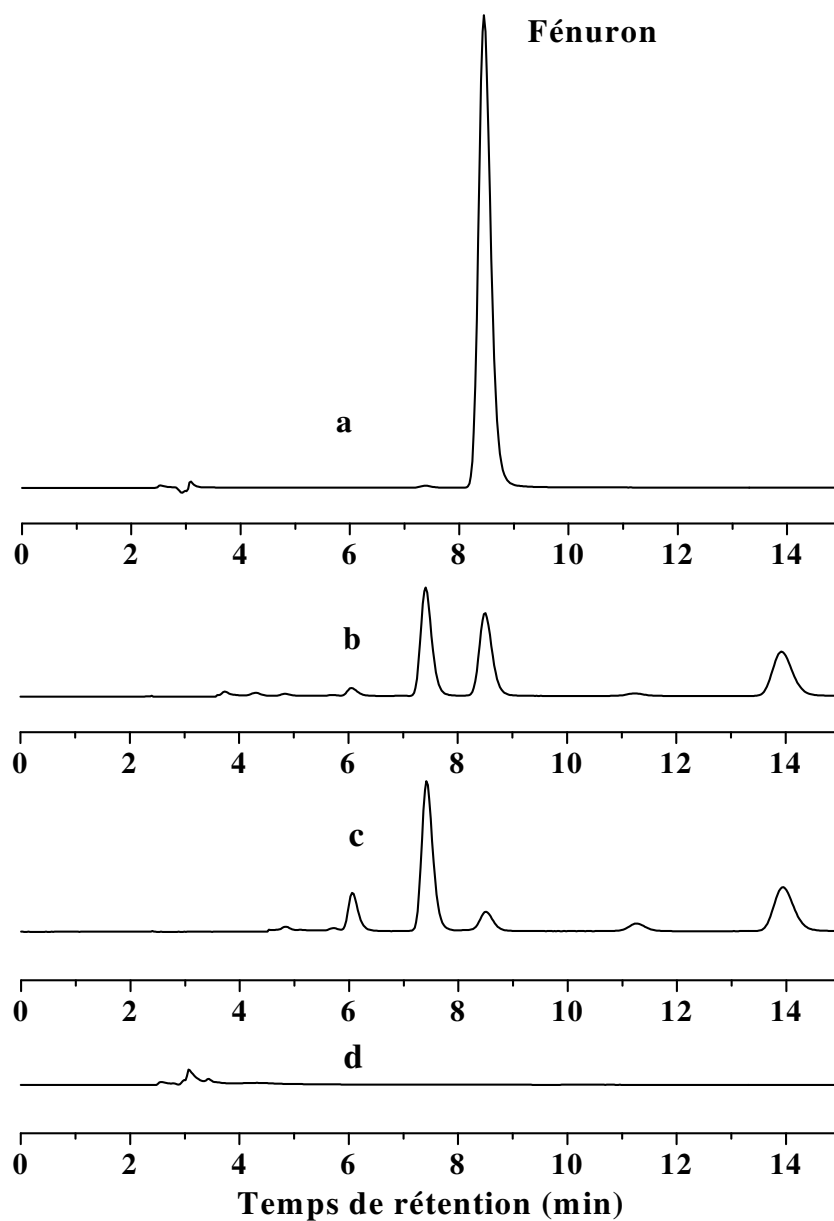


Figure 4.3 : Suivi CLHP de la dégradation d'une solution aqueuse du fénuron lors du traitement par procédé Electro-Fenton, [fénuron]= 0,20 mM, I= 100 mA, [Fe³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL. a : 0 C, b : 20 C, c :30 C et d : 60 C

Ces figures montrent que la dégradation des chlorophénylurées par le procédé Electro-Fenton est extrêmement rapide. La dégradation complète ne nécessite que 100 C, 75 C et 60 C respectivement pour diuron, monuron et fénuuron. Il s'agit d'une très faible consommation d'énergie électrique, ce qui minimise le coût de fonctionnement en tenant compte l'absence de réactifs chimiques ajoutés.

L'évolution de la concentration en fonction du temps d'électrolyse de trois herbicides chlorophénylurées au cours du traitement par le procédé Electro-Fenton est présenté sur la Figure 4.4. Dans tous les cas, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution régulière et rapide de la concentration de l'herbicide durant l'électrolyse. Les concentrations finales des herbicides mesurées par CLHP indiquent les valeurs de la limite de détection (10^{-6} M). Il est à noter aussi que les cinétiques de dégradation sont fonction du nombre d'atomes de chlore substitué sur le cycle aromatique, ainsi on constate que le diuron (2 chlores) se dégrade plus lentement que le monuron (1 chlore). Le fénuuron (non chloré) est l'herbicide qui se dégrade plus rapidement que les précédents.

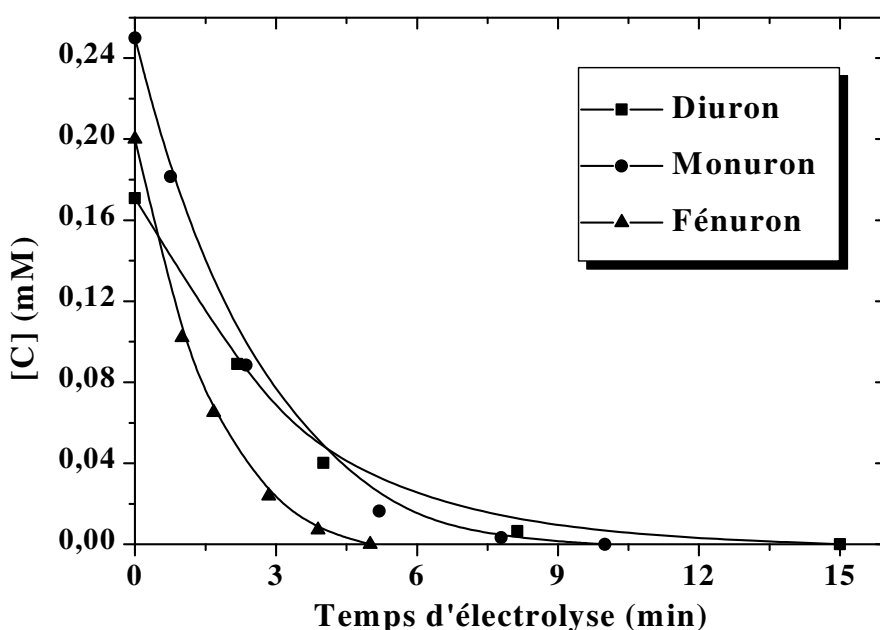


Figure 4.4 : Cinétiques de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0 = 0,25$ mM et $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20$ mM. $I = 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$ mM et $V = 125$ mL.

Pour voir si ces herbicides manifestaient les comportements individuels en cas de mélange, nous avons étudié la cinétique de dégradation du mélange des trois herbicides chlorophénylurées (diuron, monuron et fénuuron) dans les mêmes conditions expérimentales.

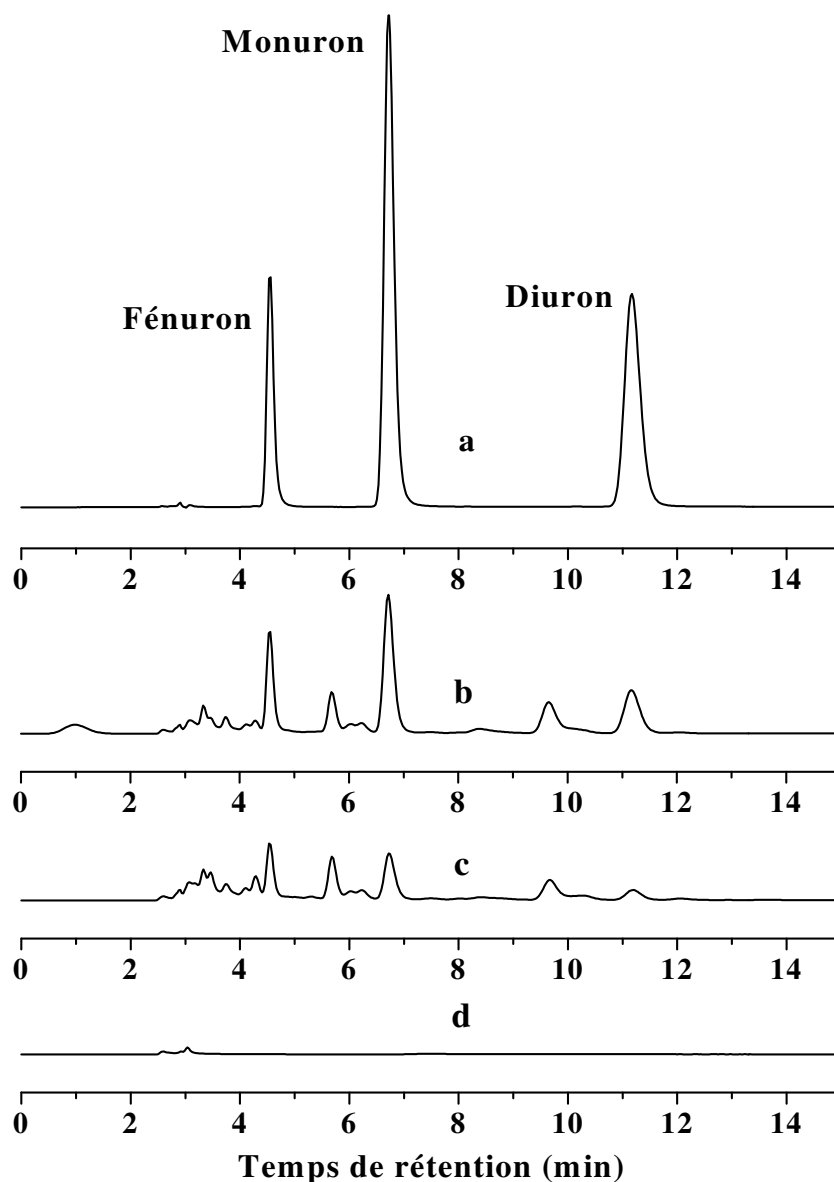


Figure 4.5 : Chromatogrammes CLHP du solution aqueuse de mélange de 3 herbicides chlorophénylurées (diuron + monuron + fénuuron) lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$. a : 0 C, b : 40 C, c : 80 C et d : 120 C

La disparition des trois herbicides et la formation et/ou élimination des produits de réaction au cours d'électrolyse sont examinés par analyse chromatographique. Des exemples de chromatogrammes enregistrés à différents temps d'électrolyse d'une solution de 0,17 mM de diuron, 0,25 mM de monuron et 0,2 mM de fénuron sont représentés sur la Figure 4.5.

On voit que la hauteur (ou l'aire) des pics relatifs au diuron ($t_r = 11,5$ min), monuron ($t_r = 6,9$ min) et fénuron ($t_r = 4,7$ min) diminue avec l'augmentation du temps d'électrolyse, alors que de nouveaux pics apparaissent, correspondant aux produits de dégradation.

Les cinétiques de dégradation de trois herbicides dans le mélange sont caractérisées par une diminution régulière et rapide de la concentration en fonction du temps d'électrolyse (Figure 4.6).

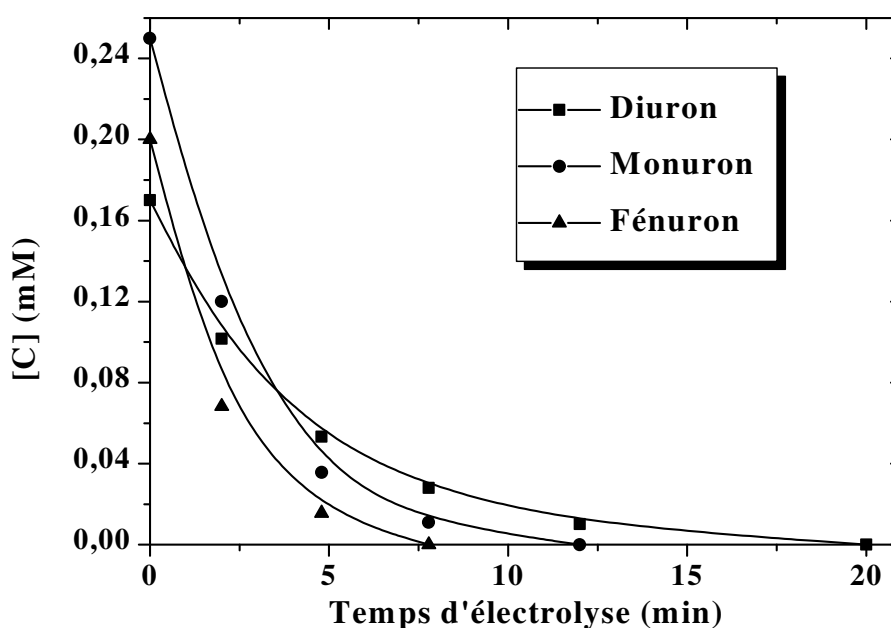
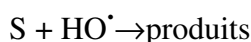


Figure 4.6 : Exemple de courbes cinétiques de dégradation d'une solution aqueuse de mélange (diuron + monuron + fénuron) lors du traitement par procédé Electro-Fenton, $[\text{diuron}]_0 = 0,17$ mM, $[\text{monuron}]_0 = 0,25$ mM, $[\text{fénuron}]_0 = 0,20$ mM, $I = 100$ mA, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$ mM et $V = 125$ mL.

Comme le montre la Figure 4.6, la disparition totale des trois herbicides nécessitent des durées d'électrolyse différentes, celle du diuron est la plus longue de l'ordre de 20 min, ensuite celle de monuron environ 12 min et en fin le fénuron qui se dégrade le plus rapidement après seulement 8 min. L'ordre de vitesse de dégradation reste donc identique. Ces résultats confirment les comportements observés individuellement et montrent que la présence des autres composés organiques n'a pas d'effet sur la dégradation de ces herbicides, sauf d'allonger le temps pour la dégradation totale à cause des cinétiques de compétition.

IV-1.2 Détermination des constantes de vitesse absolues et apparentes

Sous nos conditions expérimentales (solution aqueuse saturée en oxygène, $I_{\text{appl}} = \text{cte} = 100$ mA) la vitesse de production des radicaux HO^\bullet contrôlée électrochimiquement et constante. Comme il s'agit d'une espèce très réactive et non accumulable dans le milieu (durée de vie très courte), l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration du radical hydroxyle. Par conséquent la réaction d'hydroxylation des herbicides chlorophénylurées peut être assimilé à une cinétique de pseudo de premier ordre.



$$v = -d[\text{S}] / dt = -k_{\text{abs}(\text{S})} [\text{S}] [\text{HO}^\bullet] = k_{\text{app}} [\text{S}] \quad (\text{IV-1})$$

avec $k_{\text{app}(\text{S})} = k_{\text{abs}(\text{S})} [\text{HO}^\bullet]$

L'intégration de IV-1 donne :

$$\text{Ln} ([\text{S}]_0 / [\text{S}]_t) = k_{\text{app}} t \quad (\text{IV-2})$$

Le graphe $\text{Ln} ([\text{S}]_0 / [\text{S}]_t) = f(t)$ permet de déterminer les constante apparentes des réactions de dégradation. Quant aux constantes absolues, elles peuvent être déterminées par une cinétique de compétition avec un substrat dont la constante absolue est connue.

Les constantes de vitesse absolues du diuron, monuron et fénuron sont déterminées par compétition avec l'acide benzoïque dont la constante absolue de vitesse avec les radicaux hydroxyles est bien connue : $k_{\text{abs}(\text{AB})} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35]. Un mélange d'acide benzoïque ($C_0 = 0,5 \text{ mM}$) et de l'herbicide en question à la concentration désirée dans un volume de 125 mL est électrolysé et leurs concentrations relatives sont mesurées par CLHP au début d'électrolyse pour éviter les réactions des intermédiaires avec les HO^\bullet .

$$-d[AB] / dt = k_{abs(AB)} \times [AB] \times [HO^\bullet] \quad (IV-3)$$

$$= k_{app(AB)} \times [AB] \text{ avec } k_{app(AB)} = k_{abs(AB)} \times [HO^\bullet] \quad (IV-4)$$

l'intégration de l'équation IV-4 donne :

$$\ln[AB]_0/[AB] = k_{AB(app)} \times t \quad (IV-5)$$

Si la dégradation de AB et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de AB et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln([S]_0/[S]_t) / \ln([AB]_0/[AB]_t) = k_{abs(S)} / k_{abs(AB)} \quad (IV-6)$$

Le cas du monuron est représenté dans la figure 4.7 à titre d'exemple où on a tracé la courbe :

$$\ln[Monuron]_0/[Monuron]_t = f(\ln[AB]_0/[AB]_t)$$

de pente égale à $k_{abs\ Monuron}/k_{abs(AB)}$. $k_{abs(AB)}$ étant connue, on détermine $k_{abs\ Monuron}$.

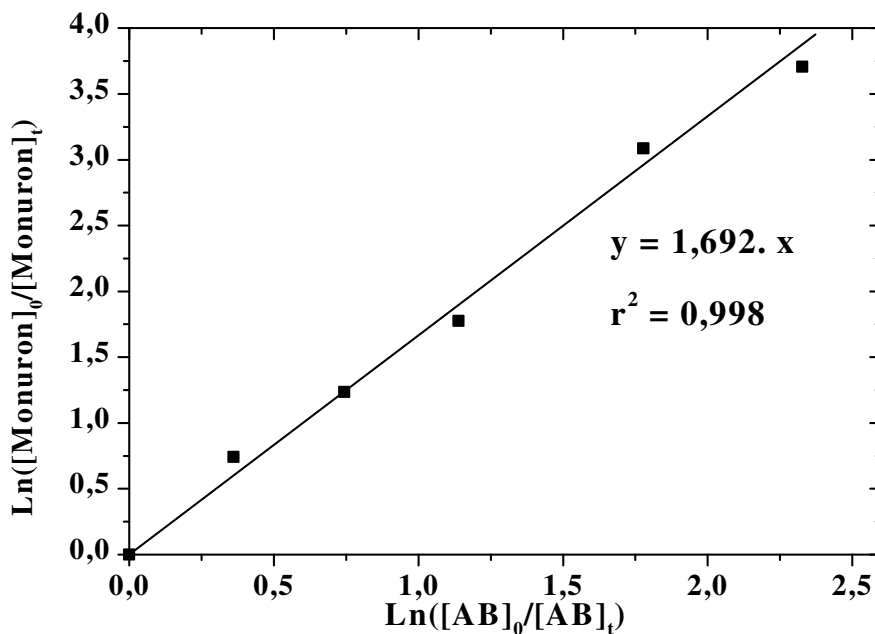


Figure 4.7 : Détermination de la constante de vitesse absolue de la réaction du monuron avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé Electro-Fenton. $[monuron]_0 = 0,25$ mM, $[AB]_0 = 0,5$ mM, $I = 100$ mA, $[Fe^{3+}] : 0,5$ mM et $V = 125$ mL.

Les mêmes calculs ont été faites aussi pour le diuron et le fénuuron et les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) et absolues (k_{abs}) pour la dégradation des herbicides chlorophénylurées, déterminées par procédé Electro-Fenton, par compétition avec l'acide benzoïque ($k_{abs(AB)} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Composé	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$k_{abs} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Fénuuron	0,67	$1,2 \times 10^{10}$
Monuron	0,45	$7,3 \times 10^9$
Diuron	0,34	$4,8 \times 10^9$

Ces constantes de vitesse sont très proche à celles calculés par les procédés photochimiques (cf § III-2.2).

Ces valeurs de constante de vitesse sont très élevées et proches de la vitesse limite de diffusion expliquent la dégradation rapide de ces herbicides en présence des radicaux hydroxyles.

IV-1.3 Influence des conditions expérimentales

L'influence de différents paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliqué et la concentration du catalyseur sur la dégradation de herbicides chlorophénylurées : diuron, monuron et fénuuron a été étudiée. Cette étude a pour but, de montrer la capacité du procédé Electro-Fenton sur l'oxydation de ces herbicides

IV-1.3.1 Influence de l'intensité du courant appliqué

Les solutions aqueuses des chlorophénylurées ont été électrolysées à courant constant variant de 60 à 300 mA, à pH 3 et à température ambiante. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.8

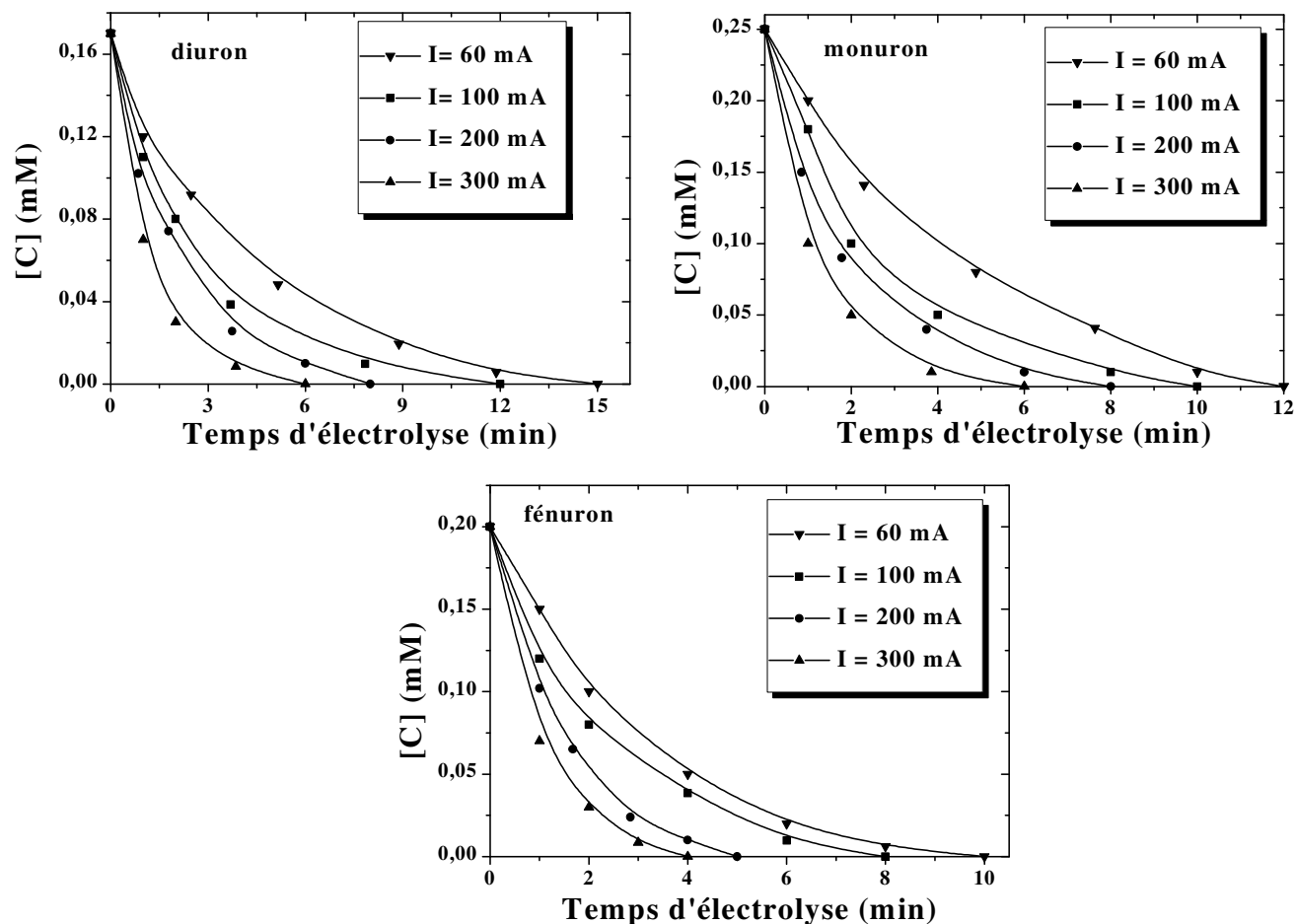


Figure 4.8 : Effet de l'intensité de courant appliqué sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, $[\text{fénuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$

On observe que les cinétiques de dégradation s'accroissent par augmentation de l'intensité du courant appliqué entre l'électrode de travail (feutre de carbone) et la contre électrode. Cette augmentation est due à l'augmentation de la vitesse de production 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 et par conséquent la vitesse de dégradation des chlorophénylurées. Avec un courant élevé, la quantité de charge nécessaire à une dégradation totale est atteinte en un temps plus court.

IV-1.3.2 Effet de la concentration du catalyseur

Les solutions aqueuses des chlorophénylurées ont été électrolysées à concentration en catalyseur Fe^{3+} variant de 0,5 à 4 mM, à pH 3 et à température ambiante. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.9.

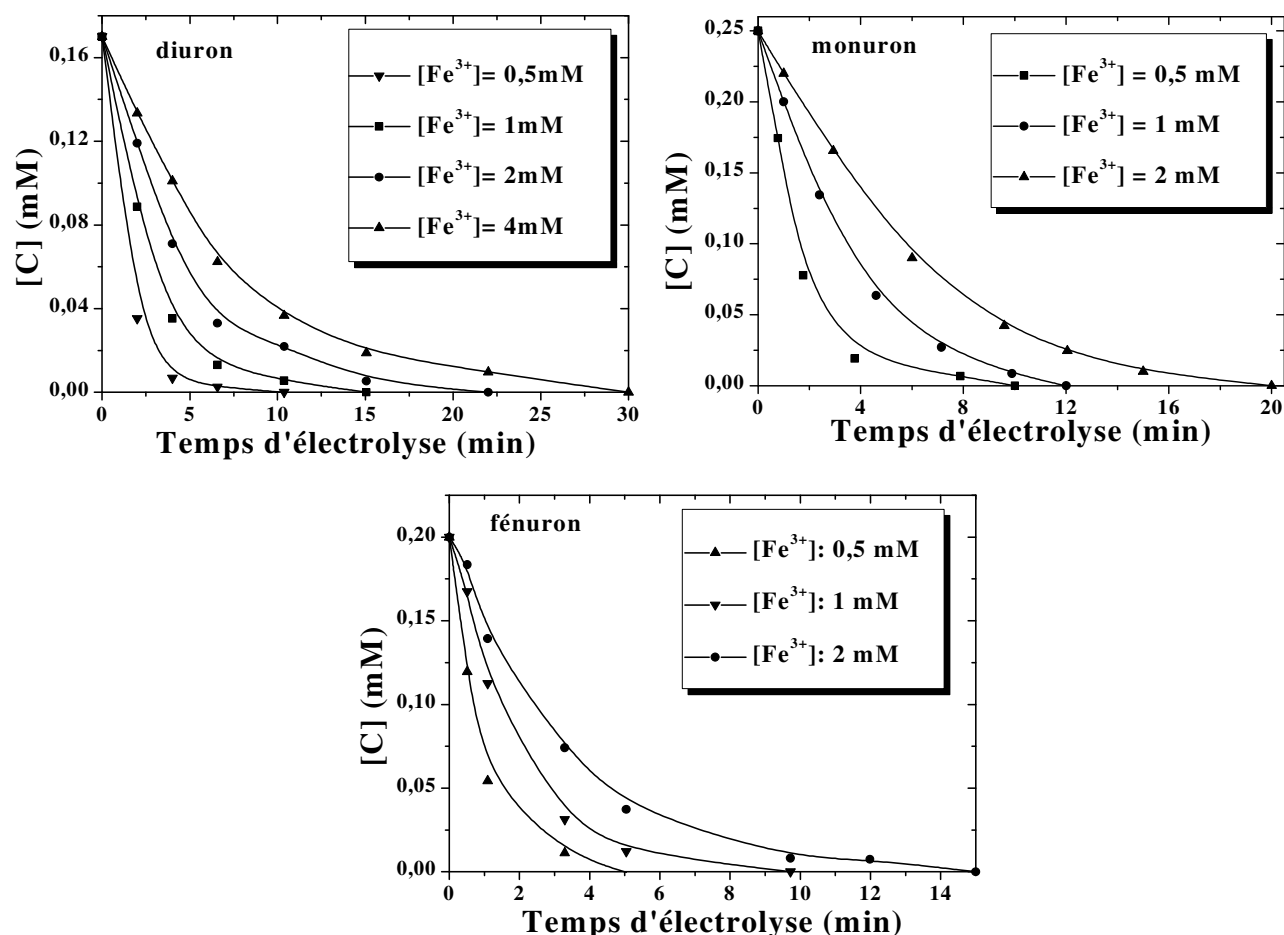


Figure 4.9 : Effet de la concentration en Fe^{3+} (catalyseur) sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$, $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$. $I = 100 \text{ mA}$ et $V = 125 \text{ mL}$

Ces courbes montrent que la cinétique de dégradation des trois herbicides chlorophénylurées (diuron, monuron et fénuuron) diminue avec l'augmentation de la concentration en catalyseur Fe^{3+} .

Dans toutes les expériences, l'intensité du courant est maintenue constante à 100 mA, donc on assiste à la même vitesse de production de H_2O_2 via la réduction de l'oxygène, tandis que la

vitesse de génération du Fe^{2+} via la réduction de Fe^{3+} est accéléré à cause de l'augmentation de la concentration du catalyseur Fe^{3+} . La diminution de la vitesse de dégradation par augmentation de la concentration du Fe^{3+} est reliée à une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles. En effet la réaction d'ion ferreux sur les radicaux hydroxyles :



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

IV-2 Identification des sous-produits

L'identification des sous-produits de dégradation des composés organiques est primordiale dans le but de (1) déterminer quels sont les composés formés dans le milieu (2) mieux comprendre le mécanisme de dégradation pour révéler l'étape cruciale du processus globale et (3) proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation et de minéralisation induit par les radicaux hydroxyles.

Plusieurs approches peuvent être appliquées pour l'identification des sous-produits de dégradation. Parmi eux, les plus efficaces sont basés sur la chromatographie gazeuse-spéctrométrie de masse (CG-SM) et chromatographie liquide-spéctrométrie de masse (LC-SM). En dépit de la vaste utilisation de la CG-SM, dans la majorité des cas il y a de sérieux inconvénients dus aux difficultés d'injection directe des échantillons, formation de nouvelles espèces par dégradation thermiques, non détection de produits polaires, etc. Plusieurs limitations des caractéristiques de la CG-SM peuvent être surpassé en utilisant la CL-SM, qui fournit des résultats rapides et détaillés sur les sous-produits de dégradations formés au cours de la réaction d'oxydation. L'injection directe des échantillons aqueux sans aucune préparation constitue un autre avantage essentiel d'analyse par CL-SM.

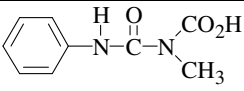
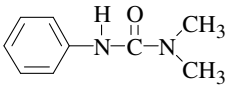
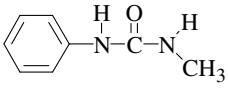
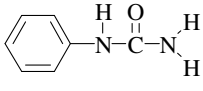
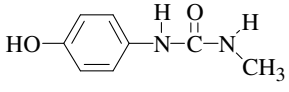
Dans le cas où l'analyse CLHP n'a pas pu permettre d'identifier les intermédiaires formés à cause de non disponibilité commerciale, nous avons effectué l'identification des sous produits de réaction d'oxydation par des radicaux hydroxyles par couplage CL-SM [150]. Les structures identifiées sont présentées sur les tableaux 4.2 et 4.3. Ces structures sont formés par diverses voie d'oxydation :

- l'oxydation du groupement *N*-terminal
- l'hydroxylation du cycle
- la substitution d'un atome de chlore

Tableau 4.2 : Identification par CL-SM des produits de dégradation du diuron formés par réactions avec les radicaux HO[•] au cours de procédé Electro-Fenton.

Composés	t _r (min)	[M-H] ⁺	Identification	Structure chimique
1	14,19	233	3,(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl urée (diuron)	
2	12,70	219	3,(3,4-dichlorophényl)-1,1-méthyl urée	
3	9,78	249	3,(3,4-dichloro-hydroxyphényl)-1,1-diméthyl urée	
4	3,08	213	3-(trihydroxychlorophényl)-1,1-diméthyl urée	
5	2,84	201	3,(3 hydroxy-4 chlorophényl)-1,1-méthyl urée	
6	2,33	215	3,(3 hydroxy-4 chlorophényl)-1,1-diméthyl urée	

Tableau 4.3 : Identification par CL-SM des produits de dégradation du fénuron formés par réactions avec les radicaux HO[•] au cours de procédé Electro-Fenton

Composés	t _r (min)	[M-H] ⁺	Identification	Structure chimique
7	8,24	195	1-méthyl-1-formique-3-phényl urée	
8	7,38	165	1,1-diméthyl-3-phényl urée (fénuron)	
9	6,56	156	1-méthyl-3-phényl urée	
10	5,54	137	Phényl urée	
11	3,22	167	4-hydroxyphényle-1-méthyle urée	

IV-2.1 Attaque de la fonction N-disubstituée

Cette voie conduit à des composés N-méthylés de type -NH-CH₃ (composés 2 et 9) issus d'une déméthylation de diuron et fénuron. Ce type de produit a été identifié par plusieurs auteurs dans le cadre de la dégradation du diuron et du monuron par plusieurs procédés d'oxydation : photoinduction par Fe(III) [124], ozonation [127], photocatalyse hétérogène [131] et photo-Fenton [136]. Soulignons que la présence du composé 9 a été identifiée pour la première fois dans le cadre de dégradation du fénuron par procédé photocatalytique [135]. Cependant la formation de composés totalement désubstitués -N-H₂ identifié aussi par plusieurs auteurs [124, 127 et 131] dans le cas de diuron et monuron, a été observé seulement au cours de l'oxydation de fénuron (composé 10) dans nos conditions expérimentales.

Nous avons identifié le composé de type -N(CH₃)-CO₂H (composé 7) lors de la dégradation du fénuron, ce même composé a été identifié par Richard et *al.* [135] en étudiant la dégradation photocatalytique du fénuron.

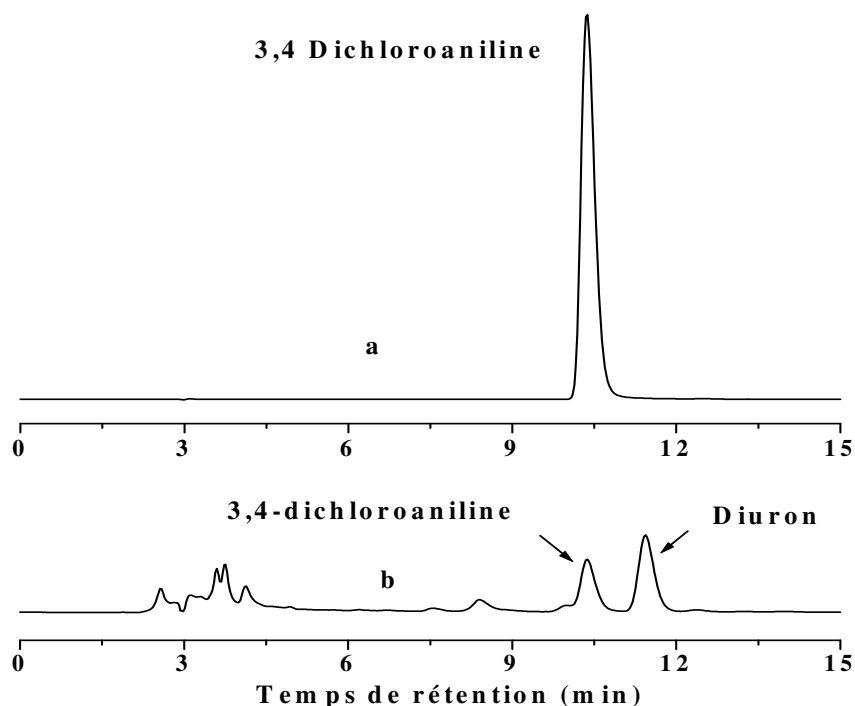


Figure 4.10 : Identification du 3,4-dichloroaniline au cours de la dégradation de diuron par procédé Electro-Fenton, [diuron]= 0,17 mM, I= 100 mA, [Fe³⁺]= 2 mM et V= 125 mL.

Notons aussi l'identification du 3,4-dichloroaniline, métabolite de dégradation du diuron, par comparaison du temps de rétention du pic obtenu à 10,9 min lors d'électrolyse à courant constant (I = 100 mA) d'une solution de diuron par procédés Electro-Fenton.

La figure 4.10 montre le chromatogramme obtenu après 5 min d'électrolyse en présence d'une concentration assez élevée en catalyseur ([Fe³⁺] = 2 mM). On observe que sous ces conditions expérimentales, le principale produit de dégradation est le 3,4-dichloroaniline. Par contre lorsque la concentration en Fe³⁺ est inférieure à 0,5 mM, ce produit n'est pas détectable.

A forte concentration du catalyseur, la réaction d'ions ferreux avec les radicaux hydroxyles diminue la vitesse de dégradation du 3,4-dichloroaniline et permet son accumulation dans le milieu. Ce produit n'a été identifié que seulement par Salvestrini et *al.* [125] lors de la dégradation chimique du diuron.

IV-2.2 Hydroxylation du cycle aromatique

L'hydroxylation du cycle aromatique par la réaction d'addition de radicaux HO[•] conduit à la formation des composés 3, 4 et 11. Plusieurs isomères de position ont été observé par Tahmasseb et *al.* [127] qui ont montré que l'hydroxylation en position *ortho* par rapport à la fonction urée était favorisée. Ce résultat est en accord avec le caractère électroattracteur du chlore et électrodonneur de la fonction urée 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. Par contre Mazellier et *al.* [124] ont démontré que ce type de produit représente une voie faible de dégradation du diuron photo-induit par le fer(III).

IV-2.3 Substitution d'un atome de chlore

Des sous-produits issus à la fois d'une déhalogénéation et d'une hydroxylation du cycle ont été obtenus à partir des deux herbicides diuron et fénuron (composés 5, 6 et 11). Tahmasseb et *al.* [127] ont montré, lors de la dégradation des herbicides chlorophénylurées par ozonation, que cette voie de dégradation conduit à une substitution du chlore présent à partir du monuron ou du chlore en *para* du groupement urée dans le cas du diuron.

Cette voie de dégradation a également été décrite dans des études de photolyse de phénylurées mettant en jeu, ou non des radicaux HO[•] [117]. Toutefois aucun composé résultant d'une déchloration suivie d'une hydroxylation en une autre position du cycle ne semble avoir été décrite, seule un produit résultant d'une attaque de la fonction *N*-terminal suivi d'une déchloration/hydroxylation a été identifié (composé 5) lors de la dégradation du diuron par photocatalyse.

IV-3 Etude de la minéralisation

IV-3.1 Suivi de la minéralisation par mesure de la DCO

Les analyses de la DCO sont effectuées durant l'électrolyse des trois herbicides chlorophénylurées (diuron, monuron et fénuuron) et aussi du mélange de ces trois herbicides. Ces mesures permettent de mettre en évidence l'efficacité de minéralisation du procédé Electro-Fenton. L'électrolyse des solutions initiales d'herbicides s'accompagne d'une diminution progressive de la DCO en fonction de la charge électrique passée et nous informe sur la progression de la minéralisation

Les figures 4.11 et 4.12 montrent l'évolution de la DCO en fonction de la charge électrique passée pour les trois herbicides électrolysés individuellement et pour la pour la solution du mélange de ces mêmes herbicides.

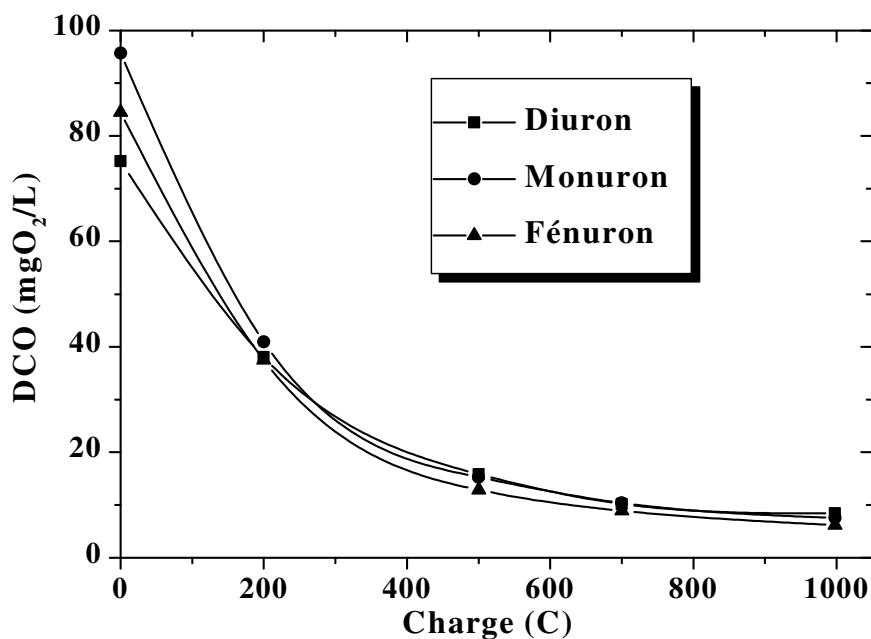


Figure 4.11 : Minéralisation des herbicides chlorophénylurées au cours du traitement par procédé Electro-Fenton en terme de DCO. [diuron]= 0,17 mM, [monuron]= 0,25 mM et [fénuuron]= 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.

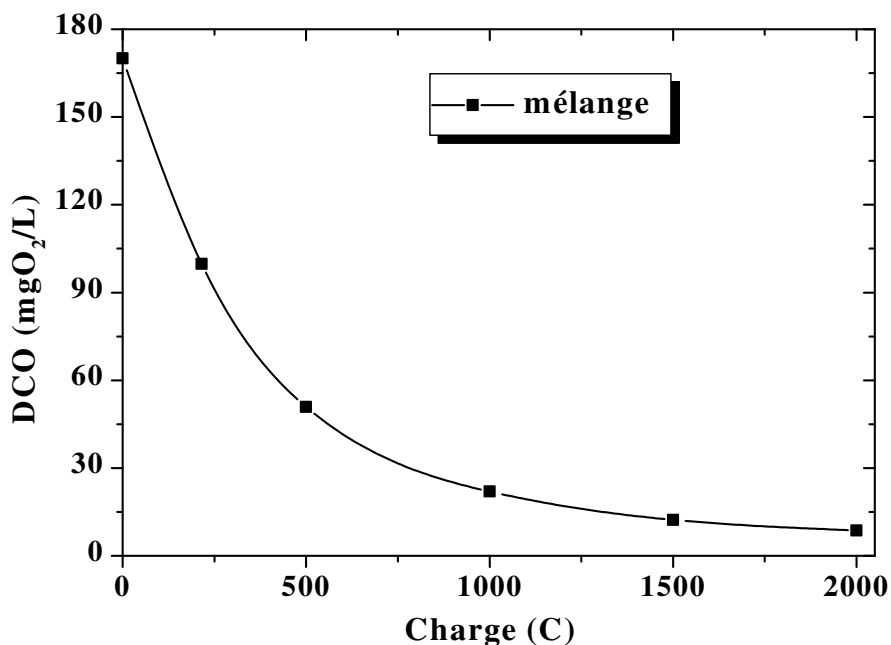


Figure 4.12 : Minéralisation de solution du mélange des herbicides chlorophénylurées au cours du traitement par procédé Electro-Fenton en terme de DCO. [diuron]= 0,17 mM, [monuron]= 0,25 mM et [fénuuron]= 0,20 mM. I= 100 mA, [Fe³⁺]= 0,5 mM et V= 125 mL.

La DCO des solutions traitées, aussi bien dans le cas des solutions d'herbicide électrolysée séparément que dans le cas de leur mélange diminue régulièrement et avec une cinétique plus rapide au début d'électrolyse. Les taux de minéralisation dépassent 90% dans tous les cas, il est de 93% pour le diuron, de 92% pour le monuron et de 93% pour le fénuuron pour une durée d'électrolyse d'environ 3h (1000 C). Ce taux est de 95% pour le mélange mais pour une durée de traitement d'environ 6h (2000 C). A ces valeurs de charge, la matière organique est toujours présente en solution sous forme d'acides carboxyliques comme on va le confirmer dans le paragraphe suivant.

La vitesse de minéralisation qui est élevée au début de traitement diminue vers la fin d'électrolyse. Cette diminution est due à la transformation des produits aromatiques en composés aliphatiques par des réactions d'ouverture du cycle. Ceci a été démontré par Oturan *et al.* lors de l'étude de dégradation de l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) [112], *p*-nitrophénol [113] et du pentachlorophenol [115] par le procédé Electro-Fenton et aussi par Brillas *et al.* [102-104] en étudiant la dégradation de plusieurs herbicides par des procédés électrochimiques.

IV-3-2 Evolution des acides carboxyliques générés

Plusieurs études entreprises par Brillas *et al.* [102-104] et Oturan *et al.* [113-115] ont mis en évidence la génération des acides carboxyliques lors de la dégradation de différentes molécules organiques par des procédés d'oxydations électrochimiques.

Dans notre étude, la présence de tels produits dans les solutions électrolysées d'herbicides a été confirmée par analyse CLHP (Figure 4.13). Les solutions traitées ont été analysées par CLHP utilisant une colonne spécifique contenant une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène divinylbenzène sulfoné (colonne SUPELCOGEL C-610H, L = 30 cm, diamètre intérieur = 7,8mm) avec une détection à $\lambda = 210$ nm pour mettre en évidence l'existence de composés difficilement oxydable présents dans la solution vers la fin de traitement. La Figure 4.13 montre le chromatogramme d'un mélange des acides oxalique ($t_r = 7,2$ min) et formique ($t_r = 15,9$ min) obtenu en fin d'électrolyse.

L'analyse qualitative de solutions traitées d'herbicides diuron, monuron et fénuuron de (Figure 4.13) permis de détecter des pics associés aux acides carboxyliques comme l'acide oxalique et bien d'autres pics associables aux acides carboxyliques que nous n'avons pas pu identifier faute de disposer les composés authentiques. L'identification a été vérifiée par l'ajout interne des standards (composés authentiques) dans les solutions traitées.

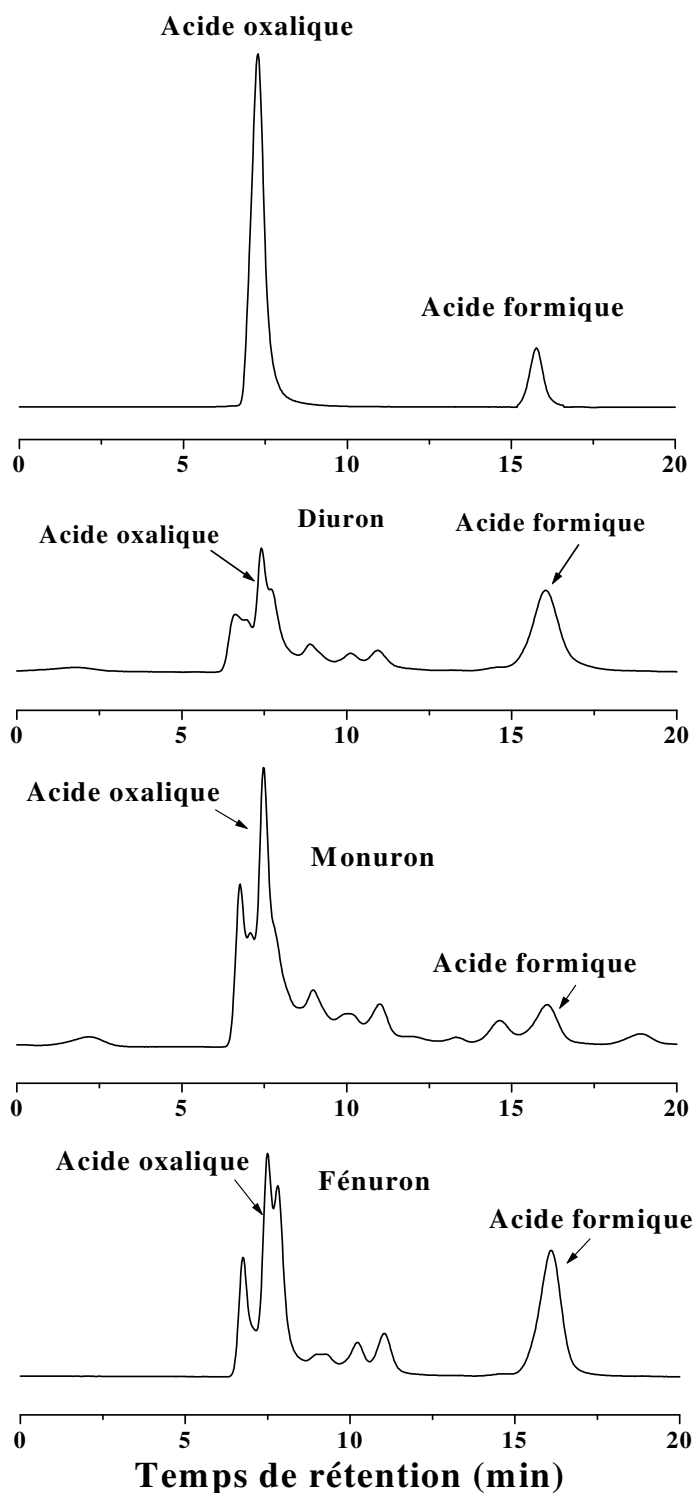


Figure 4.13 : Chromatogrammes CLHP d'acides carboxyliques et des échantillons de solution d'herbicide au cours du traitement par le procédé Electro-Fenton. [Acide oxalique] = 0,1 mM et [Acide formique] = 0,1 mM. [diuron]₀ = 0,17 mM, [monuron]₀ = 0,25 mM et [fénuuron]₀ = 0,20 mM. I = 100 mA, [Fe³⁺] = 0,5 mM et V = 125 mL.

Ces deux acides carboxyliques (oxalique et formique) ont été détectés par Malato et al [136] lors de la dégradation du diuron par procédés photocatalytique à TiO_2 et dans le cas de dégradation par procédé photo-Fenton. Ils ont identifié aussi l'acide acétique en plus de ces deux acides.

L'évolution des deux acides carboxyliques identifiés lors de l'électrolyse des solutions d'herbicides chlorophénylurées est représenté sur la figure suivante :

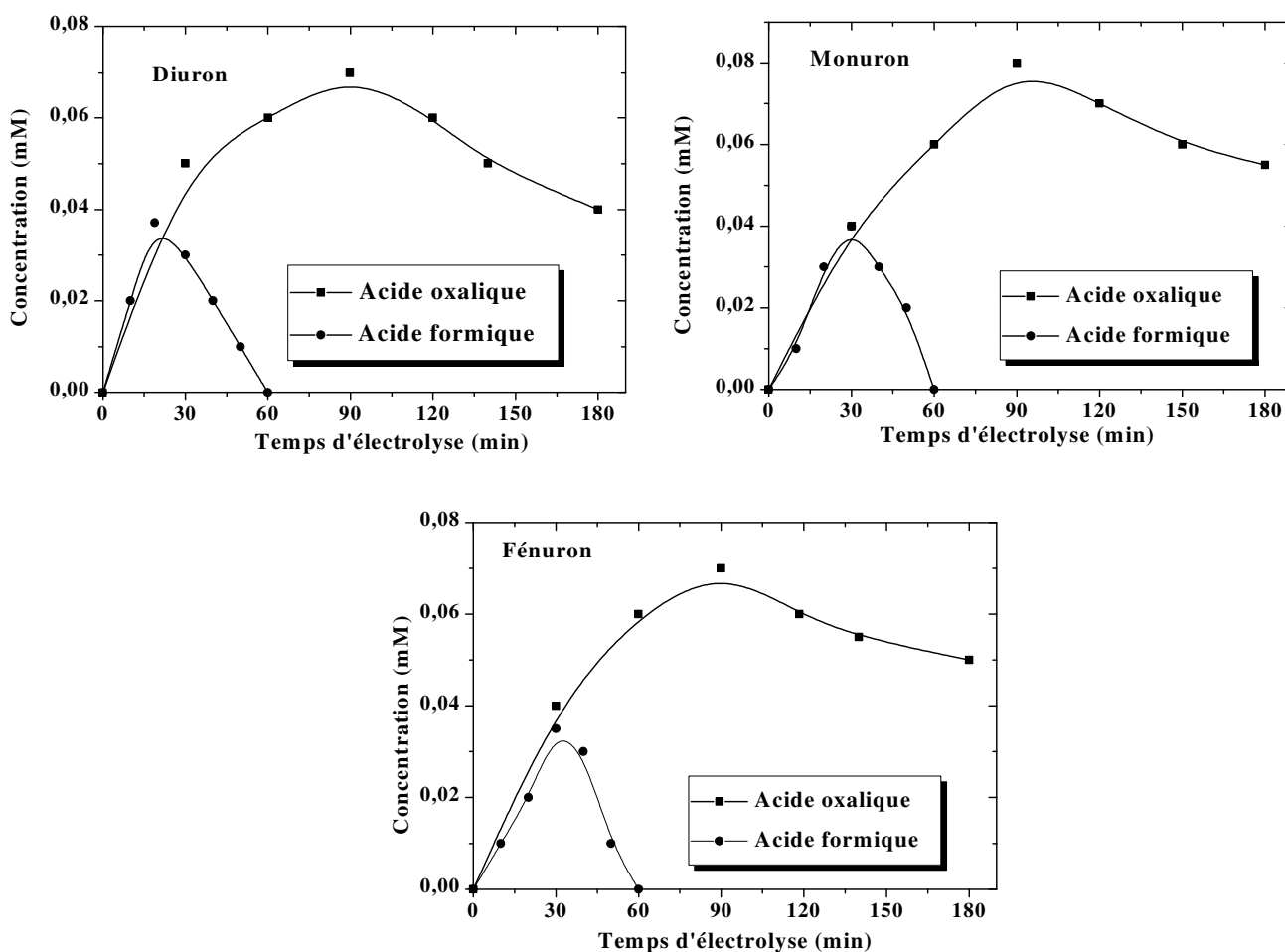


Figure 4.14 : Evolution de l'acide oxalique et formique au cours de traitement des chlorophénylurées par le procédé Electro-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$ et $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$. $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$.

De cette figure il ressort que l'acide formique est totalement dégradé au bout de 60 min de traitement pour les trois herbicides. Cependant l'acide oxalique est dégradé très lentement et atteint une concentration maximale ($\approx 7 \times 10^{-5}$ M) vers 120 min et plus loin dans le traitement sa concentration diminue à ($\approx 5 \times 10^{-5}$ M) après environ 3h d'électrolyse. Ce faible taux de dégradation de l'acide oxalique est dû en premier lieu à sa grande stabilité en présence d'ions ferrique (Fe^{3+}) et en deuxième lieu à sa faible réactivité vis-à-vis les radicaux HO^\bullet ($k = 1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)[35].

Ces acides sont formés à partir de l'ouverture oxydante du cycle aromatique comme cela a été démontrée par de nombreux travaux [102-104, 136]. D'autres recherches ont mis en évidence la formation directe de l'acide formique à partir des acides oxaliques et acétiques [151].

Le fait de ne pas détecter l'acide acétique durant le traitement des herbicides diuron, monuron et fénuron par Electro-Fenton peut être attribué à sa rapide transformation en acides oxalique et formique. Les très faibles quantités d'acide acétique étaient continuellement transformées en acide formique et oxalique, composé plus résistant. A la fin du traitement, le peu de DCO restant en solution ($< 10 \text{ mgO}_2/\text{L}$), peut être attribué globalement à l'acide oxalique.

IV-3.3 Cinétique de formation des ions chlorure et nitrate

Le processus de minéralisation des chlorophénylurées implique leurs conversions en dioxyde de carbone et ions minéraux provenant de leurs atomes de chlore et d'azote [28]. La déchloration est bien connue, lors de traitement par les POA, dans tous les cas où des atomes de chlore sont présents sur la molécule initiale [76]. Konstantinou et *al.* [85] ont démontré que les molécules organiques contenant de l'azote sont minéralisées en NH_4^+ et principalement en NO_3^- . Ce comportement a été vérifié pour la dégradation des herbicides chlorophénylurées diuron, monuron et fénuron par procédé Electro-Fenton.

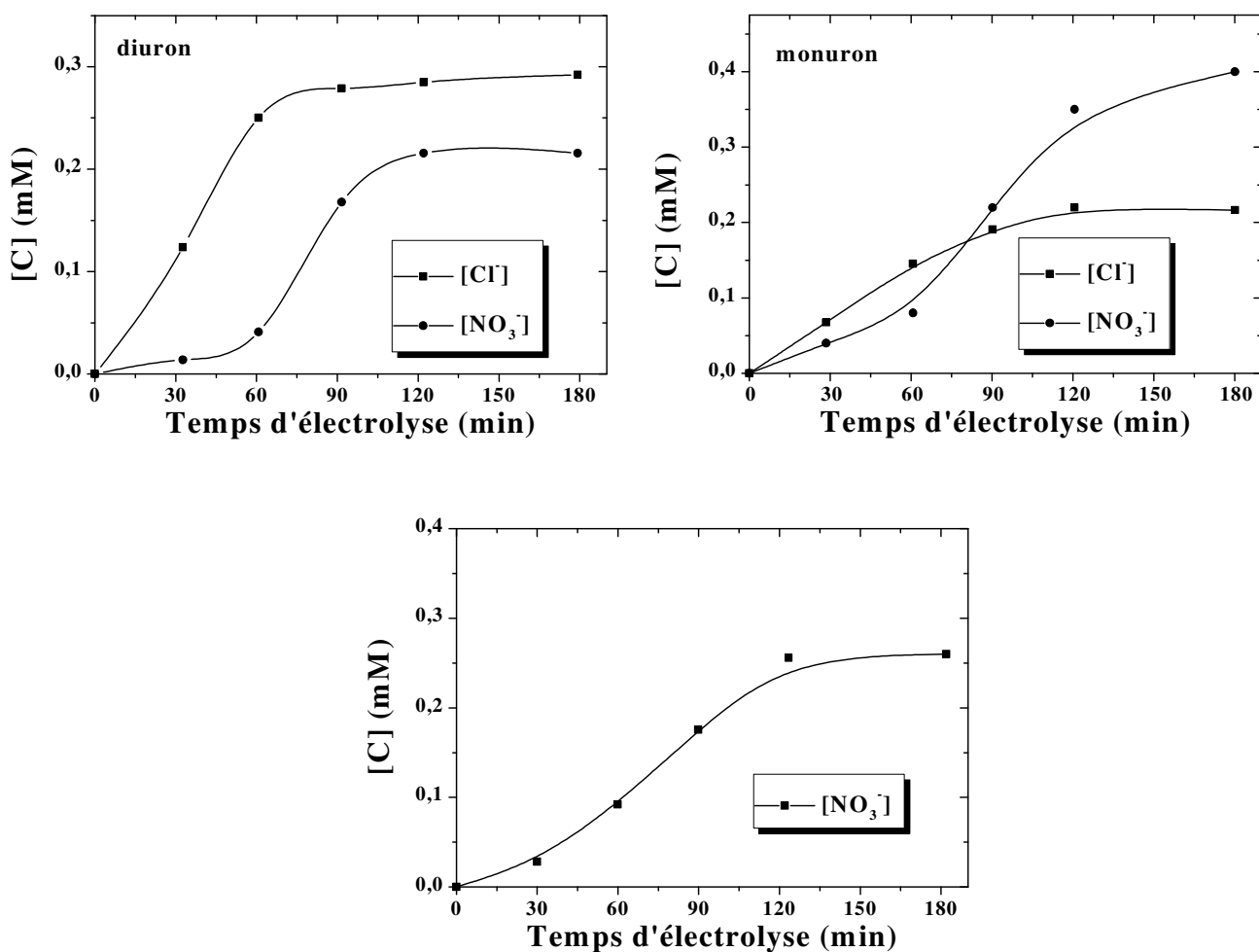


Figure 4.15: Evolution des ions chlorure et nitrate au cours de traitement des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$ et $[\text{fénuuron}]_0 = 0,20 \text{ mM}$. $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$.

Dans la Figure 4.15 sont représentés les résultats d'analyses des ions chlorure et nitrate produits lors de la dégradation de ces herbicides par procédé Electro-Fenton. De ces analyses, il ressort que la libération des ions chlorure atteint approximativement sa valeur stœchiométrique ($\approx 90\%$ du chlore contenu initialement dans la molécule mère) pour le diuron et monuron après une durée de traitement de 90 min, ce qui indique que la minéralisation du chlore organique a lieu plus rapidement que celle du carbone organique. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Pramuro et *al.* [134] lors de l'étude de dégradation du monuron par procédé photocatalytique et par Fdil et *al.* [140] en étudiant la dégradation des herbicides chlorophenoxyalcanoïques par des procédés photochimiques.

Nohara et *al.* [152] ont démontré que les deux ions NH_4^+ et NO_3^- sont formés durant la photodécomposition de dérivés de l'urée, et que une grande quantité de NO_3^- est produite pendant la photo-oxydation de l'urée (42% de taux de conversion après 8h de traitement). L'attaque des radicaux hydroxyles sur l'azote est d'une façon ou d'une autre facilitée par les deux groupes amides et conduit à un rendement important de formation d'ions NO_3^- .

Dans nos conditions expérimentales, la concentration de l'azote sous forme de nitrate atteint l'état stationnaire après un peu près de 3 h de traitement et qu'environ 60% de l'azote initiale est converti. L'équilibre massique de l'azote est inférieur à la stœchiométrie indiquant que d'autres composés inorganiques contenant de l'azote doivent être encore présents en solution.

IV-3.4 Efficacité du courant apparent

Les résultats précédents démontrent que les herbicides diuron, monuron et fénuuron sont minéralisés par le procédé Electro-Fenton en générant le dioxyde de carbone et les ions chlorure et nitrate. Les équations d'oxydation électrochimique (équivalents aux réactions de minéralisation chimique) sont les suivantes :

Diuron :



Monuron :



Fénuuron :



Ces réactions impliquent la consommation de 52, 54 et 56 *F* par mole de diuron, monuron et fénuuron respectivement. L'efficacité du courant apparent, calculé à partir de la relation déterminée au deuxième chapitre (cf § II-1.5.2), est mesurée pour quelques expériences de minéralisation.

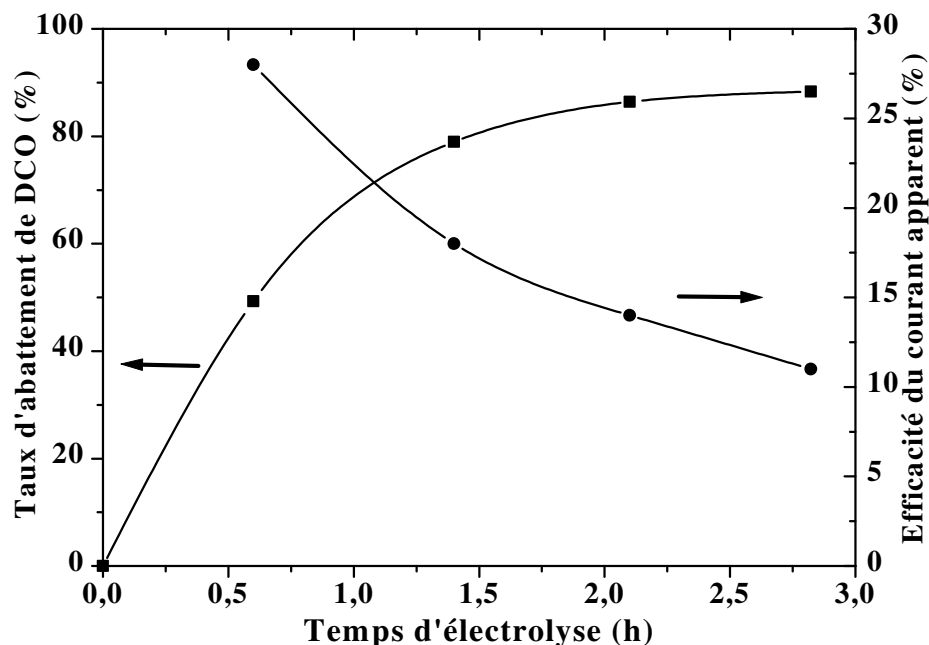


Figure 4.16 : Evolution du taux d'abattement de DCO et de l'efficacité du courant apparent au cours de la dégradation du diuron par procédé Electro-Fenton. $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$ et $V = 125 \text{ mL}$.

Sur la Figure 4.16 nous avons présenté l'exemple de minéralisation du diuron. Le taux d'abattement de DCO et l'efficacité du courant apparent (η_F) sont présentés en fonction du temps d'électrolyse. L'ensemble de résultat pour les 3 herbicides est regroupé sur le tableau suivant :

Tableau 4.4 : Evolution de l'Efficacité du courant apparent et de taux d'abattement de DCO de la dégradation des herbicides chlorophénylurées avec HO^\bullet selon le procédé Electro-Fenton.

Herbicide	Courant (mA)	Après 0,5 h de traitement		Après 3 h de traitement	
		% abattement de DCO	η_F	% abattement de DCO	η_F
Diuron	100	49	28	93	11
Monuron	100	57	41	92	13
Fénuron	100	56	35	93	12

Comme le montre la Figure 4.16, l'efficacité du courant apparent diminue avec le temps lors du traitement d'une solution de diuron par le procédé Electro-Fenton dans le cas où l'électrolyse a été effectuée à un courant constant de 100 mA. L'efficacité du courant diminue de son maximum de 28% à 0,5 h à 11% au bout de 3 h de traitement quand environ 93% de minéralisation est atteinte. Ceci a été observé pour les deux autres herbicides comme le montre clairement le tableau 4.4.

Ces conclusions sont indicatives de la capacité oxydante du procédé Electro-Fenton, en relation avec la génération de produits plus difficilement oxydables avec le temps d'électrolyse.

IV-4 Mécanisme de dégradation

L'identification de nombreux sous-produits de dégradation aromatique et aliphatique et l'analyse des ions inorganiques libérés, nous permet de proposer un mécanisme de minéralisation pour les herbicides chlorophénylurés. Un mécanisme plausible pour la minéralisation du diuron en milieu aqueux par le procédé Electro-Fenton a été proposé (Figure 4.17).

Dans ce mécanisme, l'étape initiale consiste en une attaque du radical HO[•] sur deux différents sites de la molécule de départ :

- addition sur le cycle aromatique conduisant au composé 3. Des oxydations successives permettent une hydroxylation du cycle aromatique avec libération d'atomes de chlore (composés 4, 5 et 6)

- arrachement d'un atome d'hydrogène du groupe diméthyle urée. Le radical alkyle **R[•]** formé, réagit avec l'oxygène pour former **RO₂[•]**. L'oxydation de ce dernier conduit à la formation du composé 2.

Le 3,4-dichloroaniline (composé 12), proposé comme principal produit de la dégradation chimique du diuron, a été détecté. Cependant les sous-produits d'aniline n'ont pas été identifiés expérimentalement. Une observation identique a été aussi faite par Malato et *al.* [136] en étudiant la dégradation de diuron par le procédé photo-Fenton, cela est dû probablement au fait qu'ils sont facilement dégradables et ne peuvent pas être accumulés en

concentration suffisante pour être détectables. L'étape suivante implique une ouverture oxydante du cycle aromatique avec génération d'acides carboxyliques et ions inorganiques.

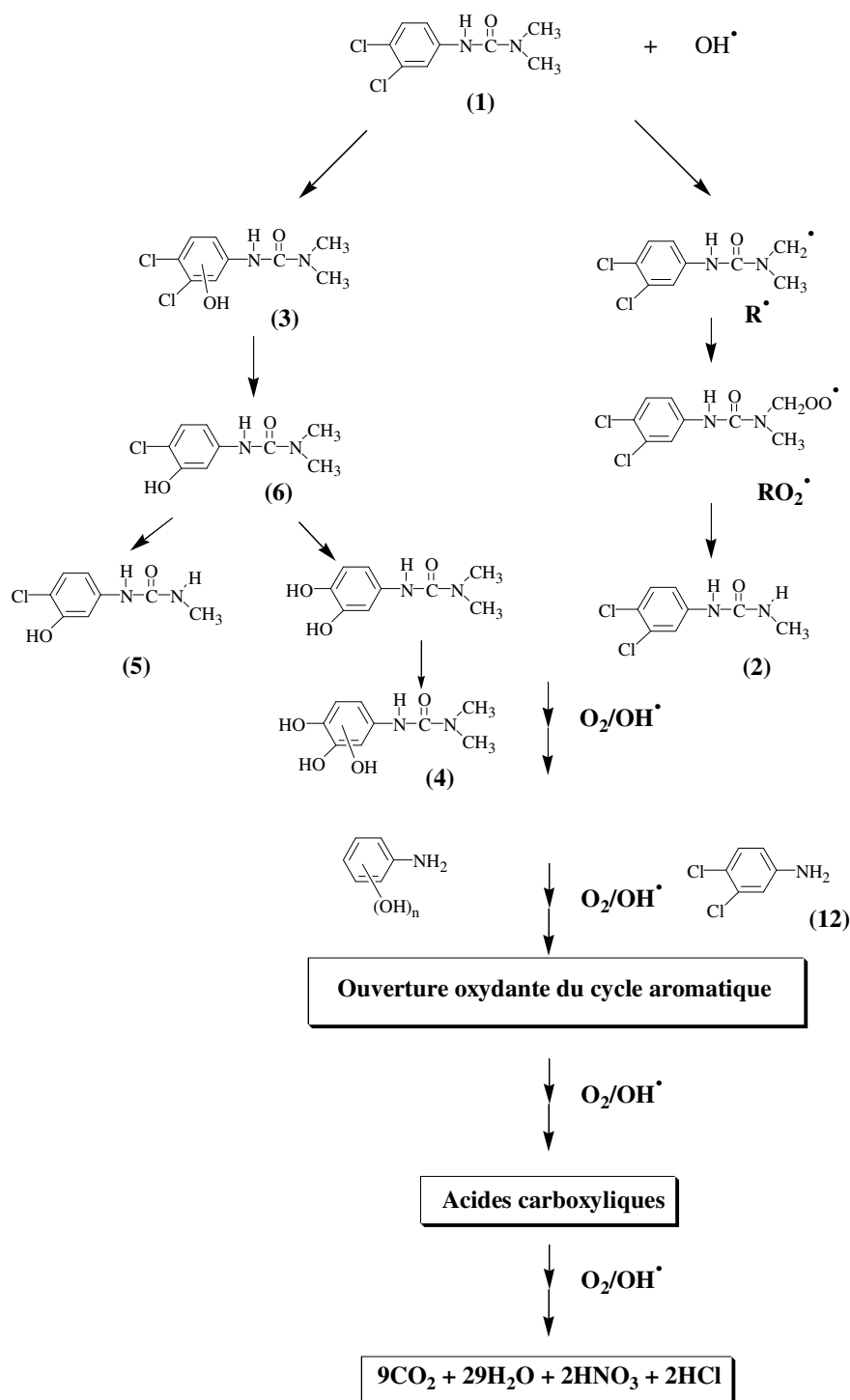


Figure 4.17 : Schéma de minéralisation du diuron en solution aqueuse, en présence de l'oxygène par les radicaux hydroxyles généré par procédé Electro-Fenton

Ce mécanisme réactionnel est en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs pour la dégradation des herbicides phénylurées [124-125, 127, 129-132, 134, 136] et peut être extrapolés aux deux autres herbicides monuron et fénuron.

Les principaux sous produits de dégradation détectés sont ceux obtenus au début de traitement issus de l'attaque des HO[•] sur le cycle benzénique et sur le groupe diméthyle (composés 2 à 6). Leurs concentrations deviennent très faibles quand le diuron est complètement dégradé. Ce résultat implique que ces composés soient dégradés à leur tour par des radicaux.

Il faut aussi mentionner que la disparition de tous les sous-produits chlorés détectés peut être expliquée par la libération d'une quantité presque équivalente d'ions chlorures (voir figure 4.15). Il est aussi important de remarquer qu'après 20 min de traitement (quand 49% de la DCO initial est abattue) il ne reste que des acides carboxyliques comme sous produits de dégradation en solution. Le mécanisme réactionnel proposé est aussi en accord avec la libération de l'azote comme le montre la figure 4.15, où on trouve que 60% de l'azote contenue initialement est libéré principalement sous forme d'ion NO₃⁻.

IV-5 Comparaison de performances des procédés chimique, photochimique et électrochimique

Afin de comparer les performances de différents procédés mettant en œuvre les ions ferriques, et la photochimie, les expériences ont été réalisées avec la même dose de ($[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$). La durée de réaction nécessaire à la dégradation complète de différents herbicides dans le tableau 2.5.

Tableau 4.5 : Comparaison des temps nécessaires pour l'élimination des herbicides par les différents procédés. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mM}$, $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \text{ mM}$, $[\text{monuron}]_0 = 0,25 \text{ mM}$ et $[\text{fénuron}]_0 = 0,2 \text{ mM}$.

Herbicides	Durée (en min) nécessaire à la dégradation complète			
	UV seul	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Electro-Fenton
Fénuron	45	20	3	5
Monuron	60	30	6	10
Diuron	90	45	10	15

De ce tableau il ressort que la cinétique de dégradation des herbicides chlorophénylurées est très rapide par procédés photo-Fenton et Electro-Fenton. Dans le procédé photo-Fenton, l'ajout d'une quantité catalytique du fer ferrique permet de réduire de 80% le temps nécessaire à l'élimination totale des herbicides par comparaison au procédé UV/H₂O₂, ce dernier possédant une cinétique 2 fois plus rapide que l'irradiation seule.

Du point de vue minéralisation des herbicides (transformation en CO₂, H₂O et acides minéraux), les résultats regroupant les doses de réactifs, taux d'abattement de DCO, temps de réaction et la quantité d'énergie électrique consommée dans le cas de minéralisation de diuron, monuron et fénuron sont regroupés dans les tableaux 4.6 :

Tableau 4.6 : Comparaison de performance de minéralisation du diuron par les différents procédés. [H₂O₂] = 5 mM, [Fe³⁺] = 0,5 mM, [Fe²⁺] = 0,5 mM, I = 100 mA et [diuron]₀ = 0,17 mM, [monuron]₀ = 0,25 mM et [fénuron]₀ = 0,2 mM.

Procédés	[H ₂ O ₂] (mM)	[Fe ²⁺]; [Fe ³⁺] (mM)	Temps (h)	Abattement DCO (%)	Energie él. consommée (kwh/dm ³)
Diuron					
Fenton	5	0,5	5	51	0
Photo-Fenton	5	0,5	3	90	0,3
Electro-Fenton	-	0,5	3	93	4 × 10 ⁻³
Monuron					
Fenton	5	0,5	5	52	0
Photo-Fenton	5	0,5	3	93	0,3
Electro-Fenton	-	0,5	3	92	4 × 10 ⁻³
Fénuron					
Fenton	5	0,5	5	56	0
Photo-Fenton	5	0,5	3	95	0,3
Electro-Fenton	-	0,5	3	93	4 × 10 ⁻³

Dans les conditions de nos expériences et pour les solutions synthétiques des herbicides chlorophénylurées, la comparaison de performances des différents procédés semble favoriser le procédé Electro-Fenton. Pour ces solutions synthétiques, l'utilisation de la même dose de réactifs engendre un faible taux d'abattement de DCO pour le procédé Fenton ne dépassant pas les 56% pour un temps de 5h. Ce taux de minéralisation est positivement influencé par la combinaison du procédé Fenton avec l'irradiation UV (procédé photo-Fenton) et avec du courant électrique (procédé Electro-Fenton). Pour ces derniers procédés les taux d'abattement de DCO dépassent les 95%. Cependant la consommation électrique exprimée en Kwh/dm³ est nettement moins élevée dans le cas du procédé Electro-Fenton.

Dans cette comparaison, nous avons pas pris en compte le coût engendré par la lampe UV et aussi l'effort nécessaire pour éliminer les boues de process dans le cas du procédé Fenton.

IV-6 Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montre que la cinétique de dégradation des herbicides chlorophénylurées par le procédé Electro-Fenton est fonction du nombre d'atomes de chlore substitué sur le cycle aromatique. Ainsi le diuron se dégrade plus lentement que le monuron et que ce dernier se dégrade plus lentement que le fénuron. Les constantes de vitesses absolues de la réaction des radicaux hydroxyles sur les chlorophénylurées mesurées par la méthode de cinétique compétitive, sont très élevées, $4,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour diuron, $7,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour monuron et $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour fénuron respectivement. Ces valeurs de constantes de vitesse indiquent que les herbicides chlorophénylurées sont très réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Les valeurs que nous avons déterminés en utilisant les radicaux HO[•] produits électrochimiquement sont comparables à ceux obtenues par les procédés photochimiques.

La cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Une augmentation du courant d'électrolyse engendre une augmentation de la vitesse de dégradation, par contre l'élévation de la concentration en catalyseur nuit à la cinétique de dégradation.

Plusieurs sous-produits de dégradation aromatiques ont été identifiés. Ils sont principalement issus d'une oxydation du groupement *N*-terminal, d'une hydroxylation du cycle aromatique et d'une substitution d'un atome de chlore.

Les études de minéralisations des herbicides chlorophénylurées ont montré que la DCO diminue régulièrement avec la cinétique de dégradation, et que les taux de minéralisation dépassent les 90%, pour une durée de traitement de 3 h. A la fin de cette durée d'électrolyse, les solutions traitées contiennent toujours des acides carboxyliques provenant d'une ouverture oxydante du cycle. L'analyse par CLHP a permis d'identifier l'acide formique et l'acide oxalique, ce dernier s'accumulant puisqu'il est le plus difficilement oxydable. La minéralisation des solutions traitées est aussi mise en évidence par les mesures des ions chlorure et nitrate libérés lors du procédé Electro-Fenton.

L'identification des intermédiaires réactionnels par analyse CLHP et CL-SM a permis de proposer un mécanisme de minéralisation des herbicides chlorophénylurées par des radicaux hydroxyles. Le mécanisme de minéralisation est initié par l'attaque des radicaux hydroxyles de la molécule de départ sur deux sites : le groupement *N*-terminal et le cycle aromatique générant plusieurs sous-produits. Des oxydations successives faisant intervenir des radicaux hydroxyles et l'oxygène conduisent à l'ouverture oxydante du cycle aromatique avec libération des acides organiques et inorganique. L'acide oxalique apparaît comme le dernier sous-produit avant la minéralisation complète. Il s'accumule dans le milieu puisqu'il est très faiblement réactif contre les radicaux hydroxyles.

Une comparaison des performances des différents procédés étudiés montre que les procédés Photo-Fenton et Electro-Fenton permet d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 90%. Du point de vue énergétique, le procédé Electro-Fenton semble être favorisé avec un faible consommation d'énergie de l'ordre de 4×10^{-3} kwh/dm³.

Conclusion

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés de dépollution utilisant le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) : procédé chimique (réactif de Fenton), photochimiques (systèmes UV seul, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} et UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) et électrochimique (Electro-Fenton) pour la minéralisation de polluants organiques. Ces procédés ont été appliqués à la minéralisation, en milieu aqueux, des produits phytosanitaires et en particuliers aux solutions aqueuses chargées d'herbicides de la famille chlorophénylurées. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure de diuron, monuron et fénuron avec des concentrations initiales variant entre 35 et 50 ppm).

L'étude de dépollution des solutions de chlorophénylurées par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) montre que le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction. Le rapport des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{substrat}]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de l'herbicide de départ et sur le taux de minéralisation. Les taux de minéralisation obtenus par le procédé Fenton sont de 55% pour le diuron, 57% pour le monuron et 59% pour le fénuron, pour un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ égale à 20 et un temps de réaction de 5 heures. Ces résultats montrent que le composé dichloré (diuron) se minéralise moins rapidement que ses analogues monochloré (monuron) et non chloré (fénuron) ceci étant en bon accord avec les cinétiques de dégradation de ces composés. Ce résultat peut être expliqué par la diminution de la réactivité du cycle vis-à-vis d'une attaque radicalaire électrophile des HO^\bullet et par suite de sa minéralisation due à la présence d'un groupement électroattracteur supplémentaire.

Dans le cas des procédés photochimiques, le suivi par CLHP des solutions traitées met en évidence la disparition progressive des trois herbicides étudiés et la formation de photo-produits aromatiques. Le temps nécessaire pour une élimination totale de l'herbicide est très long (de l'ordre de 90 min) au cours du traitement par irradiation UV seul. Ce temps diminue d'avantage en utilisant le système UV/ H_2O_2 et devient très court (de l'ordre de 10 min) dans le cas de traitement par procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Les valeurs déterminées des constantes cinétiques et des rendements quantiques sont comparable à celles connues dans la littérature pour les trois herbicides. Les valeurs des constantes cinétiques (absolues) sont $4,8 \times 10^9$; $7,5 \times 10^9$ et $1,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le diuron, le monuron et le

fénuron respectivement. Ces valeurs démontrent que les herbicides chlorophénylurées sont très réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

L'étude a montré aussi que les temps nécessaires pour la minéralisation des herbicides étudiés sont très supérieurs à ceux obtenus pour leur élimination. Cela est dû à la transformation du produit initial aux photo-produits intermédiaires, et en particulier des intermédiaires finaux avant la minéralisation (acides carboxyliques) relativement réfractaires à la minéralisation. Le taux d'abattement de carbone organique mesuré en terme de DCO augmente avec la durée d'irradiation durant la première heure et se stabilise par la suite dans le cas du système Fe^{3+}/UV . Par contre dans le cas du procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) l'augmentation du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ et/ou la quantité en réactifs permet d'atteindre une minéralisation quasi totale en 3 heures environ.

La comparaison des performances des procédés d'oxydation avancés photochimiques pour la minéralisation de diuron, monuron et fénuron montre que la combinaison du rayonnement UV avec le réactif de Fenton améliore d'une manière significative les rendements de minéralisation. Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique de formation des radicaux hydroxyles plus rapide dans le cas du procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) que dans le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, en raison, d'une part de la photoréduction du fer ferrique qui permet d'engendrer les radicaux supplémentaires en régénérant en même temps les ions ferreux nécessaire pour la réaction de Fenton (catalyse homogène), et d'autre part, d'une production directe des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 .

Concernant le procédé Electro-Fenton, les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation est influencé par le nombre d'atomes de chlore substitué sur le cycle aromatique conformément aux résultats obtenus par les procédés photochimiques. Ainsi le diuron se dégrade plus lentement que le monuron et que le fénuron se dégrade plus rapidement que ce dernier. Les constantes cinétiques déterminées sont très élevées et montrent la grande réactivité de ces herbicides vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Les valeurs respectives sont très proches à celles obtenues par les procédés photochimiques. La cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Une augmentation du courant d'électrolyse engendre une augmentation de la vitesse de dégradation et de minéralisation.

Par contre l'élévation de la concentration en catalyseur (dans le cas d'ions fer ferriques) diminue la cinétique de dégradation vu que l'excès des ions Fe^{2+} piège les radicaux hydroxyles. Plusieurs sous-produits de dégradation aromatiques 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'atomes de chlore.

Les résultats de l'étude de la minéralisation des herbicides pris séparément ont montré que la DCO diminue régulièrement avec la cinétique de dégradation et que les taux de minéralisation dépassent les 90% pour une durée de traitement de 3 heures. A la fin de cette durée d'électrolyse, les solutions contiennent toujours des acides carboxyliques provenant d'une ouverture oxydante du cycle aromatique. L'analyse qualitative/quantitative par CLHP permet d'identifier l'acide formique et l'acide oxalique. Ce dernier, s'accumulant dans le milieu, puisqu'il réagit lentement avec des radicaux hydroxyles ; ce qui rend difficile sa minéralisation. La minéralisation des molécules organiques implique leur conversion en dioxyde de carbone, l'eau et des ions minéraux tels que chlorures et nitrates. Les ions chlorure et nitrate ont été quantifiés : l'évolution de la concentration de ces ions au cours de traitement montre que les ions chlorures sont plus facilement minéralisés que les ions nitrates.

Le mécanisme de minéralisation des herbicides chlorophénylurées est initié par l'attaque des radicaux hydroxyles de la molécule de départ sur deux sites : le groupement *N*-terminal et le cycle aromatique générant plusieurs sous-produits. Des oxydations successives mènent à l'ouverture oxydante du cycle aromatique avec libération des acides organiques et inorganiques.

Une comparaison de performance par les différents procédés étudiés montre que les procédés Photo-Fenton et Electro-Fenton permettent d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 90%. Du point de vue énergétique, le procédé Electro-Fenton semble être favorisé avec une faible consommation d'énergie de l'ordre de 4×10^{-3} kwh/dm³.

Sur le plan d'application, et en perspectives, l'utilisation de ces procédés sera envisagée dans le traitement des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires et dans le traitement des solutions industrielles chargées en matières organiques toxiques.

Bibliographie

- [1] Bohmont B. *The standard pesticide user's guide*. USA : Prentice Hall, 1990.
- [2] Detroux L. *Les herbicides et leur emploi*. Paris : Editions Duculot, 1975.
- [3] Fourier E et Bonderf, J. *Les produits antiparasitaires à usage agricole : conditions d'utilisation et toxicologie*. Paris : Editions Technique et Documentation, 1983.
- [4] Fournier J. *Chimie des pesticides*. Paris : Editions des Trois Moutiers, 1988.
- [5] Hathway D. *Molecular mechanisms of herbicide selectivity*. New York : Oxford University Press, 1989.
- [6] Freed V and Chiou C. *Physicochemical factors in routes and rates of human exposure to chemicals*. Michigan : Ann Arbor Publishers, 1981.
- [7] Helling C, Kearney P and Alexander M.. *Behavior of pesticides in soil*. *Adv Agron*, 1971, 23, 147-240.
- [8] Voos G and Groffman M. *Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil*. *Biol Fertil*, 1997, 24, 106-110.
- [9] McCall P, Vrona S and Kelley S. *Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid*. *J Agric Food Chem*, 1983, 29, 100-107.
- [10] Kearmy P and Karns, J. Chapter 10. In : *Fate of pesticide in the environment*. USA : University of California Editions, Publications 3320, 1987.
- [11] Farmer W and Aochi Y. Chapter 7. In : *Fate of pesticide in the environment*. USA : University of California Editions, Publications 3320, 1987.
- [12] Bovey R, Richardson C, Burnett E, Merkle G and Meyer E. *Loss of spray and pelleted picloram in surface runoff water*. *J. Environ. Qual*, 1978, 7, 178-180.
- [13] Huart B, Pailler F, Trique B and Richardel I. *Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème*. *Ann. Fals. Esp. Chim*, 1993, 86, 171-187.
- [14] Thurman E, Goolsby D, Meyer M and Kolpin D. *Herbicides in surface waters of the midwestern united states : the effect of spring flush*. *Environ Sci Technol*, 1991, 25, 1794-1796.
- [15] Lafrance P, Banton O and Gagne P. *Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesuré sur 6 champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs*. *Rev Sci Eau*, 1997, 10, 439-459.

- [16] Cluzeau S. *Index phytosanitaire*. Paris : 33 éditions ACTA, 1997.
- [17] Torstenson L, Cederlund H, Borjesson E and Stenstrom J. *Environmental problems with the use of diuron on swedish railways. Pesticide Outlook*, 2003, 3, 108-111.
- [18] Cohen.Z.Z, Eiden.C and Lober .M.N. *Evaluation of pesticide in groundwater*. Washington DC : American Chemical Society, 1986.
- [19] Goody D.C, Chilton J.P and Harrison I. *A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcerous soil. Sci Total Environ*, 2002, 297, 67-83.
- [20] Garmouma M, Blanchard M, Chesterrikoff A, Ansart P and Chevreuil M. *Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin : Mèlarchez (France). Water Res*, 1997, 31, 1489-1503.
- [21] Tixier C, Bogaerts P, Sancelme M, Bonnemoy F, Twagilimana L, Cuer A, Bohatier J and Vescambre H. *Fungal degradation of phenylurea herbicide, diuron : structure and toxicity of metabolites. Pest Mang Sci*, 2000, 56, 455-462.
- [22] Aboufadel K, Bensaoud A, El Kacemi K, Bouhaouss A, El Azzouzi M and Schiavon M. *Study of sorption process of Dicofol pesticide on Non stoichiometric apatite. Fres Environ Bull*, 2001, 10, 174-177
- [23] Aboufadel K, Bensaoud A, El Kacemi K and Bouhaouss A. *Adsorption and desorption of dicofole pesticide on apatites. Fres Environ Bull*, 2001, 10, 183-187.
- [24] Chakir A. *Fixation du chrome (III) sur la perlite et la bentonite. Flottation des solides divisés par adsorption. Doctorat d'état*. Université Mohammed V- Agdal – Rabat, 07 Janvier 2002.
- [25] Chakir A, Bessière J, El Kacemi K and Marouf B. *A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. J Hazard Mater*, 2002, 95, 29-46
- [26] Walcarius A, Lamdouar M.A, El Kacemi K, Marouf B and Bessière J. *Recovery of lead-loaded zeolite particles by flottation. Langmuir*, 2001, 17, 2258-2264.
- [27] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, and Marotta R. *Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catal Today*, 1999, 53, 51-59.
- [28] Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A and Garcia-Calvo E. *Pesticide chemical oxidation : State of the art. Wat Res*, 2000, 34, 366-377
- [29] Galze H, Beltran F, Tuhkanen T and Kang J.W. *Chemical models of advanced oxidation processes. Water Poll Res J Canada*, 1992, 27, 23-42.

- [30] Safarzadeh-Amiri A, Bolton J.R and Caster S.R. *The use of iron in advanced oxidation processes. J Adv Oxid technol*, 1996, 1, 18-26.
- [31] Dussert B.W. *Advanced oxidation*. UK : Industrial wastewater, 1997.
- [32] *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*. Boca Raton Florida : Edit by Weast R.C, Aste M.J and Beyer W.H. CRC Press, 1985.
- [33] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. *J Phys Chem Ref Data*, 1988, (17) : 513-886.
- [34] Atkinson R. *Environ Sci Tehnol*, 1987 (27) : 305.
- [35] Haag R.W and David Yao C.C. *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environ Sci Technol*, 1992, 26, 1005-1013.
- [36] Hoigné J and Bader H. *Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II : Dissociating organic compounds. Wat Res*, 1983, 17, 185
- [37] Cater S.R, Bircher K.G and Stevens R.D.S. A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In : Proceedings of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air, *Toronto Canada*, 1990.
- [38] Bielski B.H, Cabelli D.E, Arudi R.L and Ross A.B. *Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. J Phys Chem Ref data*, 1985, 14, 1041-1100.
- [39] Fenton.H.J.H. *Oxidation of tartaric acid in the présence of iron. J.Chem.Soc.* 1894, 65, 899.
- [40] Gallard H, De Laat J and Legube B. *Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by FeII/H₂O. Mechanisms and simulation. New J Chem*, 1998, 263-268.
- [41] Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O and Frades J. *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J Agric Food Chem*, 2001, 49, 1873- 1880.
- [42] Chan K.H and Chu W. *Modeling the reaction kinetcs of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere*, 2003, 51, 305-311.
- [43] Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F. *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chem lett*, 2003, 1, 45-50.
- [44] Neyens E and Baeyens J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J Hazard Mater*, 2003, 98, 33-50.

- [45] Swaminathan K, Sandhya S, Carmalin Sophia A, Pachhade K and Subrahmanyam Y.V. *Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. Chemosphere*, 2003, 50, 619-625.
- [46] Neyens E, Baeyens J, Weemaes M and De Heyder B. *Pilote-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. J Hazard mater*, 2003, 98, 91-106
- [47] Sheng H.L, Chi M.L and Horng G.L. *Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. Wat Res*, 1999, 33, 1735-1741.
- [48] Lipczynska-Kochany E, Sprah G and Harms S. *Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-Chlorophenol by the Fenton reaction. Chemosphere*, 1995, 30, 9-20.
- [49] De Laat J, Gallard H, Ancelin S and Legube B. *Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II)/H₂O₂. Chemosphere*, 1999, 39, 2693-2706.
- [50] Von Sonntag C and Isak V.G. *The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods. Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30, 1229-1253.
- [51] Sychev A.Y and Isak V.G. *Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and the oxidation of organic substrates. Russian Chem Rev*, 1995, 12, 1105-1129.
- [52] Bossman S.H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S, Dahlen E.P, Payawan L, Straub M, Worner M and Braun A. *New evidence against hydroxyl radicals as intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. J Phys Chem*, 1998, 102, 5542-5550.
- [53] Gallard H. *Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III)*. Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre 1998.
- [54] De Laat J and Gallard H. *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling. Environ Sci Technol*, 1999 33, 2726-2732.
- [55] Kwan W.P and Woelker M.B. *Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ Sci Technol*, 2003, 47, 1150-1158.

- [56] Kwan W.P and Woelker M.B. *Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. Environ Sci technol*, 2002, 36, 1467-1476.
- [57] Walling C. *Fenton's reagent revisited. Acc Chem Res*, 1975, 8, 125-131.
- [58] Gallard H, De Laat J and Legube B. *Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. Wat Res*, 1999, 13, 2929-2936.
- [59] Walling C, Goosen A. *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 2987-2991.
- [60] Wan B.H, Wong K.M and Mok C.Y. *Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. J Agric Food Chem*, 1994, 42, 2625-2630.
- [61] Kochany J and Maguire R.J. *Sunlight photodegradation of metolachlor in water. J Agric Food Chem*, 1994, 42, 406-412
- [62] Legrini O, Oliveros E and Braun A.M. *Photochemical processes for water treatment. Chem Rev*, 1993, 93, 671-698.
- [63] Nicole I, De Laat J, Dore M, Duguet J.P and Bonnel C. *Use of UV radiation in water treatment : measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. Wat Res*, 1990, 24, 157-168.
- [64] Baxendal J.H and Wilson J.A. *The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. Trans faraday Soc*, 1957, 53, 344-356.
- [65] Sun Y and Pignatello J.J. *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. J. Agric. Food. Chem*, 1993c, 41, 1139-1142.
- [66] Chen R and Pignatello J.J. *Role of quinone intermediates and electro shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. Environ Sci Technol*, 1997, 31, 2399-2406.
- [67] Pignatello J.J. *Dark and photoassisted Fe^{3+} -Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ Sci Technol*, 1992, 26, 944-951.
- [68] Fallmann H, Krutzler T, Bauer R, Malato S and Blanco J. *Application of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. Catal Today*, 1999, 54, 309-319.
- [69] Pignatello J.J, Liu D and Huston L.P. *Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. Environ Sci Technol*, 1999, 33, 1832-1839.
- [70] Oliveros E, Legrini O, Hohl M, Muller T, Braun A.M. *Industrial waste water treatment : large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. Chem Eng Proc*, 1997, 36, 397-405.

- [71] Huston L.P and Pignatello J.J. *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the Photo-assisted Fenton reaction. Wat Res*, 1999, 33, 1238-1246.
- [72] Rodriguez M, Timokhin V, Michl F, Contreras S, Gimenez J and Esplugas S. *The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. Catal Today*, 2002, 76, 291-300.
- [73] Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P and Gratzel M. *Benificial effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment. Appl Cata B : Environ*, 1993, 3, 85.
- [74] Pulgarin C and Kiwi J. *Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. Chimia*, 1996, 50, 50.
- [75] Kinght R.J and Sylva R.N. *Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C. I Inorg Nucl Chem*, 1975, 37, 779-783.
- [76] Faust B.C and Hoigne J. *Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Environment*, 1990, 24, 79-89.
- [77] Kim S.H, Geissen S.U and Vogelpohl A. *Land field leachate treatment by photoassisted Fenton reaction. Wat Sci Technol*, 1997, 25, 239-248.
- [78] Waite T.D. *Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment. Environ Sci Biotechnol*, 2002, 1, 9-15.
- [79] Roewer G and Kempe G. *Photolyse von teraren Fe(III)-komplexen mit oxalate und phenolat-liganden. J Parkt Chem*, 1981, 323, 864-868.
- [80] Sedlak D.L and Hoigne J. *The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. Atoms Environ*, 1993, 27, 2173-2185.
- [81] Safarzadeh-Amiri A, Bolton R.J and Cater R.S. *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Wat Res*, 1997, 31, 787-798.
- [82] Kim S.M and Vogelpohl A. *Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. Chem Eng Technol*, 1998, 21, 187-191.
- [83] Nadtochenko V and Kiwi J. *Photoinduced adduct formation between orange II and $[Fe^{3+}(aq)]$ or $Fe(ox)_3^{3-}-H_2O_2$. J Chem Soc – Faraday Trans*, 1997, 93, 2373-2378.
- [84] Herrmann J.M, Guillard C, Arguello M, Aguera A, Tejedor A, Piedra L and Fernandez-Alba A. *Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. Catal today*, 1999, 54, 353-367.

- [85] Konstantinou K.I and Albanis A.T. *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light : Intermediates and degradation pathways. Appl Catal B : Environ*, 2003, 42, 319-335.
- [86] Trillas M, Peral J and Donèneh X. *Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system. J Chem Technol Biotechnol*, 1996, 67, 237-242.
- [87] Hoffmann M.R, Martin S.T, Choi X and Bahnemann W.D. *Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem Rev*, 1995, 95, 69-75.
- [88] Prairie R.M, Evans R.L, Stange M.B and Martinez S.L. *An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. Environ Sci Technol*, 1993, 27, 1776-1782.
- [89] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K.A and Kamat P.V. *Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-Chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films. J Phys Chem*, 1994, 98, 6797-6803.
- [90] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S and Yoneyama H. *Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide. Environ Sci Technol*, 1996, 30, 1275-1281.
- [91] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation process. In : Hrubec J (Ed), *The Handbook of Environmental Chemistry (5) Part C, Quality and treatment of drinking water , Part II*, Berlin : Springer, 1998.
- [92] Macounova K, Klima J, Bernard C and Degrand C. *Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. J Electroanal Chem*, 1998, 457, 141-147.
- [93] Gherardini L, Michaud P.A, Panizza M, Comninellis C and Vatistas N. *Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment. J Electrochem Soc*, 2001, 148, 78-82.
- [94] Stucki S, Kotz R, Carcer B and Suter W. *J Appl Electrochem*, 1991, 21, 99.
- [95] Comninellis C and Pulgarin C. *J Appl Electrochem*, 1993, 23, 108.
- [96] Comninellis C and Nerini A. *J Appl Electrochem*, 1995, 25, 23
- [97] Rajeshwar K and Ibanez J. *Environmental Electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement, Chap 5*. San Diego CA : Academic Press, 1997.
- [98] Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G and De Battisti A. *Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrate. II : Role of active chlorine mediation. J Electrochem Soc*, 2000, 147, 592-596.
- [99] Rodgers J.D, Jedral W and Bunce N.J. *Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. Environ Sci Technol*, 199, 33, 1453-1457.

- [100] Feng J, Houk L.L, Johnson D.C, Lowery S.N and Carey J.J. *Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions : The electrochemical incineration of benzoquinone. J Electrochem Soc*, 1995, 142, 3626-3631.
- [101] Polcaro A.M, Palmas S, Renoldi F and Mascia M. *On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. J Appl Electrochem*, 1999, 29, 147-151.
- [102] Brillas E, Boye B and Marième Dieng M. *Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-Chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. J Electrochem Soc*, 2003, 150, 148-154.
- [103] Brillas E, Banos M.A and Garrido J.A. *Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. Electrochimica Acta*, 2003, 48, 1697-1705.
- [104] Brillas E, Calpe J.C and Casado J. *Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. Wat Res*, 2000, 34, 2253-2262.
- [105] Brillas E, Casado J and Mur E. *Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbone-PTFE O₂- fed cathode. J Electrochem Soc*, 1996, 143, 49-53.
- [106] Brillas E, Casado J and Sauleda R. *Degeadation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes. J Electrochem Soc*, 1998, 145, 759-765.
- [107] Brillas E, Casado J and Sauleda R. *Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode. J Electrochem Soc*, 1997, 144, 2374-2379.
- [108] Zepp R.G, Faust B.C and hoihne J. *Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrgen peroxyde : the photo-Fenton reaction. Environ Sci Technol*, 1992, 26, 313-319.
- [109] Gozmen B, Oturan A.M, Oturan N and Erbatur O. *Indirect electrochemical of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent. Environ Sci Technol*, 2003, 37, 3716-3723.
- [110] Guivarch E, Trevin S, Lahitte C and Oturan A.M. *Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. Environ Chem Lett*, 2003, 1, 38-44.
- [111] Guivarch E, Oturan N and Oturan M.A. *Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. Environ Chem Lett*, 2003, 1, 165-168.
- [112] Aaron J.J and Oturan M.A. *New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Enviromentale applications. Turk J Chem*, 2001, 25, 509-520.

- [113] Oturan M.A. *An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants : Application to herbicide 2,4-D.* *J Appl Electrochem*, 2000, 30, 475-482.
- [114] Oturan M.A, Peitron J, Chartrin P and Acher A.J. *Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by Electro-Fenton Method.* *Environ Sci Technol*, 2000, 34, 3474-3479.
- [115] Oturan M.A, Oturan N, Lahitte C and Trevin S. *Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol.* *J Electroanal Chem*, 2001, 507, 96-102.
- [116] Oturan M.A and Pinson J. *Hydroxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono and polyhydroxylation of benzoic acid : Products and isomers' distribution.* *J Phys Chem*, 1995, 99, 13948-13954.
- [117] Jirkovsky J, Faure V and Boule P. *Photolysis of diuron.* *Pestic Sci*, 1997, 50, 42-52.
- [118] Tanaka F, Hoffer B and Wien R. *Photolysis of 3-(3-4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution.* *Toxicol Environ Chem*, 1986, 11, 261-269.
- [119] Tanaka F, Hoffer B and Wien R. *Photolysis of 3-(3-4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (linuron) in dilute aqueous solution.* *Toxicol Environ Chem*, 1986, 11, 271-280.
- [120] Mazzochi P.H and Rao M.P. *Photolysis of 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (monuron) and 3-phenyl-1,1-dimethylurea (fenuron).* *J Agric Food Chem*, 1972, 20, 957-959.
- [121] Tanaka F, Wien R and Zaylskie R. *Photolysis of 3-(3-4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea in dilute aqueous solution.* *J Agric Food Chem*, 1977, 25, 1068-1072.
- [122] Crosby D.G and Tang C.S. *Photodecomposition of 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea in dilute aqueous solution.* *J Agric Food Chem*, 1977, 25, 1068-1072.
- [123] Aguer J.P and Richard C. *Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids.* *Pestic Sci*, 1996, 45, 151-155.
- [124] Mazellier P, Jirkovsky J and Bolte M. *Degradation of diuron photoinduced by iron(III) in aqueous solution.* *Pestic Sci*, 1997, 49, 259-267
- [125] Salvestrini S, Di Cerbo P and Capasso S. *Kinetics of the chemical degradation of diuron.* *Chemosphere*, 2002, 48, 69-73.
- [126] Ramirez Zamora R.M and Seux R. *Identification of diuron radical oxidation by-products.* *Rev Sci Eau*, 1999, 12, 545-560.
- [127] Amir Tahmasseb L, Nelieu S, Kerhoas L and Einhorn J. *Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water : reaction monitoring and degradation pathways.* *Sci Total Environ*, 2002, 291, 33-44.

- [128] Acero J.L, Benitez F.J, Gonzalez M and Benitez R. *Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems*. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41, 4225-4232.
- [129] Ijpelaar G.F, Meijers R.T, Hopman R and Kruithof J.C. *Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process : A realistic alternative for O₃/H₂O₂ treatment*. *Ozone Sci Eng*, 2000, 22, 607-616.
- [130] Gallard H and De Laat J. *Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) and Fe(III)*. *Chemosphere*, 2001, 42, 405-413.
- [131] Macounova K, Hrysova H, Ludvik J and Jirkovsky J. *Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles*. *J Photochem Photobiol A : Chemistry*, 2003, 156, 273-282
- [132] Muneer M, Theurich J and Bahnemann D. *Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron*. *Res Chem Intermed*, 1999, 25, 667-683.
- [133] Kinkennon A.E, Green D.B and Hutchinson B. *The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat and diuron*. *Chemosphere*, 1995, 31, 3663-3671.
- [134] Pramuro E and Vicenti M. *Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions*. *Environ Sci Technol*, 1993, 27, 1790-1795.
- [135] Richard C and Bengana S. *pH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl-urea herbicide*. *Chemosphere*, 1996, 33, 635-641.
- [136] Malato S, Caceres J, Fernandez-Alba A.R, Piedra L, Hernando M.D, Aguera A and Vial A. *Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis : Evaluation of main intermediates and toxicity*. *Environ Sci Technol*, 2003, 37, 2516-2524.
- [137] Malato S, Blanco J, Vidal A, Alarcon D, Maldonado M.I, Caceres J and Gernjak W. *Applied studies in solar photocatalytic detoxification : an overview*. *Solar Energy*, 2003, 75, 329-336.
- [138] Malato S, Blanco J, Caceres J, Fernandez-Alba A.R, Aguera A, Rodriguez A. *Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy*. *Cata Today*, 2002, 76, 209-220.
- [139] Mazellier P and Sulzberger B. *Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems : the rate-determining step*. *Environ Sci Technol*, 2001, 35, 3314-3320.
- [140] Fdil F, Aaron J.J, Oturan N, Chaouch A and Oturan M.A. *Photochemical degradation of chlorophenoxyalconic herbicides in aqueous media*. *Rev Sci Eau*, 2003,16, 123-142.

- [141] Braun A.M, Maurett M.T and Oliveros E. *Technologies photochimique*. Lausanne Suisse : Presse Polytechniques Romandes, 1986.
- [142] Nicole I. *Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organohalogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène- Etude cinétique et modélisation*. Doctorat de l'Université de Poitiers. Université de Poitiers, 1990.
- [143] Parker C.A. *Photoluminescence of solutions with application to photochemistry and analytical chemistry*. Netherland : Ed Elsevier Publishing Co, 1968.
- [144] Xiong Y and Karlsson H. *An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor*. *Adv Environ Res*, 2002, 7, 139-145
- [145] Amir Tahmasseb L. *Devenir de phénylurées en conditions d'oxydation (ozonation, réaction de Fenton lors du traitement des eaux : Influence des facteurs structuraux*. Doctorat de l'Université Paris VI, Université Paris VI, 15 Mars 2002.
- [146] Baldoni-Andrey P. *Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton*. Doctorat de l'Université de Poitiers. Université de Poitiers, 16 Novembre 2001.
- [147] Rodríguez M. *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Doctorat de l'Université de Barcelone. Université de Barcelone, Avril 2003.
- [148] Sagawe, G., Lehnard, A., Lubber, M. and Bahnemann, D. *The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations*. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84, 3742-3759.
- [149] Djebbar K, Sehili T, Mazellier P and De Laat J. *Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the présence of H₂O₂*. *Environ Technol*, 2003, 24, 479-489.
- [150] Edelahi M.C, Oturan N, Oturan M.A, Padellec Y, Bermond A and El Kacemi K. *Degradation of diuron by Electro-Fenton process in aqueous solution*. *Environ Chem lett*, 2003, 4, 233-236.
- [151] Franch M.I, Ayllon J.A, Peral J, Domènech X. *Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids*. *Cata Today*, 2002, 76, 221-233.
- [152] Nohara K, Hidaka H, Pelizzetti E and serpone N. *Process of transformation of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed of N-containing compounds at the titania/water interface*. *J Photochem Photobiol A : chemistry*, 1997, 102, 265-272.