



UNIVERSITE IBN ZOHR
Université de Reims Champagne-
Ardenne
CENTRE DES ETUDES
DOCTORALES
IBN ZOHR



Formations doctorales

Science et Technique de l'Ingénieur & Sciences, Technologies, Santé

Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir

&

Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique de Reims

Thèse en Co-tutelle

Présentée par

Mr. HOUCEINE BOUYA

Pour l'obtention de grade de

DOCTEUR de l'Université Ibn Zohr & Université de Reims Champagne
Ardenne

Spécialité: Chimie-Physique

DEGRADATION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE DE NITRO-
BENZALDEHYDE ET CYPERMETHRINE ET ETUDE
CINETIQUE D'OXYDATION ATMOSPHERIQUE DU
BUPIRIMATE ET NITROBENZALDEHYDE

Financée par le projet VOLUBILIS MA/226/10 et PHC MAGHREB 15MAG10

Soutenue publiquement le 02/12/2015 à Agadir devant la commission d'examen :

Mr. L. BAZZI	Pr. à Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.	Président
Mme. K. GROENEN SERRANO	Pr. à l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France.	Rapporteur
Mr. A. HORMATALLAH	Pr. IAV Hassan II Complexe Horticole d'Ait Melloul, Maroc.	Rapporteur
Mr. J. SHEHDEH	Pr. Najah National University Nablus, Palestine.	Rapporteur
Mme. B. CHEBLI	Pr. Habilité, ENSA d'Agadir, Maroc.	Examinatrice
Mr. A. CHAKIR	MCF-HDR Université de Champagne Ardenne, Reims, France.	Directeur de thèse
Mr. R. SALGHI	Pr. Habilité, ENSA d'Agadir, Maroc.	Directeur de thèse

Liste des publications et communications

Publications

- ✂ **Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode.** H.Bouya, M. Errami, R. Salghi, Lh.Bazzi, A. Zarrouk, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, L. Bazzi, A.Chakir. Int. J. Electrochem. Sci, **2012**, 7:3453-3465
- ✂ **Electrooxidation of cypermethrin pesticide: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes.** H.Bouya, M. Errami, R. Salghi, A. Zarrouk, A. M. Assouag, H. Zarrok, A. Chakir, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, **2012**, 4 (7): 3468-3477.
- ✂ **Electrochemical Oxidation of 2-Nitrobenzaldehyde on Boron-Doped Diamond Anodes.** H.Bouya, M. Errami, R. Salghi, Eno E. Ebenso, A. Zarrouk, A. Chakir, B. Hammouti. Int. J. Electrochem. Sci, **2013**, 8:7468-7478
- ✂ **Electrooxidation of 2-nitrobenzaldehyde: A comparative study of SnO₂ and boron doped diamond anodes.** H. Bouya, R. Salghi, M. Errami, A. Chakir, A. Zarrouk, M. Assouag, B. Hammouti, A. Chaouch. Der Pharmacia Lettre, **2013**, 5 (3) : 304-309
- ✂ **Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions.** H Bouya, M. Errami, A. Chakir, E. Roth, Chemosphere **2015**, 124: 301-306.
- ✂ **Study of the 2-Nitrobenzaldehyde Reactivity: Photolysis and OH reaction Kinetics.** H. Bouya, M. Al Rashidi, A. Chakir, R. Salghi. Chemical Physics Letters, Submitted. **2015**

Communications

- ✂ **Etude de la photolyse de 2-Nitrobenzaldehyde par les radicaux OH.** H. Bouya, H. Laversin, E. Roth, R. Salghi, A. Chakir, XXXV^{ème} édition du colloque annuel du groupe français de cinétique et photochimie, 22-23 juin 2015, Nancy France.
- ✂ **Electrochemical Oxidation of 2-Nitrobenzaldehyde on Boron-Doped Diamond Anodes.** H. Bouya, M. Errami, R. Salghi, Eno E. Ebenso, A. Zarrouk, A. Chakir, B. Hammouti, 4^{ème} édition du congrès international Eaux, Déchets et environnement, 18-20 décembre 2013, Agadir Maroc.
- ✂ **Electrooxidation of cypermethrin pesticide by SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes.** H.Bouya, M. Errami, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, F. Raboudi, B. Hammouti, 7^{ème} Rencontre Nationale d'Electrochimie. 14-15 Décembre 2012, Kénitra Maroc.
- ✂ **Electrochemical degradation of cypermethrin pesticide on a SnO₂ Anode.** H.Bouya. The First international American Moroccan, Agricultural Sciences Conference. March 18-19, 2013. Rabat Morocco.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes chaleureux remerciements à mes deux directeurs de thèse, Mrs. **Rachid SALGHI** et **Abdelkhalik CHAKIR**, pour m'avoir encadré et accompagné pendant ces années de thèse ; pour avoir discuté, partagé et même négocié les idées. Je tiens à remercier Mr. **Rachid SALGHI** pour son enthousiasme, sa motivation et son support lors des moments difficiles, son esprit optimiste, ouvert et son imagination riche. Je remercie en particulier **Mr. Abdelkhaleq CHAKIR** pour son suivi, sa présence et son accompagnement tout au long des heures de manipulations sa disponibilité pour des longues discussions, pour son esprit de critique constructif. Je vous remercie pour m'avoir supporté pendant tout ce temps et m'avoir aidé à dépasser mes défauts et pour l'accomplissement de se travail.

Je tiens à remercier les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail : Mme **Karine GROENEN SERRANO**, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse en France et Mr. **Abderrahim HORMATALLAH**, Professeur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Complexe Horticole d'Ait Melloul. Mr. **Shehdeh JODEH**, Professeur à l'université An-najah de Naplous en Palestine pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Mes sincères remerciements sont adressés au président de jury Mr. **Lahcen BAZZI**, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir de l'Université Ibn Zohr et à Mme **Bouchra CHEBLI**, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir pour avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Equipe de l'ENSA : Je tiens à remercier également tous les gens qui ont fait partie de l'équipe: Mr. **Mohamed ERRAMI** (rien de mieux qu'un compatriote pour me former sur les manipes), les collègues « **Ali ANEJJAR**, **Omar ID EL MOUDEN**, **Driss BEN HMAMOU**, **Abderrahmane BOUSEKRI**, **Ibtissame SENHAJI** ». Et comme on dit, le meilleur pour la fin, un grand merci à **Hamid AHCHOUCH**, ta présence dans le laboratoire m'a beaucoup aidé pour bien finir mes travaux.

Equipe de GSMA de Reims : Un grand merci à vous tous, et plus particulièrement à Mme **Hélène LAVERSIN** qui a été pour moi un fidèle compagnon de thèse. Merci pour tes imitations géniales, ton amitié, et bravo pour tes travaux ! Merci aussi à Mr. **Jérémie BURGALAT** qui a toujours été parmi les premiers à répondre présent et avec beaucoup de gentillesse quand j'avais des questions techniques. Merci aussi à Mr. **Ahmed MASRI** pour ses phrases venues d'ailleurs, son soutien et ses conseils toujours pertinents. Vous avez aussi marqué ma thèse par votre présence à mes côtés.

Mr. **Lahcen BAMMOU**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Poly disciplinaire de Taroudant : Tu ne peux pas savoir combien j'ai appris à tes côtés. Tu as été pour moi une lumière cytogénétique et une précieuse conseillère dans mes travaux. Nous nous sommes toujours bien entendus et je garderai un impérissable souvenir de notre collaboration. Merci de tout le temps que tu as consacré à essayer de combler le puits sans fond de mon ignorance. Merci de ta gentillesse, de ta franchise et de ton intelligence.

Mr. **M'Hammed BELKAOUA**, Professeur Habilité au CPR d'Inzegane : J'ai toujours eu beaucoup de plaisir à te voir. Merci pour la sympathie que tu m'as témoigné, ta douceur de caractère, et ta capacité à transmettre tes visions positives des choses. Ça a été à chaque fois un plaisir pour moi de discuter avec toi.

Merci également à tous les étudiants qui ne sont resté que quelques mois au laboratoire. Vous m'avez tous apporté quelque chose et votre sang neuf m'a à chaque fois poussé à revoir les bases de mes projets.

Je remercie ma famille particulièrement mes deux âmes **Fatima** (mère) et **Abdelaziz** (père), mes parents, votre support me permet de faire face à tout car je sais que vous serez tout le temps à côté de moi, que Dieu vous protège. Mes frères **Lahcen** et **Mohamed** je vous aime énormément malgré les distances qui nous séparent vous êtes dans mon âme, mon cœur et mon esprit. Mes oncles surtout **Said**, **Echarif**, **Aziz** qui m'ont supporté depuis que j'ai commencé la thèse.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à compléter ce travail.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des composés organiques semi-volatils, notamment les pesticides et les composés nitro-aromatiques dans les deux compartiments l'eau et l'atmosphère.

La première partie de ce travail concerne l'optimisation des différents paramètres expérimentaux (concentration initiale des composés, concentration de l'électrolyte support, température et la densité de courant imposé) de la dégradation de la cyperméthrine et du 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA) par oxydation direct moyennant les électrodes de l'oxyde d'étain (SnO_2) et le diamant dopé au bore (DDB). Cette dégradation a été suivie par les analyses de la demande chimique en oxygène (DCO) et la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus montrent que le taux de minéralisation dépasse 80 % pour la cyperméthrine en utilisant le DDB.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la réactivité du bupirimate vis-à-vis de l'ozone et les radicaux $\text{OH}^\bullet$ en phase hétérogène. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la constante cinétique pour la réaction du bupirimate avec les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et l'ozone sont respectivement de l'ordre de $1,06 \times 10^{-12}$ et $5,4 \times 10^{-20} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$. La durée de vie du bupirimate est de plusieurs mois par rapport à l'ozone et de quelques jours par rapport aux radicaux $\text{OH}^\bullet$. Les spectres UV et la réactivité homogène vis-à-vis des radicaux $\text{OH}^\bullet$ du 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA) a été déterminé en phase gazeuse. Les études cinétiques ont été réalisées dans une chambre atmosphérique couplée à un spectromètre IR. Les résultats obtenus montrent que le 2-NBA est sensible à la photolyse dans l'atmosphère et que sa réactivité vis-à-vis des radicaux $\text{OH}^\bullet$ est non négligeable. En effet, la durée de vie atmosphérique de ce composé est relativement courte. Elle varie de quelques minutes à quelques heures. Le 2-NBA est donc non persistant dans l'atmosphère.

Mots clés : Electrodégradation, Persistance dans l'atmosphère, Cyperméthrine, 2-Nitrobenzaldehyde, Bupirimate.

Abstract

This thesis focused on the study of semi-volatile organic compounds (SVOC), including pesticides and nitro-aromatics compounds in the two compartments, water and atmosphere. The first part of this work concerns the optimization of the different experimental parameters in order to mineralize two compounds (cypermethrin and of 2-Nitrobenzaldehyde), those parameters are initial concentration of compounds, concentration of the electrolyte support, temperature and the density of the current imposed. This mineralization has been done by a direct oxidation through the electrodes of the tin oxide (SnO_2) and Boron Doped Diamond (BDD). The degradation process has been followed by the DCO analyzes and the gas chromatography. It has been shown that the rate of mineralization exceeds 80 % for the cypermethrine compound using BDD electrode. The second part is devoted to study the reactivity of bupirimate in heterogeneous phase using ozone and OH radicals as oxidant. The obtained results show that the rate constant values of the analyte are $(1,06 \pm 0,87) \times 10^{-12}$ and $(5,4 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ relative to heterogeneous OH-oxidation and O_3 , respectively. Such values implicate tropospheric life-times that vary from a few days to several months, meaning that these compounds are relatively persistent and may be transported to regions far from their point of application. The UV-absorption spectra and homogeneous OH-reactivity of 2-Nitrobenzaldehyde compound in the gas phase are investigated. The kinetic studies have been carried out in an atmospheric chamber coupled to an IR spectrometer. The results obtained indicate that the compound studied is susceptible to photolysis in the atmosphere and he exhibit strong reactivity towards OH-radicals. Generally speaking, the atmospheric life-time of this compound is relatively short, in the order of a few minutes to hours and he is non-persistent. Rate constants present a slight variation with the temperature.

Keywords: Electrodegradation, atmospheric Persistence, Cypermethrine, 2-Nitrobenzaldehyde, Bupirimate.

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA DEGRADATION DES COMPOSES ORGANIQUES SEMI VOLATILS.....	4
I. Contamination des systèmes aquatiques.....	5
I.1 Présence des polluants dans le milieu aquatique.....	6
I.1.1 Bilan de la contamination dans les systèmes aquatiques.....	6
I.2 Sources de contamination	7
II. Composés étudiés.....	8
II.1. Pesticides	9
II.1.1. Définition et classification des pesticides.....	9
II.1.1.a. Historique.....	9
II.1.1.b. Définition.....	10
II.1.1.c. Classification.....	10
II.1.1.d. Type d'activité.....	11
II.1.1.e. Efficacité des pesticides.....	11
II.1.1.f. Dégradation des pesticides.....	12
II.1.1.g. Contamination de l'environnement par les pesticides.....	12
II.1.1.h. Impacts environnementaux des pesticides.....	14
II.1.2. Aspects réglementaires des pesticides.....	14
II.1.2.a. Niveau international.....	15
II.1.2.b. Niveau européen.....	15
II.1.2.c. <i>Contraintes et législation des pesticides au Maroc</i>	16
II.1.3. Dégradation des pesticides.....	18
II.1.3.a. Procédés biologiques.....	18
II.1.3.b. Procédés d'oxydations avancées.....	18
II.1.3.c. Procédés électrochimiques.....	19
i. Oxydation indirecte.....	19
ii. Oxydation directe.....	20
II.1.3.d. <i>Incinération</i>	21
II.1.3.e. Comparaison des procédés....	21
II.2. Composés organique aromatiques cas de 2-Nitrobenzaldehyde.....	22
III. Pesticides dans l'atmosphère.....	23
III.1. Réactivité photochimique de l'atmosphère.....	23
III.1.1 La photolyse	23
III.1.2 Les radicaux OH.....	24
III.1.3 L'Ozone (O3).....	25
III.1.4 Les radicaux nitrates.....	26
III.1.5 L'atome de chlore	26
III.1.6 Temps de vie atmosphérique.....	27
III.2. Présence des pesticides dans les trois phases de l'atmosphère.....	28
III.3. Distribution des pesticides dans les trois phases de l'atmosphère.....	30
III.3.1. Distribution gaz /particules.....	31
III.3.2 Distribution gaz/liquide.....	32
III.4. Transport.....	32
III.5. Elimination des pesticides de l'atmosphère.....	33

III.6 Réactivité Atmosphérique des pesticides	34
III.6.1 Réactivité en phase homogène	34
III.6.1. Réactivité atmosphérique hétérogène	38
IV. Propriétés physico-chimiques des composés étudié dans ce travail.....	41
Références.....	43

CHAPITRE II : PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODES

ANALYTIQUES.....	51
I. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude électrochimique.....	52
I.1. Méthode électrochimique.....	52
I.2. Electrodes.....	53
I.2.1. Electrode de dioxyde d'étain.....	53
I.2.2. Electrode de diamant dopé au bore.....	55
I.3. Électrolytes utilisé.....	56
I.3.1. Préparation de la solution.....	56
I.4. Mesure de la Demande chimique en Oxygène.....	56
I.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	58
I.5.1 Principe de la CPG.....	58
I.5.2. Appareillage.....	58
I.5.3. Protocole d'extraction à partir de l'eau.....	59
I.5.4 Conditions chromatographiques.....	59
II. Dispositifs expérimentaux utilisés pour les études cinétiques.....	61
II.1. La spectrométrie d'absorption UV-visible pour la mesure des sections efficaces d'absorption de 2-Nitrobenzaldehyde.....	61
II.1.1. Montage expérimental.....	61
II.1.2. Protocole expérimental.....	63
II.2. Etudes cinétiques en phase gazeuse	64
II.2.1. Chambre de simulation Atmosphérique (CSA).....	64
II.3 Dispositif utilisé pour les études cinétiques en phase hétérogène	69
II.3.1. Réacteur photochimique.....	69
II.3.2 Préparation de l'échantillon.....	70
II.3.3 Oxydation par l'ozone.....	71
II.3.4 Oxydation par les radicaux OH.....	71
II.4 Exploitation des résultats expérimentaux.....	72
II.4.1 Réaction d'ozonolyse	72
II.4.2 Réaction avec les radicaux OH.....	74
II.4.3 Calcul des constantes de photodissociation.....	75
Références.....	76

Chapitre III : ARTICLES..... 77

Article n° 1 : Dégradation électrochimique de la Cyperméthrine sur l'anode SnO₂	79
Article n° 2 : Electro-oxydation de la Cyperméthrine : Etude comparative entre les électrodes de SnO₂ et le diamant dopé au bore.....	95
Article n° 3 : Oxydation électrochimique de 2-nitrobenzaldehyde sur l'anode de diamant dopé au bore.....	111
Article n° 4 : Electro-oxydation de 2-nitrobenzaldehyde: Etude comparative entre les anodes SnO₂ et le diamant dopé au bore.....	126
Article n° 5 : Détermination des Constantes cinétiques de la photo oxydation hétérogène des pesticides, par l'ozone et par les radicaux OH dans des conditions	

atmosphérique : cas de bupirimate.....	136
CHAPITRE IV : Etude cinétique de la photolyse du 2-nitrobenzaldehyde et sa réaction avec les radicaux OH.....	152
I. Etude bibliographique.....	153
II. Détermination de spectre d'absorption UV-Visible.....	154
II. 1 Conditions expérimentales et résultats.....	154
II.2 Caractéristiques générales des spectres obtenus.....	155
II. 3 Comparaison avec la littérature.....	156
II. 4 Calcul de la constante de photodissociation.....	157
III. Études de photolyse de 2-NBA.....	157
III. 1 Résultats cinétiques.....	158
III. 2 Résultats mécanistiques de photolyse.....	159
IV. Études cinétique de la réaction de 2-NBA avec les radicaux OH.....	163
IV. 1 Conditions expérimentales.....	163
IV.2 Résultats et discussions.....	164
IV.2 1. Résultats.....	164
IV.2.2 Effet de la température.....	168
V. Implications atmosphériques.....	170
VI. Conclusion	170
CONCLUSION ET PERSPETIVES.....	173
ANNEXES	

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Utilisation des ressources en eau disponibles a) Pourcentage d'eau utilisée par an par rapport aux ressources disponibles b) Répartition des utilisations d'eau à des fins agricoles, industrielles et domestiques.....	5
Figure I-2 : Gamme de concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de certaines classes de composés détectés dans différents systèmes aquatiques.....	6
Figure I-3 : Fréquence de détection de certaines familles de micropolluants organiques dans les masses d'eau aux Etats-Unis (Focazio et al. 2008).....	8
Figure II-4 : Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides	13

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma du montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse des composés organiques....	52
Figure II-2 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	54
Figure II-3 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO_2 en milieu aqueux (à 25°C , figure établie en considérant les oxydes anhydres SnO et SnO_2), (Deltombe et al., 1963)	54
Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV- visible.....	63
Figure II-5 : Chambre de simulation atmosphérique à GSMA-Reims.....	66
Figure II-6 : Schéma du système optique de l'IRTF.....	68
Figure II-7 : Schéma du réacteur.....	70
Figure II-8 : Dimensions de la nacelle de quartz.....	70

Chapitre III

Article n°1

Figure 1: Chemical structure of Cypermethrin.....	82
Figure 2: Voltammetric profiles of the SnO_2 electrode in different supporting electrolyte of cypermethrin 50 mg.L^{-1} . Auxiliary electrode: platinum; reference electrode: SCE; scan rate: 10 mV.s^{-1}	85
Figure 3: Direct electrooxidation at SnO_2 anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethrin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$, and $T=25^\circ\text{C}$).....	86
Figure 4: Evolution of concentration cypermethrin during the galvanostatic electrolyses of wastes polluted with 50 mg L^{-1} of cypermethrin pesticide under effect of NaCl concentration. Operating conditions: $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 5.4$; $i=80\text{ mA. cm}^{-2}$	87
Figure 5: Apparent kinetic constants for oxidation of 50 mg/L Cypermethrin at 80 mA. cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$ and $T=25^\circ\text{C}$	87
Figure 6: Influence of the applied current density on the trends of % COD electrolysis of Cypermethrin ($C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$) using a 1 cm^2 SnO_2 anode. $\text{pH}=5.4$ and $T=25^\circ\text{C}$	88
Figure 7: Influence of pesticide initial concentration on the normalized concentration cypermethrin during SnO_2 -anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80 mA.cm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$, and $\text{pH}=5.4$).....	90
Figure 8: Linear regression for concentration removal with time during the electrochemical oxidation of cypermethrin on the SnO_2 anode for different concentrations. $i_{\text{app}}=80\text{ mAcm}^{-2}$; $\text{pH}=4.5$ and $T=25^\circ\text{C}$	91
Figure 9: Influence of temperature on the decay of %COD during electro-oxidation of 50 mg/L cypermethrin on SnO_2 anode. Conditions: current density 80 mA cm^{-2} ; $\text{pH}=5.4$; 2% (NaCl).....	93
Figure 10: Pseudo first-order plot oxidation of cypermethrin 50 mg/L in 2% NaCl at 80 mA under different temperatures (COD at a given time, t during electrolysis).....	92

Article n°2

Figure 1: Chemical structure of Cypermethrin.....	98
Figure 2: a) Direct electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$, and $T=25^\circ\text{C}$). b) Direct electrooxidation at SnO_2 anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH} = 5.4$, and $T = 25^\circ\text{C}$).....	101
Figure 3: a) Direct electrooxidation at BDD anode: effect of applied current on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$, and $T=25^\circ\text{C}$) b) Direct electrooxidation at SnO_2 anode: effect of applied current on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH} = 5.4$, and $T = 25^\circ\text{C}$).....	103

Figure 4: a) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during BDD-anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$). b) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during SnO_2 anodic oxidation of cypermethrin (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T=25^\circ\text{C}$).....	106
Figure 5: a) Linear regression for Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized concentration during BDD-anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$). b) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during SnO_2 anodic oxidation of cypermethrin (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T=25^\circ\text{C}$).....	108
Article n°3	
Figure 1: Chemical structure of 2-Nitrobenzaldehyde.....	114
Figure 2: Direct electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10mg.L^{-1} 2-NBA solution, 80mA.cm^{-2} , $\text{pH}=6.2$, and $T=25^\circ\text{C}$).....	116
Figure 3: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 25°C , 10mg/L at 80mA.cm^{-2} , $\text{pH}=6.2$ for different concentration of NaCl.....	117
Figure 4: Influence of the applied current density on the trends of % COD electrolysis of oxamyl ($\text{COD}_0 = 1344\text{mg.L}^{-1}$) using a 1cm^2 BDD anode. 1% (NaCl) and $T=25^\circ\text{C}$	118
Figure 5: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 10mg/L in 2% NaCl at 25°C under different current inputs.....	118
Figure 6: Direct electrooxidation at BDD anode: effect of initial concentration of 2-NBA on the %COD (80mA.cm^{-2} , $\text{pH}=6.2$, and $T=25^\circ\text{C}$).....	119
Figure 7: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 25°C , 2% NaCl at 80mA.cm^{-2} , $\text{pH}=6.2$ for different concentration.....	120
Figure 8: % COD reduction for 2-NBA 10mg/L in 2% NaCl at 25°C at different temperatures.....	121
Figure 9: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 10mg/L in 2% NaCl at 80mA under different temperatures.....	121
Figure 10: Arrhenius plot of 2-NBA, 10mg/L in 2% NaCl at 80mA at various temperatures.....	122
Article n°4	
Figure 1: Chemical structure of 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA).....	129
Figure 2: Electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10mg.L^{-1} 2-NBA solution, 80mA/cm^2 and $T=25^\circ\text{C}$).....	130
Figure 3: Electrooxidation at SnO_2 anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10mg.L^{-1} 2-NBA solution, 80mA.cm^{-2} and $T=25^\circ\text{C}$).....	130
Figure 4: Electrooxidation at BDD anode: effect of applied current on the %COD (10mg.L^{-1} 2-NBA solution, $\text{pH}=6.2$, and $T = 25^\circ\text{C}$).....	132
Figure 5: Electrooxidation at SnO_2 anode: effect of applied current on the %COD (10mg.L^{-1} 2-NBA solution and $T = 25^\circ\text{C}$).....	133
Article n°5	
Figure 1: Bupirimate.....	139
Figure 2: Plots of $\ln([\text{BUP}]_{i0}/[\text{BUP}]_i)/t$ as a function of $\ln([\text{CPMPM}]_{i0}/[\text{CPMPM}]_i)/t$ (a) or $\ln([\text{Ter}]_{i0}/[\text{Ter}]_i)/t$ (b).....	144
Figure 3: Variation of normalized residual pesticide fraction as a function of time at different ozone concentrations (molecules.cm^{-3}).....	146
Figure 4: Representation of the variation of k_{obs} as a function of the gaseous ozone concentration fitted by the GSR and SLR mode.....	147
Chapitre IV	
Figure IV.1 : Spectre d'absorption UV-Visible de 2-NBA.....	158
Figure IV.2 : Comparaison de spectre d'absorption de 2-NBA obtenu dans ce travail avec ceux trouvés dans littérature.....	159
Figure IV.3 : Évolution de la quantité de 2-NBA en fonction du temps lors de sa photolyse (a) Le suivi cinétique est réalisé par GC/MS, (b) le suivi cinétique est réalisé par FTIR....	160
Figure IV.4 : Évolution temporelle de 2-NBA et des produits identifiés lors de la photolyse.....	161
Figure IV.5 : Schéma réactionnel de photolyse de 2-NBA proposé à partir des produits de dégradation observés.....	162
Figure IV.6 : Schéma réactionnel de photolyse de 2-NBA proposé pour expliquer la formation de l'acide 2-nitrosobenzoïque.....	164

Figure 7: Relative rate plots for the reaction of OH radicals with 2NBA as a function of different reference using FTIR.....	165
Figure 8: Trace of the Arrhenius relationship for the reaction of the 2NBA with the hydroxyl radicals.....	166

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Différentes façons dont les pesticides agissent sur les organismes indésirables.....	11
Tableau I-2 : Comparaison des différents procédés de dépollution.....	22
Tableau I-3: dépôt et échange caractéristiques des pesticides en phase gazeuse et particulaire.....	34
Tableau I-4 : Synthèse des constantes cinétiques en phase homogène concernant la photolyse (J_p) et la réaction avec les radicaux OH (k_{OH}) et l'ozone (k_{O_3}) de certains pesticides (données de la littérature)	37
Tableau I-5 : Constantes cinétiques de l'oxydation des pesticides par l'ozone et les radicaux OH en phase hétérogène (données de la littérature).....	41
Tableau I-6 : Propriétés physicochimiques des produits utilisés.....	42

Chapitre II

Tableau II-1 : Conditions chromatographiques de l'analyse des pesticides	60
---	----

Chapitre III

Article n°1

Table 1: Effect of the current intensity on the values of the rate constant and the %COD.....	89
Table 2: Apparent rate constants of cypermethrin removal fitted by a first order model and %COD for SnO ₂ anodes under different temperature.....	91

Article n°2

Table 1: Effect of NaCl concentration on the values of the rate constant and the % COD.....	102
Table 2: Effect of applied current concentration on the values of the rate constant and the % COD.....	104
Table 3: Apparent rate constants of cypermethrin removal fitted by a first order model for different anodes.....	107

Article n°4

Table 1: Effect of NaCl concentration on the values of the rate constant and the % COD.....	132
Table 2: Effect of applied current concentration on the values of the rate constant and the % COD.....	133

Article n°5

Table 1: Experimental conditions and rate constants of heterogeneous OH oxidation of bupirimate.....	145
Table 2: k_{obs} determined at different ozone concentrations.....	146
Table 3: Kinetic rate constants and life-times of bupirimate compared to other pesticides.....	149

Chapitre IV

Tableau IV-1: Les conditions expérimentales utilisées pour déterminer le spectre d'absorption UV-Visible de 2-NBA.....	156
Tableau IV-2: La constante de photodissociation J_p en fonction de l'angle zénithale.....	157
Tableau IV-3 : Conditions expérimentales pour les études photolyse.....	160
Tableau IV-4: Produits de la réaction de photolyse de 2-NBA et leur rendement de formation....	163
Tableau IV-5 : Conditions expérimentales utilisées dans les études cinétiques de la réaction entre le 2-NBA et les radicaux OH.....	166
Tableau IV-7 : Mesures relatives de la constante de vitesse avec différentes références.....	167
Tableau IV-8 : Résultats cinétique à différentes températures.....	168
Table IV.9: Le temps de vie troposphérique de 2NBA relativement à la photolyse et à sa réaction avec les radicaux OH.....	170

Liste des abréviations

DDB	Diamant dopée au Bore
Q	la charge (égal au courant × temps)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ /L)
ECS	Électrode au calomel saturé
k	Constante de vitesse d'oxydation
mA	milliampère
mL	millilitre
min	Minute
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
ET	L'électrode de travail
CE	Contre électrode
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
ECI	Efficacité du courant instantané
σ	Section efficace
V	Volume
t	temps
M	molarité
mg	milligramme
UV	spectrophotométrie
ppm	partie par million
2-NBA	2-Nitrobenzaldehyde
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la Masse
COSY	Composé organique semi-volatils
CSA	Chambre de Simulation Atmosphérique
PM	Photomultiplicateur
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier

Introduction

Les problématiques de la pollution de l'environnement préoccupent de plus en plus les pouvoirs publics. En effet depuis le siècle dernier, tout le monde est conscient que les trois compartiments de l'environnement sont contaminés par divers polluants. Largués dans la nature sans aucun traitement préalable, ces polluants contaminent les trois compartiments de l'environnement : Air, Eau ainsi que le sol.

Parmi les polluants visés, la matière organique (composés organiques volatils, semi volatils, non volatils, particules,...) qui perturbe l'équilibre naturelle de certains écosystèmes. La pollution de l'hydrosphère est principalement due au non traitement des eaux usées chargées des polluants. Quant à l'atmosphère, sa contamination est essentiellement liée aux polluants rejetés par la combustion industriels, l'échappement des automobiles, utilisation agricoles,... ect. L'atmosphère représente le plus grande espace dans lequel les contaminants chimiques volatils peuvent être rejetés directement (rejet industriel, échappement des véhicules...), subir des transformations chimiques et des déplacements l'espace provoquant ainsi des pollutions locale, régionale et planétaire.

Les pesticides est une catégorie de polluants organiques semi volatils. Durant les dernières décennies, les rapports scientifiques ne cessent de démontrer l'implication de leurs résidus comme perturbateurs des écosystèmes et pollueurs affectant à la fois la santé de l'Homme et celle des autres êtres vivants non cibles. Les résidus de ces contaminants se trouvent dans l'eau potable, dans la nourriture et l'atmosphère.

La contamination de l'eau potable est causée principalement par les eaux usées non traitées. De ce fait, plusieurs procédés de traitement des eaux usées ont été élaborés. Parmi ces procédés, les techniques électrochimiques utilisées pour le traitement des eaux usées, à savoir : l'électrocoagulation, l'electroflotation, et l'electrooxydation. Ces procédés ont attiré l'attention des chercheurs pour éliminer les résidus des pesticides dans l'eau et faciliter le contrôle des concentrations à des basses températures et aussi l'efficacité de la manipulation (**Bockris et Khan, 1993; Sequeira, 1994**). Parmi ces techniques électrochimiques, l'electrooxydation est connue pour son efficacité pour la minéralisation des polluants organiques. Lors de l'oxydation anodique le CO_2 est souvent le produit principal de cette oxydation. Le choix de l'électrode de travail dans une électro-oxydation dépend des produits finaux du processus, du rendement et de la consommation de l'énergie. Ainsi, une électrode idéale doit être actif pour catalyser la réaction électrochimique, avoir une longue durée de vie, avoir un haut potentiel sur la décomposition de l'eau particulièrement pour élever l'évolution

de l'oxygène sur l'anode, et un coût acceptable. Malheureusement, les électrodes traditionnelles, comme les matériaux de l'anode sp^2 de carbone, y compris les fibres de carbone, graphite et carbone vitreux, électrodes de métaux nobles et les anodes dimensionnellement stables (DSA), ne peuvent pas satisfaire toutes les exigences mentionnées ci-dessus. Parmi ces électrodes le diamant dopé au bord a été classé l'une des anodes les plus attrayantes (**Davis, 1993; Sequeira, 1994; Wilson et Kulisch, 1996; Neves et al., 2001**). Cette électrode est caractérisée par ces propriétés chimiques et électrochimiques stables. C'est un matériau le plus dur avec une forte capacité anticorrosive et une faible propriété d'adsorption. Grâce à ces propriétés, les électrodes de diamants répondent aux exigences d'un large éventail d'applications comme le traitement des eaux usées, la surveillance de l'environnement et de l'électrosynthèse des composés organiques et inorganiques (**Panizza et Cerisola, 2005**). La minéralisation électrochimique des polluants organiques toxiques ont été obtenus en utilisant l'électrode sous forme du film de diamant dopé au bord. Cette technique a été appliquée au traitement de divers polluants : les colorants ou eaux usées de textiles, composés organiques aromatiques, surfactants, de l'huile contenant des eaux usées, etc. La minéralisation de la matière organique par ces procédés (d'oxydation sur électrode du film de diamant) est gouvernée par un mécanisme d'incinération électrochimique indirecte avec électrosynthèse intermédiaire des radicaux hydroxyles durant le processus (**Foti et al., 1999**). En raison du faible potentiel de l'oxydation directe, une détection électroanalytique pour les polluants et la synthèse électrochimique spéciale peuvent être remplies en vertu de cette condition. Le premier volet de ce travail est inclus dans ce contexte, il a pour objectif la réalisation d'une étude comparative entre deux électrodes le DDB et le SnO_2 utilisées pour le traitement des solutions polluées par des composés phytosanitaires.

Quant à la contamination de l'atmosphère par les pesticides, il se fait principalement, lors de l'épandage. En outre, une quantité non négligeable des pesticides est transférée dans l'atmosphère après application par volatilisation et par ou l'érosion éolienne. L'introduction de ces composés dans l'atmosphère dépend de plusieurs facteurs : la quantité utilisée, la méthode d'application, la formulation, les conditions météorologiques, la nature des cultures et les caractéristiques du sol. Étant donné que L'atmosphère est un élément important du cycle hydrologique, alors ce dernier peut transporter les pesticides à partir de leur point d'application et les déposer, par voie humide ou par voie sèche dans des écosystèmes terrestres (sol) et aquatiques loin de leur point d'utilisation. Donc la présence de ces composés dans l'atmosphère pollue plus au moins la qualité de tous les compartiments de

l'environnement. L'intensité de cette pollution dépend de plusieurs facteurs, la nature des contaminants, leurs propriétés physicochimiques, leur persistance, la nature des composés issus de leur dégradation atmosphérique. Dans ce contexte, nous avons choisi de mener une étude visant à améliorer la compréhension de la réactivité atmosphérique de quelques pesticides en particulier en termes de persistance. Les composés ciblés sont le bupirimate et le 2-nitrobenzaldéhyde.

Ce mémoire de thèse est organisé de la manière suivante :

- Une synthèse bibliographique, dans le chapitre I, pour présenter le contexte et l'intérêt de cette étude.
- Les protocoles analytiques, les dispositifs expérimentaux, et les méthodes de traitement des données sont décrites dans le chapitre II « Matériels et méthodes ».
- Le troisième chapitre, est présenté sous forme de cinq articles. Il est consacré à la présentation des résultats. Le premier et le deuxième article présentent l'optimisation des paramètres électrochimiques pour minéraliser le cyperméthrine et le 2-nitrobenzaldéhyde en utilisant les deux électrodes SnO_2 et DDB. Le troisième et le quatrième article présente une étude comparative de la dégradation de Cyperméthrine et le 2-nitrobenzaldéhyde entre les électrodes SnO_2 et DDB. Le cinquième article consiste à l'étude de la détermination des constantes de vitesse de Bupirimate en phase hétérogène par l'ozone et les radicaux OH.
- Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la réactivité, dans des conditions atmosphériques, de 2-nitrobenzaldéhyde vis à vis la photolyse et les radicaux OH en phase homogène.
- Ce mémoire se termine par une conclusion qui met en exergue les principaux résultats obtenu dans ce travail de thèse.

***CHAPITRE I : REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
DEGRADATION DES COMPOSES
ORGANIQUEES SEMI VOLATILS***

I. Contamination des systèmes aquatiques

L'eau est une ressource importante et vitale pour la vie sur terre. L'Institut de Management de l'eau distingue deux catégories d'eau présentes sur terre : l'eau douce, comprenant l'eau verte et l'eau salée (**International Water Management Institute 2007**). La distinction entre eau bleue et eau verte a été proposée par **Falkenberg 1995**. L'eau bleue est celui qui s'écoule (eau de rivières, lacs, nappes souterraines) et l'eau verte est contenue dans les sols qui est disponible pour les plantes. L'irrigation et le drainage des sols permettent un échange entre ces deux types d'eau (bleue et verte). La principale source d'eau est la pluie (110 000 km³/an) approvisionnant le milieu, dont 39% (43 500km³/an) alimentent les sources bleues. À l'heure actuelle 9% des ressources d'eaux bleues sont utilisées chaque année dans le monde à des fins agricoles, industrielles et domestiques (**World Water Assessment Programme, 2009**).

Sur la l'ensemble des continents, la part d'eau utilisée ne dépasse même pas 20% des ressources en eau disponibles à l'exception de l'Afrique qui utilisent quasiment la totalité de la quantité d'eau disponible sur son territoire (Figure I-1). L'activité agricole est celle nécessitant le plus grand volume afin d'irriguer les champs. Cette part représente en moyenne 70% des ressources en eau renouvelables exploitées (Figure I-1-b). L'Amérique du Nord et l'Europe ont des activités industrielles nécessitant une consommation d'eau supérieure à celle des autres pays du monde.

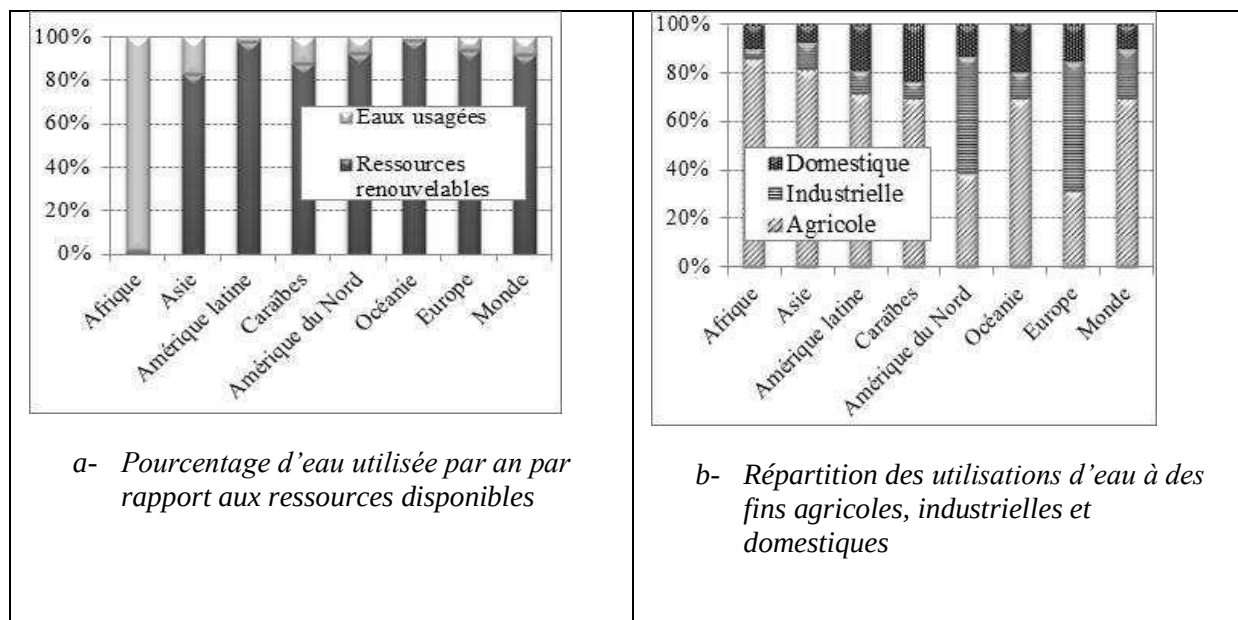


Figure I-1 : Utilisation des ressources en eau disponibles. .

I.1. Présence des polluants dans le milieu aquatique

I.1.1 Bilan de la contamination dans les systèmes aquatiques

L'eau renouvelable utilisée est rejetée dans le milieu naturel mais dans la majorité des cas du fait de son utilisation, elle est polluée. L'apparition d'effets toxiques sur certains organismes a poussé la communauté scientifique à se préoccuper de la pollution des systèmes aquatiques (Schwarzenbach et al., 2010). En effet, des milliers de substances naturelles ou synthétiques sont présentes dans le milieu aquatique à des concentrations allant du ng.L^{-1} au mg.L^{-1} (Schwarzenbach et al., 2010). Ces composés, appelés micropolluants, ont des propriétés physico-chimiques diverses et variées et sont présents dans des gammes de concentrations différentes (Figure I-2).

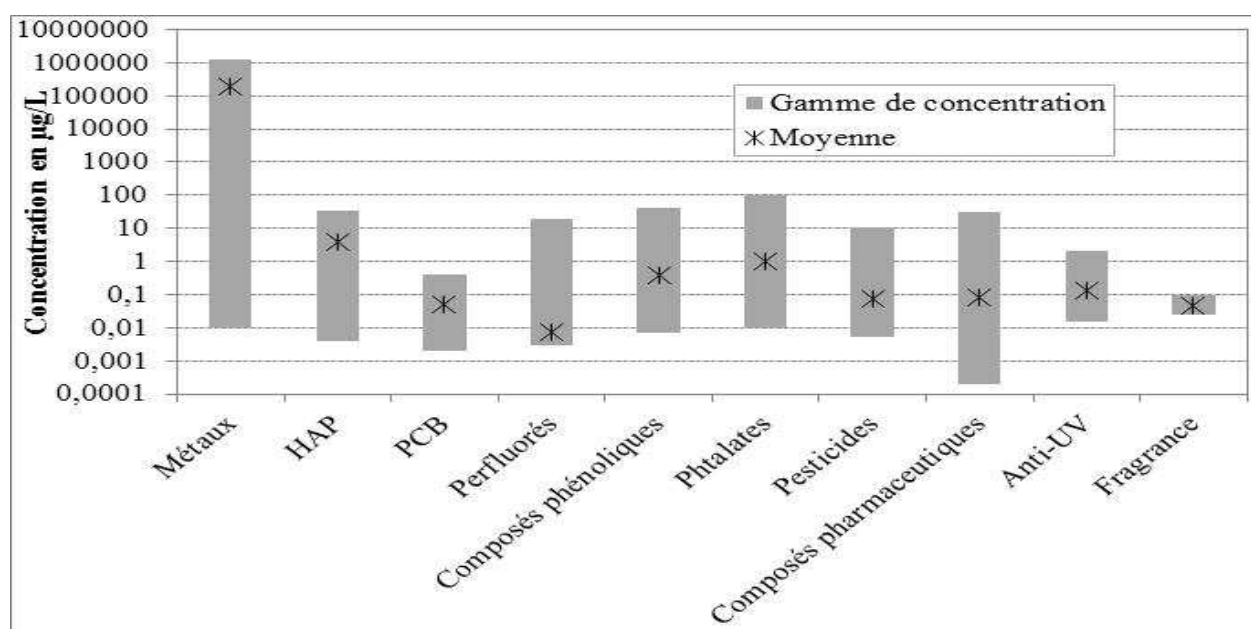


Figure I-2 : Gamme de concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de certaines classes de composés détectés dans différents systèmes aquatiques.

Les micropolluants inorganiques sont les composés retrouvés en plus grande quantité dans les milieux aquatiques à des concentrations comprises entre quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ et plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Ces composés ne sont pas soumis à la dégradation comme le sont les micropolluants organiques sauf avec des souches bactériennes très spécifiques. En effet, leurs transport, devenir et biodisponibilité sont majoritairement déterminés par des réactions d'oxydo-réduction, de complexation, d'adsorption, et de précipitation/dissolution (Schwarzenbach et al., 2010). Les micropolluants organiques sont quant à eux présents à des concentrations plus faibles (de quelques ng.L^{-1} à la dizaine de $\mu\text{g.L}^{-1}$) et sont très nombreux. Les classes des micropolluants les plus documentées sont les Hydrocarbures Aromatiques

Polycycliques (HAP), les PolyChloroBiphényles (PCB), les composés perfluorés, phénoliques, les phtalates, les pesticides et les composés pharmaceutiques (Figure I-2). Les premiers micropolluants organiques mis en évidence dans les systèmes aquatiques sont les Polluants Organiques Persistants (POPs). Sous ce terme sont compris les HAP, les composés chlorés (DDT, PCB, dioxines, etc.), les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE), ou encore les composés perfluorés. Les POPs sont connus pour leur persistance dans l'environnement, leur transport sur de longues distances, leur capacité de bioaccumulation de par leurs propriétés lipophiles et leur toxicité sur les organismes aquatiques (**Schwarzenbach et al., 2010**). Ces composés sont produits en grande quantité soit de façon intentionnelle pour une application bien particulière comme, par exemple, lors des processus de combustion (**Schwarzenbach et al., 2010**). La majorité de ces composés sont soumis à la réglementation au niveau international avec la convention de Stockholm. En parallèle de ces micropolluants d'autres composés comme les composés pharmaceutiques, les hormones, les pesticides hydrophiles ont été détectés plus récemment grâce aux progrès analytiques de ces dernières années. Effectivement ces composés sont retrouvés dans les systèmes aquatiques à des concentrations faibles, sont moins persistants que les POPs, ne sont pas sujets à des phénomènes de long transport mais sont présents de façon avérée, quasi généralisée de par leur émission continue dans les systèmes aquatiques. Ils sont donc préoccupants du fait de cette ubiquité mais aussi du fait de la formation de produits de dégradation (**Schwarzenbach et al. 2006**).

I.2. Sources de contamination

Il est important d'identifier les principales sources de contamination et les voies prédominantes d'introduction des micropolluants dans l'environnement tant de manière qualitative que quantitative. Ces sources sont nombreuses et les apports en composés vers les systèmes aquatiques sont dépendant des propriétés physico-chimiques de chacun. Les micropolluants sont introduits dans les systèmes aquatiques via plusieurs sources : dépôts atmosphériques, lessivage des sols, lixiviation et rejets industriels, agricoles et domestiques. Certains composés comme les HAP peuvent être présents dans l'atmosphère. En effet, les HAP sont majoritairement introduits dans l'environnement par combustion et atteignent le milieu aquatique en partie par dépôts atmosphériques (**Wu et al., 2011**). D'autres composés comme les POPs, les pesticides ou encore les composés pharmaceutiques peuvent atteindre les systèmes aquatiques par lessivage des sols par temps de pluie ou encore par lixiviation (**Doong et al., 2010; Pal et al., 2010; Rasmussen et al., 2011; Wu et al., 2011; Vulliet et al., 2011b**). Cependant, ces sources restent minoritaires comparées aux rejets industriels et

domestiques pour des composés comme les composés pharmaceutiques ou les alkylphénols (Schwarzenbach et al., 2010). En effet, il est mis en évidence que certains composés ou famille de composés sont préférentiellement retrouvés dans les masses d'eau contaminées par des effluents d'origines domestiques industrielles ou / et agricoles (Kolpin et al., 2002; Focazio et al., 2008). Il apparaît que les stéroïdes, les médicaments ne nécessitant pas de prescription médicale, les fragrances, les antibiotiques et les pesticides sont plus fréquemment détectés dans les eaux de surface (Figure I-3). Ces résultats mettent aussi en évidence une empreinte industrielle avec la présence de retardateurs de flamme, de plastifiants, de détergents et de teintures, de résines et de fuels et une empreinte domestique avec la présence de détergents, de désinfectants, de médicaments en vente libre et d'antibiotiques.

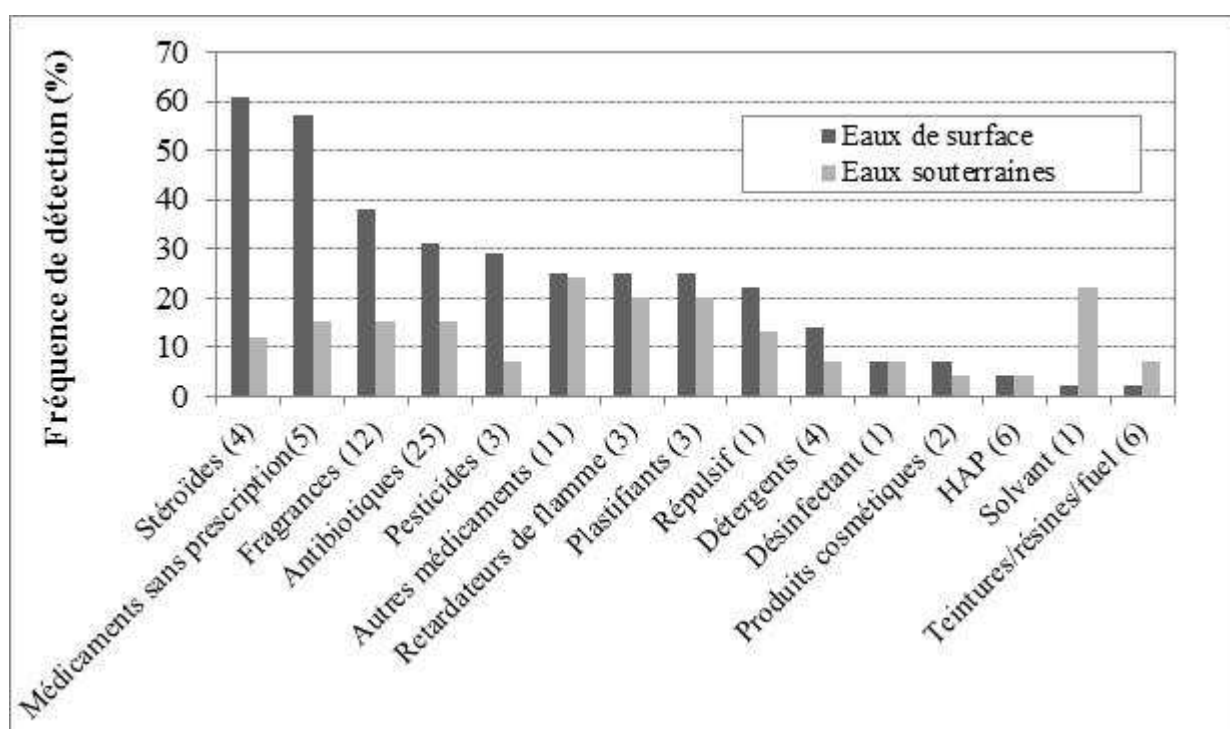


Figure I-3: Fréquence de détection de certaines familles de micropolluants organiques dans les masses d'eau aux Etats-Unis (Focazio et al. 2008).

II. Composés Étudiés

Les composés étudiés de ce travail appartiennent à la catégorie des composés organiques semi volatils. L'expression « composé organique semi-volatil » sert à désigner une gamme de composés membres de plusieurs familles telles que les composés aliphatiques halogènes (hexachlorobutadiène, etc.), les composés aromatiques monocycliques (chlorobenzène, etc.) et certains composés aromatiques polycycliques (naphtalène, etc.), sont des molécules

chimiques peu volatiles à température ambiante. Cependant en présence d'une source de chaleur, elles deviennent gazeuses. Ainsi, les composés organiques semi-volatils, peuvent se retrouver à la fois sur les particules solide de poussière et dans l'air ambiant. Les principales sources de rejet de ces composés sont surtout associées à des sources anthropiques. Ces composés ont de nombreuses applications industrielles (agents de nettoyage à sec, fabrication de plastiques, textiles, agents de dégraissage, propulsifs, réfrigérants, etc.), agricoles (fumigeant, nématicides, etc.) et domestiques (emballage des aliments, arômes artificiels, etc.). Peu de données sont disponibles sur la biodégradation, la photolyse, l'hydrolyse et l'oxydation de ces composés. Ainsi, les travaux de thèse se sont focalisés sur deux classes de composés : les pesticides (insecticide, herbicide), les composés organiques nitro-aromatiques à savoir le 2-nitrobenzaldehyde.

II.1. Pesticides

II.1.1. Définition et classification des pesticides

II.1.1.a. Historique

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant J.C. avec le soufre. En Orient, dès le XVI^{ème} siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIX^{ème} siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventices. L'utilisation des produits phytosanitaires connaît un réel essor à partir des années 40, période à laquelle les premiers pesticides de synthèse (lindane, DDT, aldrine, ...) apparaissent sur le marché. Les résultats, très positifs quant aux rendements agricoles, ont été immédiats, cependant les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre dès les années 60 (**Carson et al., 2002**). Dans les années 70 et 80, la mise sur le marché des molécules moins stables que les organochlorés n'a pas permis la diminution des contaminations. Au contraire, la consommation croissante des produits phytosanitaires en agriculture mais aussi dans d'autres secteurs d'activité a généré non seulement des contaminations des eaux de surface et souterraine mais également des brouillards et des eaux de pluie. En effet, dans les années 90, de nombreuses études scientifiques (**Binten et al., 1996, Gotfelty et al. 1990, Salghi et al., 2011**) ont relaté la présence des produits phytosanitaires dans les brouillards.

II.1.1.b. Définition

Les pesticides sont définis comme étant des substances destinées à lutter contre les parasites des cultures au sens large, c'est-à-dire contre des organismes «indésirables». Ils regroupent des composés organiques et inorganiques à action plus ou moins spécifique, tels que les herbicides, les fongicides et les insecticides, qui sont les trois plus importantes familles des produits utilisés. L'usage des substances de synthèse telles que les pesticides posent cependant des problèmes en matière de santé publique et de dommages sur les écosystèmes naturels. Aucun pesticide introduit dans l'environnement ne peut être à priori considéré comme étant inoffensif. Les préoccupations concernant les effets des pesticides ne sont apparues que récemment, avec l'augmentation du nombre de molécules synthétisées et l'extension de leur action à de très nombreux organismes.

II.1.1.c. Classification

Devant le nombre considérable de pesticides plus de 800 matières actives différentes dans près de 7000 formulations commerciales, les fabricants et utilisateurs les classent suivant la nature de l'espèce nuisible contre laquelle ils sont destinés. Les trois principales classes sont :

- Les insecticides sont destinés à détruire les insectes nuisibles; ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement.
- Les fongicides sont les produits phytosanitaires dont la propriété est de contrôler, repousser ou détruire les champignons, susceptibles de se développer sur les cultures. Les fongicides aident à lutter contre les maladies cryptogamiques comme le mildiou, l'oïdium, les moisissures.
- Les herbicides sont les substances actives dont la propriété est de tuer les végétaux. On distingue les désherbants sélectifs, les débroussaillants et désherbants totaux, les défanants qui détruisent la partie aérienne des végétaux. Ils sont par exemple utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave et les antigerms, qui empêchent le démarrage de la végétation de certains végétaux destinés à l'alimentation.

II.1.1.d. Type d'activité

Les herbicides, les fongicides et les insecticides peuvent être désignés selon leur façon d'agir sur les organismes indésirables, ces façons d'agir sont regroupées sur le tableau I-1 (Soulie, 2012).

Tableau I-1 : Différentes façons dont les pesticides agissent sur les organismes indésirables.

Herbicide	
De contact	<i>Agissent sur les parties de la plante avec laquelle il entre en contact.</i>
Systémique	<i>Absorbé par la plante, se déplace à l'intérieur de celle-ci.</i>
Sélectif	<i>Ne contrôle que certaines plantes parmi celles qui sont traitées.</i>
Non sélectif	<i>Contrôle toutes les plantes traitées.</i>
Résiduaire	<i>Se dégrade lentement et contrôle les plantes pour une longue période.</i>
Non résiduaire	<i>Rapidement inactive après son application et ne contrôlent les plantes que sur une courte période.</i>
Fongicide	
Préventif	<i>Protège la plante en empêchant que la maladie se développe.</i>
Curatif	<i>Réprime une maladie qui est déjà développée.</i>
Insecticide	
De contact	<i>Agissent lorsque l'insecte entre en contact avec le produit.</i>
D'inhalation	<i>Agissent lorsque l'insecte respire le produit.</i>
D'ingestion	<i>Agissent lorsque l'insecte se nourrit du produit.</i>

II.1.1.e. Efficacité des pesticides

Les formulations commerciales de pesticides se composent de deux éléments, la matière active, souvent hautement toxique et les adjuvants qui lui servent de support. En raison de

cette toxicité élevée, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable très soigneusement étudié. L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible est largement fonction de sa persistance dans le milieu et donc des processus de dégradation ainsi que de la vitesse de dégradation. Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés, en particulier la plupart des insecticides organochlorés, présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés tout au long de la chaîne alimentaire. La vie animale tout entière se trouve ainsi menacée, même l'homme, qui se trouve à la tête de la chaîne alimentaire peut-être touché. Ainsi, tout traitement phytosanitaire doit respecter deux impératifs parfaitement contradictoires (**Piart et al., 1978**) :

- D'une part, une persistance optimale de l'action du pesticide utilisé est nécessaire pour obtenir un contrôle efficace et durable de l'organisme nuisible visé;
- Il est d'autre part, tout aussi indispensable, pour éviter les risques de bioaccumulation évoqués ci- haut, que ce produit perde rapidement la plus grande partie de sa toxicité.

II.1.1.f. Dégradation des pesticides

La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être (**Piart et al., 1980**) :

- Mécaniques (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, codistillation avec l'eau, phénomènes d'adsorption...);
- Chimiques (hydrolyse, oxydation, réduction, décarboxylation, isomérisation, photodégradation...);
- Biologiques (action des microorganismes dans le sol et réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endotherapiques...).

II.1.1.g. Contamination de l'environnement par les pesticides

La présence des pesticides a été généralement observée en milieu aqueux, notamment dans l'eau des rivières (**Irace-Guigand et al., 2004; Zhang et al., 2004**), dans les eaux usées (**Katsoyiannis et Samara, 2004**), dans les eaux souterraines (**Worrall et Kolpin, 2004**) et dans les eaux de pluie (**Haraguchi et al., 1995**). Par ailleurs ils sont aussi observés dans l'air selon **Coupe et al. (2000)**, sur les particules de l'atmosphère (**Scheyer et al., 2005a**) et dans les aliments (**Strandberg et Hites, 2001; Rastrelli et al., 2002**).

Les mécanismes de leur dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de «spray», une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruissèle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines (Figure I-4).

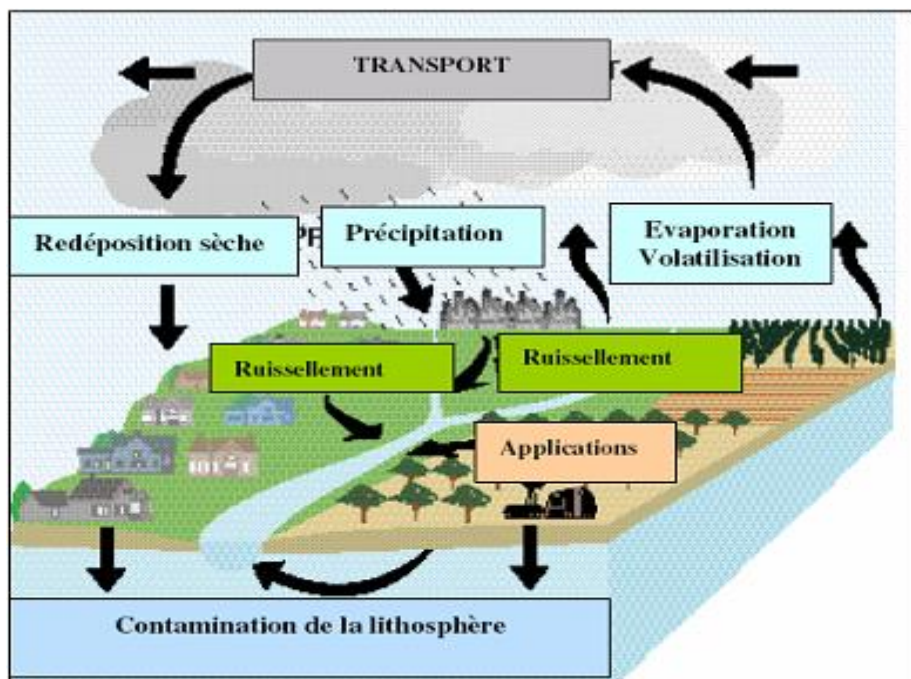


Figure I-4 : Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides.

Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physicochimiques ou climatiques :

- La dérive par le vent lors de l'application. Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application;
- La volatilisation après le traitement. C'est une des causes principales de fuite des pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux;
- L'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés.

Avant de retomber sur le sol, les pesticides peuvent être en partie décomposés dans l'air par des réactions de photolyse sous l'action des rayons ultraviolets ou par des réactions d'oxydation initiées par différents oxydants tels que les radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$ ou l'ozone O_3 . Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables (**Roche, Crepepp, 1998**). Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par redéposition sèche, soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations (**Bintein et al., 1996**).

II.1.1.h. Impacts environnementaux des pesticides

Les pesticides utilisés pour l'agriculture présentent un impact négatif sur l'environnement. Cette pollution environnementale est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi des techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées. Tous les compartiments environnementaux sont concernés :

- (i) dégradation de la qualité des sols agricoles. En effet, une certaine proportion du produit atteint toujours le sol où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes. Les effets toxiques sur la microflore du sol sont considérables et destructeurs car celle-ci est essentielle au maintien de la fertilité du sol.
- (ii) la pollution atmosphérique et dégradation de la qualité de l'air. La présence de ces composés dans ce compartiment et leur dégradation peut engendrer d'autres métabolites plus polluants.
- (iii) contamination des nappes souterraines.

Ces composés ont des effets nocifs sur l'homme également sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérogènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens (**Meyer et al., 2003, Viel et al., 1998**). Cependant, la toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation.

II.1.2. Aspects réglementaires des pesticides

L'objectif de la législation sur les pesticides est de protéger la santé publique et des écosystèmes. Les produits sont ainsi soumis à différentes réglementations intervenant à toutes les étapes du cycle de vie du pesticide à savoir:

- Autorisation de mise sur le marché des matières actives au contrôle des résidus.
- Suivi du transport et de l'étiquetage des produits.

Parallèlement, la réglementation des pesticides s'effectue à différents niveaux tel qu'international, européen et national.

II.1.2.a. Niveau international

La législation internationale se préoccupe des produits chimiques toxiques incluant les pesticides qui sont devenus préoccupants du point de vue sanitaire et environnemental. Ces composés sont connus sous le nom des Polluants Organiques Persistants (POPs) (Protocole d'Aarhus, 1979). Ces polluants sont définis à partir de leur :

- Toxicité élevée,
- Persistance dans l'environnement,
- Bioaccumulation,
- Transport sur de longues distances pouvant entraîner un dépôt éloigné des lieux d'émission,

La gestion des risques liés à ces polluants est régit au niveau international par :

- **La Convention de Stockholm**, signée en mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004, dresse une liste de 12 Polluants Organiques Persistants dont neuf pesticides : Aldrine, Chlordane, DDT, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Mirex, Toxaphène et Hexachlorobenzène. En 2005, deux insecticides (Chlordécone et Lindane) ont été ajoutés à la liste des pesticides de la convention (**PNUE, 2005a et 2005b**).

- **Le Protocole d'Aarhus**, signé en juin 1998 et entré en vigueur le 23 octobre 2003, est relatif aux Pollutions Transfrontalières Longue Distance. Les polluants visés par ce protocole sont les pesticides de la **Convention de Stockholm**, ainsi que les molécules de deux insecticides (Chlordécone et Lindane). L'inscription de l'insecticide Dicofol est en cours d'étude dans le protocole.

A noter que la réglementation européenne a interdit l'utilisation de tous les pesticides cités précédemment (**Règlement européen n°850/2004 du 29 avril 2004**).

II.2.2. b Niveau européen

Au niveau européen, les produits phytosanitaires sont régis par la Directive CEE n°91/414 du Conseil du 15 juillet 1991 relative à leur mise sur le marché, et la Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 relative à leur mise sur le marché. Les mises en œuvre de ces directives sont similaires. Les deux directives présentent un programme de révision ou d'homologation de toutes les matières actives au sein de l'Union Européenne. Les dossiers d'examen se basent sur plusieurs études (propriétés physico-chimiques, toxicité, écotoxicité...) dont l'évaluation du devenir des substances dans l'environnement. Ces évaluations comprennent des études de la dégradation de ces composés dans l'eau, le sol et l'atmosphère et de leurs produits de dégradation, ainsi que leur potentiel de

migration et de diffusion vers tous les compartiments environnementaux. L'examen du dossier final permet ou non l'homologation d'une substance active ciblée. Etant donné que le programme de réévaluation des produits phytopharmaceutiques est arrivé à son terme (**Clôture officielle en décembre 2008**), il est possible d'en dresser un premier bilan. Ce processus a conduit au retrait du marché de 691 substances actives sur 963 molécules recensées (derniers chiffres disponibles du 18 décembre 2008). Toutefois, afin de rationaliser et de simplifier l'homologation des pesticides, le Conseil de l'Union Européenne a récemment accepté une proposition commune en vue de l'adoption d'un nouveau règlement sur la mise sur le marché des pesticides (**Proposition de règlement européen COM/2006/0388**) qui remplacera la **Directive CEE n°91/414**.

II.2.2.c. Contraintes et législation des pesticides au Maroc

Le Maroc ne dispose pas d'une réglementation nationale qui permet de connaître les limites maximales des résidus des pesticides (LMR) autorisés dans les produits végétaux destinés à la consommation après traitement par des produits phytosanitaires même si les dossiers d'homologations contiennent, en principe, l'ensemble des données relatives à cet effet. Cet aspect est plus préoccupant pour les produits végétaux destinés au consommateur à l'intérieur du pays (**Rapport d'une mission d'OAV 2006**). Par contre, les produits destinés à l'export sont soumis aux impératifs des réglementations des pays importateurs, en particulier les pays de l'UE. Ils ne sont acceptés sur ces marchés que s'ils répondent parfaitement aux exigences en matière de LMR (**E. Zine, 2007**).

- Consommation des pesticides au Maroc

En dehors de l'aspect réglementation, le secteur des pesticides au Maroc demeure l'un des secteurs les moins maîtrisés sur le plan de l'information statistique précise et régulière. Cette situation est due en grande partie à l'absence d'une organisation professionnelle regroupant toutes les sociétés intervenant dans l'importation, la formulation et la distribution des produits phytosanitaires. Selon l'Association Marocaine des Négociants Importateurs et Formulateurs de Produits Phytosanitaires (**AMIPHY**), plus de 600 produits sont importés et commercialisés actuellement au Maroc, mais cela ne représente en chiffres que 0,017% de l'utilisation mondiale. La même source signale que les pays en voie de développement consomment moins de 20% des pesticides alors qu'ils comptent 50% de la population mondiale et 46% des terres cultivées. L'agriculture pratiquée dans la région de Souss Massa nécessite une utilisation des produits phytosanitaires par unité de surface plus élevée que dans les autres

régions Marocaine. Selon le Secrétariat d'Etat Chargé de l'Environnement du Maroc, les pesticides importés, prêts à l'emploi représentent 87% du marché phytosanitaire. Ce volume peut atteindre des valeurs nettement supérieures en cas d'invasion acridienne. Les pesticides produits localement ne représentent que 13% du volume global annuel. Sur le marché marocain, les insecticides représentent 38% des ventes, suivis des fongicides et des herbicides avec respectivement 32% et 27% (**Rapport sur l'Etat de l'Environnement du Maroc, 2001**). D'une manière générale, le volume des ventes des pesticides au Maroc reste très limité dans le marché qui stagne depuis une dizaine d'années à cause du manque des moyens financiers pour les agriculteurs et des conditions climatiques aléatoires qui rendent les prévisions d'approvisionnement très difficiles.

- Homologation des pesticides au Maroc

Au Maroc, avant tout dédouanement et à chaque importation, les pesticides subissent un contrôle par l'Office Nationale de la Sécurité Alimentaire (ONSA) du Maroc. Pour les produits nouveaux, l'importateur national réalise des essais d'efficacité, de phytotoxicité sur différentes cultures et parasites afin de les adapter aux conditions locales. Ensuite, un dossier regroupant toutes les données exigées par la réglementation en vigueur, doit être présenté à l'administration de tutelle pour étude. La première procédure pré-commerciale au Maroc est donc l'homologation. Elle a pour but d'évaluer par les services concernés, les propriétés, les performances, les dangers et les utilisations envisagées d'un produit afin de s'assurer qu'elle n'entraîne pas de risque pour la santé et l'environnement. L'homologation est donc une garantie officielle de l'état qui n'est accordée que pour une spécialité donnée contre les parasites déterminés selon une dose et un mode d'emploi bien définis. On peut signaler que quoique les pesticides utilisés soient tous homologués, leur impact à long terme sur la santé humaine et l'environnement est toujours préoccupant. Puisque les données toxicologiques disponibles proviennent d'études dont le cadre méthodologique ne respecte plus les critères scientifiques retenus aujourd'hui, il importe donc de revoir l'homologation de plusieurs pesticides et de refaire une analyse étoffée des données scientifiques sur ces produits à la lumière des normes modernes. La protection de l'environnement et de la santé humaine a également été prise en considération par le Dahir n°1-97-01 du 21 janvier 1997 (**bulletin officiel, Mai 1997**). La loi n°42/95 relative au contrôle et à l'organisation du commerce des produits pesticides à usage agricole porte en particulier sur l'interdiction formelle de stocker ou d'entreposer ces produits dans des locaux servants au stockage, à la manipulation ou le commerce des produits alimentaires. Ce texte moderne a aussi préservé l'intérêt de

l'agriculture, car il n'est possible d'être servi en pesticides que par des distributeurs qualifiés. Néanmoins, la mise en œuvre de cette loi paraît, de prime abord, difficile à concrétiser principalement en raison de l'analphabétisme ou du manque de savoir technique d'un grand nombre d'utilisateurs ainsi que de la faiblesse d'encadrement technique de l'agriculture Marocaine.

II.1.3. Dégradation des pesticides

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. 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 physicochimiques et biologiques.

II.1.3.a. 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 de fortes concentrations des polluants, de leur toxicité ou de leur 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), photo catalytique (TiO₂/UV) et oxydation chimique (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺) (Andreozzi et al., 1999, Chiron et al., 2000). La dégradation microbiologique est une décomposition par des microorganismes. Différents microbes peuvent dégrader différents pesticides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée (Voos et al., 1997, Mc Call et al., 1983). Les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent la chaleur, l'humidité et la grande teneur en matière organique.

II.1.3.b. Procédés d'oxydation avancés

Durant ces deux dernières décennies, des 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) qui 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 (**Wan et al., 1994**) : chimique, photochimique, électrochimique.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) Les procédés d'oxydation homogène: Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- (2) La photolyse homogène UV: ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $HO\bullet$.
- (3) La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) La radiolyse: Des espèces $HO\bullet$, $H\bullet$, e^-_{aqueux} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

II.1.3.c. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique. On distingue deux groupes:

✚ Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissouts existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électrofloculation et l'Electro- Fenton. Ces procédés sont peu utilisés actuellement pour la dégradation des pesticides.

✚ Les procédés électrochimiques d'oxydation directe pour lesquels une réaction de transfert d'électron du polluant (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.

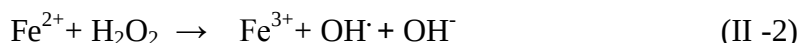
i. Oxydation indirecte

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électrooxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électrogénération de H_2O_2 ont été développées (**Brillas et al., 1997**). Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en solution par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur des cathodes telles que le

graphite, le carbone vitreux réticulé, la nappe de mercure ou la cathode à diffusion d'oxygène, selon la réaction :



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H_2O_2 est nettement amélioré en ajoutant les ions Fe^{2+} dans la solution à traiter, parce que le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ conduit à la formation des $\text{HO}^\bullet$ suivant la réaction classique de Fenton :



L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agents déstabilisants qui provoquent la neutralisation de charge pour la réduction des polluants. Une anode sacrificielle en Fer ou en Al fournit en continu au milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} . Fe^{2+} réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré pour donner une solution concentrée en Fe^{3+} par la réaction de Fenton. L'excès d'ions Fe^{3+} précipite sous forme d'oxyde de Fe(III) hydraté $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les taux de contamination sont réduits par oxydation avec les radicaux $\text{HO}^\bullet$ et coagulation concomitante avec le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cette technique a été utilisée dans le cas du 4-chlorophenol et de l'aniline par une équipe espagnole (**Brillas et al., 2003**). L'électrocoagulation effectuée avec une anode de Fer et une cathode de carbone ne permet pas la dégradation de substances organiques solubles lorsque la concentration en H_2O_2 est trop faible. Cette technique qui permet de diminuer la charge organique des effluents génère une grande quantité de boue résiduaire après coagulation des polluants organiques sur les précipités de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ et nécessitera un retraitement postérieur.

ii. Oxydation directe

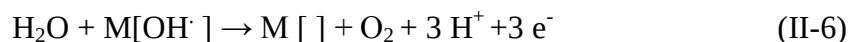
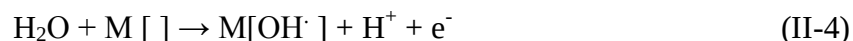
Un nombre important des travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique directe des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau.

L'oxydation anodique (**Comninellis et al., 1995, Bonfatti et al., 2000**) est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO_2 , eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé ($\text{HO}^\bullet$) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène selon la réaction :



L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (Eq. II-4) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Eq. II-5 ou II-6). La matière organique oxydée RO obtenue

peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement fournis au milieu (Scott et al. 1994).



La plupart de solutions aromatiques sont lentement dépolluée utilisant des anodes comme le Pt (Rodgers et al., 1999), PbO₂ (Feng et al. 1995), PbO₂ dopé (Polcaro et al., 1999), SnO₂ dopé (Malpass et al., 2006), et IrO₂ (Rajeshwar et al., 1997). D'autres travaux ont fait appel à une nouvelle série d'électrodes plus efficaces pour la dépollution des eaux usées. C'est le cas de certaines publications (Bellagamba et al., 2002 ; Comninellis et al., 1995 ; Errami, et al., 2012 ; Errami, ID El Mouden, et al., 2012; Errami, et al., 2013) qui ont travaillé sur l'électrodégradation du 4-chlorophénol, les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formiques et oxaliques, ainsi que des produits phytosanitaire. Ces auteurs ont montré que ces composés sont rapidement et complètement minéralisés en utilisant une anode constituée de couches minces de diamant dopé au bore (DDB). Ils ont interprété ce phénomène par le fait que le diamant dopé au bore possède une fenêtre électrochimique bien plus importante que les oxydes métalliques. A titre d'exemple, la surtension de dégagement d'oxygène est plus élevée sur SnO₂. De plus, la surtension du dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode (Weiss.E, 2006); par exemple, la force d'adsorption des radicaux OH sur l'électrode de diamant dopée au bore est plus faible que sur l'électrode de platine (Marselli et al., 2003).

II.1.3.d. Incinération

L'incinération est un procédé très efficace, mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

II.1.3.e. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le tableau I-2 présente les principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I-2 : Comparaison des différents procédés de dépollution.

Procédés	Biologique	Physicochimique	Incinération
Avantages	-faible coût de traitement. -Approprié pour les polluants particuliers.	-Utilisation simple et rapide. -Réduction significative de la DCO.	-Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
Inconvénients	-Génération de grandes quantités de boue. -Besoins énergétiques importants. -Non efficace contre les polluants toxiques et/ou récalcitrants. -Nécessite des grands réservoirs d'aération.	-Formation de boues. -Pré et post traitements nécessaires. -Ajout de produits chimiques nécessaire. -Produits d'oxydation inconnus.	-Coût de traitement très élevé. -Production de dioxines. - Problèmes de stockage, transport et délai d'attente.

II.2. Composés organique aromatiques cas de 2-nitrobenzaldehyde

Le 2-nitrobenzaldehyde (2-NBA), *orthonitrobenzaldehyde* ou *o-nitrobenzaldehyde* est un composé organique aromatique. C'est un dérivé du benzène, substitué par un groupe nitro et un groupe aldéhyde en position ortho, donc l'isomère *ortho* du nitrobenzaldehyde. C'est est un composé utilisé dans diverses applications industrielles, comme la synthèse d'indigo, ce dernier est utilisé dans l'industrie de tannerie.

Le comportement des composés organiques semi-volatils cas des pesticides, composés nitroaromatiques dans l'atmosphère a été examiné en détail dans ce premier chapitre. Tout d'abord, il a été constaté selon plusieurs recherches scientifiques qu'ils sont présents entre les trois phases gazeuse, liquide et particulaire dans l'atmosphère avec différentes distributions selon les espèces. Par la suite, on expliquera les sources des pesticides dans l'atmosphère c'est à dire comment ils entrent dans l'atmosphère, comment ils sont transportés à des petites ou grande distance et dans quelle phase ils sont majoritairement présents. Ainsi que les différents processus qui mènent à leur élimination. Dans la seconde partie de ce chapitre on a présenté en détail les composés étudiés lors de ce travail de thèse.

III. Pesticides dans l'atmosphère

Avant d'aborder, la problématique des pesticides dans l'atmosphère, il est important de décrire dans un premier temps les bases de la réactivité photochimique de l'atmosphère et les principaux oxydants.

III.1. Réactivité photochimique de l'atmosphère

L'atmosphère est un milieu réactionnel oxydant. La transformation photochimique d'une substance, dans l'atmosphère, se produit par photolyse et par la réaction avec les oxydants atmosphériques à savoir le radical hydroxyle OH, nitrates NO₃ et l'ozone (**Atkinson 1999; Van Pul, 1998**). Ces réactions d'oxydation jouent un rôle important dans le contrôle de la durée de vie des espèces, en influençant leurs concentrations atmosphériques. Globalement, la photolyse par irradiation directe de la lumière du soleil et la réaction avec les radicaux OH sont les principales voies de dégradation des pesticides dans l'atmosphère (**de Leeuw, 1993**). Avant d'aborder la description des principaux travaux concernant la réactivité atmosphérique des pesticides, ci-dessous, une brève description des principaux agents oxydants de l'atmosphère.

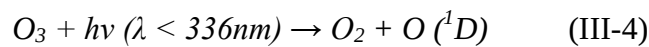
III.1.1 La photolyse

Les processus de photolyse, sont des réactions qui peuvent conduire, sous certaines conditions, à une décomposition photochimique. Ils sont importants seulement pour les composés qui absorbent la lumière au-dessus de 290 nm (**Palm et al., 1998**). L'efficacité des processus de photolyse directe des pesticides est fonction de plusieurs facteurs : la section

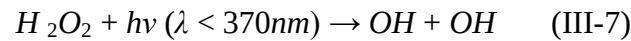
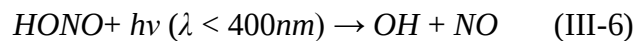
efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$, le rendement quantique $\phi(\lambda)$, le flux actinique $I(\lambda)$ et la nature de l'aérosol dans le cas de la phase particulaire.

III.1.2 Les radicaux OH

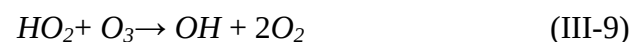
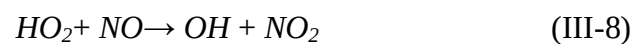
Même s'ils sont présents en quantités minimales, les radicaux OH sont considérées comme les principaux agents oxydants de la troposphère dû au fait qu'ils sont hautement réactifs (beaucoup plus que NO_3 ou O_3). La photolyse de l'ozone, à des longueurs d'onde variant entre 290 et 336 nm, constitue la principale voie de formation des radicaux OH dans l'atmosphère, basée sur le mécanisme suivant (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**) :



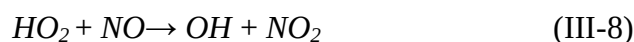
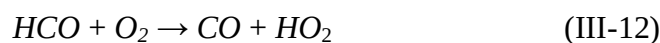
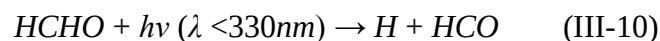
Dans les zones polluées, l'acide nitreux ainsi que le peroxyde d'hydrogène peuvent également être considérées comme des sources de radicaux OH (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**) :



En outre, les radicaux HO_2 , produites par la photo-oxydation du monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques, peut aussi conduire à la formation de radicaux OH via les réactions suivantes (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**) :



Formaldéhyde (HCHO) est un exemple d'un COV qui produit des radicaux HO_2 lors de la photolyse, ce qui conduit à la formation de radicaux OH, illustré par les réactions ci-dessous :

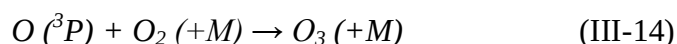
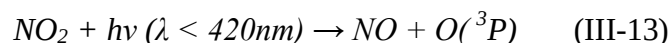


Enfin, les radicaux OH pourraient être formés lors d’ozonolyse des alcènes dans l’Atmosphère (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). Sous certaines conditions, ces réactions sont considérées comme des sources importantes de radicaux HO_x (**Paulson et Orlando, 1996**).

En raison de sa forte capacité oxydative, le radical hydroxyle réagit rapidement et efficacement avec une grande variété d'espèces organiques dans l'atmosphère (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). Puisqu'il est très réactif, la durée de vie atmosphérique des radicaux OH est très courte, moins d'une seconde. Toutefois, la présence de cet oxydant dans l'atmosphère est maintenue par sa régénération dans les cycles catalytiques, lorsqu'il réagit avec des espèces organiques (**Seinfeld et Pandis, 2006**). Sachant que la photolyse représente une voie importante pour la formation des radicaux OH, la concentration de ces dernières présente une variation journalière de 5×10^5 molécules.cm⁻³ à 1×10^7 molécules.cm⁻³ (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**).

III.1.3 L’Ozone (O₃)

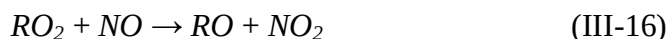
L'ozone est un oxydant naturel qui existe dans l'atmosphère. Il est surtout concentré (90 %) dans la stratosphère (10-50 km d'altitude) où il joue un rôle important dans la filtration des rayonnements UV, en absorbant les rayons ultraviolets nocifs ($\lambda < 290$ nm). Une autre partie de l'ozone atmosphérique (10 %) se trouvent dans la troposphère (**Seinfeld et Pandis, 2006**). 10 % de l'ozone troposphérique provient de la stratosphère, alors que le reste (90 %) est formée principalement par la photolyse de NO₂ à $\lambda < 420$ nm (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). En effet, dans une atmosphère non polluée il se déroule naturellement un cycle photochimique entre le NO₂, NO et O₃. Ce cycle est décrit par trois réactions suivantes:



D’après les réactions (III-13), (III-14) et (III-15) un équilibre est établi entre l'ozone et L'oxydes d'azote résultant des concentrations stables de l'ozone et un inter conversion rapide entre les molécules de NO et NO₂.

Les réactions photochimiques des composés organiques volatils (COV) et des oxydes d'azote (NO et NO₂) constituent une source supplémentaire d'ozone dans la troposphère (**Vingarzan, 2004**). Dernièrement, les concentrations d'ozone troposphérique ont été augmentées en raison

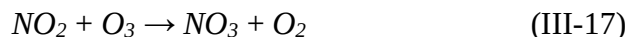
de la hausse émission de NO_x et de COV d'origine anthropique. La photo-oxydation de ces composés entraîne la formation des radicaux de peroxyde (RO₂) et l'hydroperoxyde (HO₂). À Ces radicaux entrent en compétition avec la réaction III.15 et ainsi perturbent l'équilibre stationnaire de l'ozone. En outre, les radicaux (RO₂) et (HO₂) réagissent avec le NO pour former RO et les radicaux OH (réaction (III.16) et (III.8), respectivement).



Par conséquent, les concentrations atmosphériques d'ozone ont sensiblement augmenté depuis le début de la révolution industrielle. Aujourd'hui, les concentrations d'ozone troposphérique varient entre 30 et 60 ppb, et peut atteindre jusqu'à 500 ppb dans les régions urbaines polluées (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

III.1.4 Les radicaux nitrates

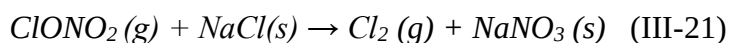
Bien que la concentration troposphérique des radicaux nitrate est relativement faible (de l'ordre du ppt), ce radical joue un rôle important dans la chimie nocturne (**FinlaysonPitts et Pitts, 2000**). Le jour la radical nitrate se photolyse rapidement pour à donner le NO et le NO₂ à $\lambda < 670$ nm, il a donc une durée de vie très courte durée et sa chimie diurne est négligeable. Il est principalement formé par l'oxydation de NO₂ par l'ozone, comme suit :



La nuit, en l'absence de rayonnement solaire, les concentrations de NO₃ peuvent atteindre des valeurs de plusieurs dizaines de ppt (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**).

III.1.5 L'atome de chlore

L'évaporation de gouttelettes de l'eau de la mer générée via l'action des vagues dans les zones marines entraîne la formation de particules de NaCl suspendu (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). Les réactions de NaCl avec N₂O₅ et ClONO₂, en présence de rayonnement solaire, conduisent à la formation de chlore comme illustré ci-dessous :





Les concentrations de l'atome de chlore varie de 10^3 à 10^6 radicaux.cm⁻³. Elle est importante dans la couche limite marine. Toutefois, la moyenne annuelle mondiale de la concentration de Cl est estimée à moins de 10^3 radicaux.cm⁻³ (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). Cette concentration est significativement inférieure à ceux des radicaux hydroxyles et nitrate. Cependant, la réactivité du chlore est très élevée, et par conséquent l'oxydation des composés organique par le Cl ne peut être négligée, en particulier dans les régions côtières et les sites industriels où les émissions de Cl₂ sont forts.

III.1.6 Temps de vie atmosphérique

Les COSV sont sensibles à une variété de processus physiques et chimiques qui contrôlent leur persistance dans l'atmosphère. La durée de vie atmosphérique (τ_{tot} total) d'un COSV dans l'atmosphère est définie par le temps nécessaire pour que la concentration d'un composé atteigne 1/e de sa valeur initiale. Ce paramètre dépend des vitesses d'élimination du composés par voie physique (les dépôts sec et humide) et chimique (la photolyse et l'oxydation). Il est donné par la relation suivante (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**) :

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{phot}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{humide}} + \frac{1}{\tau_{sec}} \quad (III-23)$$

Avec τ_{phot} la durée de vie relative à la photolyse, qui est équivalente à l'inverse de la constante cinétique de photolyse. Entre-temps, on suppose que la cinétique est de second ordre, donc la durée de vie d'un composé par rapport à un oxydant X (OH, O₃, NO₃, Cl...) peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\tau_X = \frac{1}{k_X [X]} \quad (III-24)$$

k_X : la constante de vitesse entre le composé à étudier et l'oxydant X ; [X] est la concentration de l'agent oxydant.

Dans le cas où les données cinétiques expérimentales ne sont pas disponibles, les estimations de la durée de vie sont calculées en utilisant la relation présentée par la méthode de SAR (**Structure - Activity Relationship**). Sur la base de cette méthode, les constantes de vitesse

d'oxydation des molécules de COSV complexes sont déterminées, en fonction de la structure moléculaire. Toutefois, SAR est une méthode qui comporte plusieurs limites, dont le plus important est qu'il ne peut être appliqué que pour les molécules gazeuses. Sachant qu'une partie importante de COSV existent dans la phase particulaire de l'atmosphère, les valeurs des constantes de vitesse simulée peuvent ne pas être toujours en accord avec les valeurs réelles. En fait, une telle discordance a été déjà observée (**Scheringer et al., 2004**). Par ailleurs, les calculs SAR fournit des valeurs qui sont surestimées, et qui ne tiennent pas compte de certains paramètres tels que la température.

III.2. Présence des pesticides dans les trois phases de l'atmosphère

Nombreuses études ont montré la présence des pesticides dans les trois phases de l'atmosphère. Spatialement, on les retrouve à la fois dans les villes également dans les campagnes (**Sauret, 2002; Scheyer, 2005b**). L'occurrence des pesticides dans l'atmosphère est attribuée principalement à l'usage agricole. D'autres sources comprennent la fabrication, les effluents, la formulation, les sources urbaines, les sources industrielles, la gestion du gazon des terrains de golf, des parcs, des jardins et des cimetières (**Dörfler et Scheunert 1997**).

Par ailleurs, un grand nombre de facteurs physiques et chimiques influence les émissions atmosphériques de ces contaminants: méthodes d'application, les formulations, type de nuage, la pulvérisation, les conditions d'érosion, les conditions météorologiques, la température et l'humidité du sol, ainsi que les propriétés physico-chimiques des substances (**Bidleman, 1999 ; Harman-Fetcho et al., 2000; Peck et Hornbuckle, 2005**). Les principaux processus d'émission des pesticides d'origine agricoles dans l'atmosphère sont :

- **Dérive lors de l'épandage** : L'application des pesticides est toujours non maîtrisée vue que plus de 50% de la solution utilisée n'atteint pas la surface ciblée lors de l'épandage (**Cross et al., 2001**). La dérive au moment de l'épandage dépend : (i) de la méthode d'application du pesticide sur les cultures à traiter et des conditions météorologiques. On distingue deux modes d'applications : la pulvérisation avec un flux dirigé vers le sol et la pulvérisation multidirectionnelle opérée principalement à partir du sol et parfois par voie aérienne. A noter que selon (**Ware et al., 1969**), la pulvérisation par flux dirigé vers le sol induit une faible dérive par rapport à l'application multidirectionnelle. Donc on peut conclure que l'application par voie aérienne déplace la volatilisation 5 fois plus importante que la pulvérisation depuis le sol, due à des turbulences produites par les avions (**Frost et Ware, 1970**). En ce qui concerne les traitements vers le sol, divers facteurs sont à tenir en considération pour

mesurer la dérive à savoir le réglage de la hauteur des rampes de pulvérisation, le choix du type de pulvérisation, le calibrage des buses et la vitesse d'épandage. En outre, La dérive est favorisée par un temps chaud et sec du fait de la diminution de taille des gouttelettes émises (**Briand et al., 2002**), mais le vent reste le principal facteur de dérive, et elle est d'autant plus importante que la vitesse du vent est élevée.

(ii) les **Formulations**, différents types de formulations existent sur le marché, à savoir les suspensions concentrées connu par leur réputation, les granulés ou les concentrés émulsionnables, les poudres mouillables. Le choix des surfactants est primordial dans l'efficacité des formulations, notamment en termes de la rétention du produit sur la surface de la plante cible, (**Mun et al., 1999**).

- **Volatilisation** : La volatilisation est souvent l'une des principales voies par laquelle les pesticides sont perdus dans le sol et les cultures après l'application dans le domaine. Après le pesticide a été déposé sur la surface du sol et/ou des installations de surface, une fraction de cette masse se volatilisent dans le cours du temps. C'est un processus continu et la dérive qui en résulte peut être une source significative de l'existence des pesticides dans la basse atmosphère. Les principaux facteurs qui influent sur la volatilisation sont les propriétés physico-chimiques de la substance (p. ex., pression de vapeur Solubilité dans l'eau), sa persistance dans le sol, des conditions environnementales (température de l'air et du sol, le contenu en eau du sol et de la matière organique du sol) (**Van Den Berg et al., 1999**). La Volatilité potentielle d'un produit chimique est liée à sa pression de vapeur inhérent, mais les taux de vaporisation effective dépendront des conditions ambiantes et de tous les facteurs qui contrôlent le produit chimique dans le sol à l'interface air-eau (**Spencer et Cliath, 1990**). En général les pesticides, , ont une faible pression de vapeur, leur volatilisation a été considérée avec peu d'importance pour une longue période (**Scheunert, 1992**). Toutefois, les études de recherche montrent que plus de 50 % de la pesticide appliqué, dans certains cas d'autant que 80 % à 90 %, peut se volatilisent dans un délai de deux jours après l'application (**Spencer et Cliath, 1990 ; Spalding et al., 1990 ; Majewski et al., 1995**).
- **Érosion éolienne** : Une autre voie de contamination atmosphérique par les pesticides se produit quand la formulation de poussières, de petits granules et pesticides adsorbés sur les particules du sol sont libérés dans l'atmosphère. Ce processus, appelé l'érosion éolienne, est généralement considéré comme moins important que la volatilisation. Selon **Fritz (1993)**, l'érosion éolienne des herbicides provenant des terres sont plus

pertinentes que celles des fongicides ou insecticides. Les fongicides et les insecticides sont habituellement appliqués sur les plantes lors de la période de croissance a déjà commencé. Pour les composés qui ont une longue durée de vie dans des matrices de sol, l'érosion éolienne représente un mécanisme important de libération de pesticides dans l'atmosphère. Les résidus de pesticides organochlorés, (OC) (le DDT, le toxaphène, les HCH, le chlordane), qui ont été interdits pour plusieurs années sont encore détecté dans l'air (**Bidleman, 1999**). Ces mesures de terrain confortent l'hypothèse qui suppose que les sols agricoles contaminés par des anciennes résidus de pesticides, sont capables de libérer ces composés dans l'atmosphère (**Meijer et al., 2003**). La dimension des particules à laquelle le pesticide est lié (**Loki et al., 2005 ; Li et al., 2012**), est un facteur décisif pour leur suspension dans l'atmosphère et leur transport sur de longues distances. Les très grosses particules (500 μm à 1000 μm) ont tendance à rouler sur le sol en générale, risque de devenir aéroportés, mais ils peuvent se rompre en petites particules ou de déloger les petites particules de la surface qu'ils roulent. A noter, que particules dont la taille varie entre 0,002 μm à 10 μm jouent un rôle important à l'égard de la physico-chimie atmosphérique (**Finlayson-Pitts, Pitts, 1986**). En effet, ces particules ne sont pas affectées par la rapidité de la sédimentation gravitationnelle, elles sont seulement lentement éliminées par les dépôts humides et secs. Par conséquent, elles possèdent des longues durées de vie atmosphérique et offrent un fort potentiel de transport atmosphérique à longue distance (**Bidleman, 1988**). La contribution des particules du sol contaminées en pesticides à la charge atmosphérique total est encore largement inconnue. Les bases de données fournies par des études sur le terrain l'introduction des pesticides, dans l'atmosphère, par les poussières et les particules à partir des terres agricoles sont toujours lacunaires (**Majewski, Capel 1995; Bidleman 1999**).

III.3. Distribution des pesticides dans les trois phases de l'atmosphère

Le transport atmosphérique et l'enlèvement des produits phytosanitaires via le dépôt ou la dégradation sont influencés dans une large mesure, par la répartition de ces composés entre les différentes phases atmosphérique (**Kaupp et Umlauf, 1992**). En fonction de leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur, le point d'ébullition, la constante de Henry...), ainsi que les conditions météorologiques (température et humidité) (**Tsal et Cohen, 1991; Briand et al., 2002**), les pesticides sont partitionnés entre les trois phases atmosphérique: gaz (**Sanusi et**

al., 1999; Sanusi et al., 2000; Scheyer et al., 2005c), les particules (Sanusi et al., 1999; Sanusi et al., 2000; Sauret et al., 2000; Scheyer et al., 2007b; Yao et al., 2008) et liquide (Bester et al., 1995; Bossi et al., 2002; Kumari et al., 2007; Scheyer et al., 2007b; Vogel et al., 2008).

III.3.1. Distribution gaz /particules

Les composés ayant des pressions de vapeur supérieure à 2×10^{-4} Pa sont principalement observés dans la phase gazeuse (Junge, 1977). Les composés dont la pression de vapeur inférieure à 10^{-5} Pa à 20°C (Unsworth et al., 1999) peuvent s'adsorber sur la surface de particules en suspension dans l'air et de devenir ainsi une partie de la phase particulaire de l'atmosphère (Bidleman, 1988). Le partition de l'équilibre entre les phases gazeuse et particulaire pour un composé particulier est habituellement décrit par le coefficient de partition, K_p ($\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) qui est donnée par la relation suivante :

$$K_p = \frac{[P]}{[G]x[PTS]} \quad (\text{III-1})$$

Où $[P]$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) et $[G]$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) sont les concentrations du composé étudié dans les phases particulaires et gazeuses, respectivement, et $[PTS]$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) est la concentration de particules totales en suspension (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

Diverses études ont été réalisées concernant la distribution de COSV entre les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère, ainsi que la corrélation entre ce phénomène d'une part et le transport et l'élimination de ces produits chimiques d'autre part (Gotz et al., 2008; Junge, 1977; Pankow, 1987; Sanusi et al., 1999; Sauret et al., 2008; Scheyer et al., 2008; Unsworth et al., 1999; Yamasaki et al., 1982). Ces études montrent que les COSV favorisés par la phase particulaire de l'atmosphère sont principalement éliminés par dépôts secs et par dégradation (Bidleman et al., 1986). Leurs durées de vie atmosphérique sont généralement de l'ordre de quelques jours. Ce paramètre, est fonction de leur taille particulaire ainsi que leur réactivité (Junge, 1977; Muller, 1984). En outre, l'étude les recherche menée par Sauret et al. (2008) a établi plusieurs tendances, telles que :

- La répartition de COSV très soluble est principalement régie par les températures de l'atmosphère;
- la répartition de COSV légèrement soluble ou non-solubles est principalement influencé par l'humidité relative;

- la répartition des composés polaires dans les aérosols atmosphériques est influencée par le taux de la matière organique dans l'aérosol.

III.3.2 Distribution gaz/liquide

Les pesticides généralement entrent dans la phase liquide de l'atmosphère via l'une des trois voies possibles (**Sauret, 2002**) :

- Lors de l'application via la formation des gouttelettes en suspension, qui par la suite sont emportées par le vent;
- Après application un échange entre la phase gazeuse et l'eau en suspension (nuages, brouillard...);
- par la condensation de la vapeur d'eau autour des particules.

L'équilibre entre les phases liquide et gazeuse est principalement dicté par la constante de Henry. Ainsi, la durée de vie atmosphérique des COSV gazeux sont régies par cette constante. Les composés à faible H sont principalement retirés de l'atmosphère par dépôt humide et leurs durées de vie, sont influencés par les conditions météorologiques. Les composés gazeux à haute valeurs H sont généralement persistants, leur durée de vie est fonction de leur réactivité (**Bidleman, 1988; Eisenreich et al., 1981**). Toutefois, d'autres facteurs, tels que la présence des particules en suspension, peuvent interférer (**Pflieder, 2009**).

III.4 Transport

Le transfert des pesticides dans l'atmosphère d'une région à l'autre est directement lié à leur durée de vie. Ce paramètre est régi par deux facteurs principaux : les conditions météorologiques et de des procédés l'élimination (**Aubertot et al., 2005; Van Pul et al., 1999**). Sachant que la répartition d'un composé particulier entre les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère joue un rôle important, en dictant le sort de ce composé, ce facteur devrait également être pris en considération lorsqu'on tente de prévoir le devenir atmosphérique des pesticides, ainsi que d'évaluer l'étendue de leur transfert. Dans certains cas, si le pesticide est très persistant et les conditions météorologiques sont propices, le transfert à l'échelle régional voir planétaire est possible. En fait, certains pesticides tels que hexachlorohexane HCH, HCB (hexachlorobenzène) et de DDT (dichlorodiphényl-trichloroéthane) ont été identifiés dans les régions polaires arctique et antarctique à des

milliers de kilomètres de leurs zones d'émissions (**Dickhut et al., 2005; Hung et al., 2005; Kallenborn et al., 1998; Su et al., 2008**).

L'information concernant le transport des pesticides dans l'atmosphère est essentiel pour l'évaluation de l'impact sur l'environnement ainsi les dangers de leur utilisation. En effet, lors de leur transport dans l'atmosphère, ces composés peuvent subir des processus d'oxydation atmosphérique qui impactent leur persistance et génèrent d'autres métabolites plus au moins nocifs que la molécule mère. Par conséquent son potentiel de transport est influencé par plusieurs facteurs, y compris son cloisonnement entre les phases atmosphérique et à la dégradation potentielle. De ce fait des travaux de recherche concernant ces sujets sont devenus impératifs.

III.5 Élimination des pesticides de l'atmosphère

Après leur introduction dans l'atmosphère, les principales voies d'élimination des pesticides, qui vont être détaillées ci-dessous, sont les dépôts secs et humides ainsi que les réactions photochimiques. Une fois dans l'atmosphère, le temps de résidence (τ_r) d'une substance dépend de la rapidité des processus d'élimination. Dans la couche limite atmosphérique (CLA), négligeant l'échange avec la troposphère libre, un produit chimique peut être éliminé de l'atmosphère par (**Van Pul, 1998**) :

- Réactions photochimiques : des réactions chimiques avec d'autres composantes de l'atmosphère et de la photolyse.
 - Dépôt humide : captation dans un nuage ou dans des gouttelettes de pluie suivie par précipitation en gouttelettes.
 - Dépôt sec : captation à la surface de la terre par l'eau, le sol et la végétation
- Selon **Van Pul (1998)**, ces processus de dépôt peuvent être représentés par une réaction de pseudo-premier ordre. Par la suite le taux et le temps de séjour atmosphérique τ_r , définie comme le délai dans lequel la masse des polluants dans la couche limite atmosphérique est réduite de 50 %, peuvent ensuite être formulé comme suit :

$$\tau_r = \frac{\ln 2}{k_{degr} + k_{humide} + k_{sec}} \quad (III-3)$$

D'où :

k_{degr} = constante cinétique relative à la dégradation photochimique dans l'air (s^{-1})

k_{humide} = constante cinétique relative au dépôt humide (s^{-1})

k_{sec} = constante cinétique relative au dépôt sec (s^{-1})

L'efficacité des divers processus d'élimination dépend des propriétés physico-chimiques de la substance, de sa distribution dans les différentes phases atmosphériques (tableau I-3), des facteurs météorologiques et les propriétés de surface de déposition (**Majewski et Capel 1995**).

Tableau I-3 : dépôt et échange caractéristiques des pesticides en phase gazeuse et particulaire (Van Jaarsveld et Van Pul, 1999).

Processus	Phase gazeuse	Phase particulaire
Dépôt sec	Dépend de la saturation en surface, les retombées et réémission possible	Dépend de la taille et de la surface des particules. La vitesse de dépôt caractéristique (V_d) est de l'ordre de $0,1 \text{ cm s}^{-1}$
Dépôt humide	Dépend de la constante de la loi d'Henry	Dépend de la taille des particules, mais très efficace
Réaction chimique dans l'atmosphère	Habituellement estimés sur la base de la structure chimique.	Abaissier la cinétique de la réaction pour les particules ?

III.6 Réactivité Atmosphérique des pesticides

Comme mentionné auparavant, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, les pesticides font partie du groupe de composés organiques semi-volatils, ils sont alors répartis entre les trois phases de l'atmosphère : gaz, particules et aqueuses. Par conséquent, afin de fournir une évaluation détaillée de la réactivité de ces espèces dans l'atmosphère, l'information concernant leur réactivité hétérogène ainsi que le potentiel de réactivité homogène est nécessaire.

III.6.1 Réactivité en phase homogène

Les études concernant la cinétique de la réactivité homogène des pesticides sont rares en raison des difficultés associées à la manipulation de ces composés, ils ont de pressions de vapeur relativement faible dans la phase gazeuse. **Atkinson et al. (1999)** fournissent un examen des études publiées avant 1999. Cette revue bibliographique, fait le point sur l'état

des connaissances en termes de réactivité atmosphérique, en phase homogène, de 10 pesticides avec les radicaux OH (methylbromide, 1,2-dibromo-3-chloropropane, cis et trans-1,3-dichloropropane, EPTC, γ hexachlorohexan cycloate, α et, d'hexachlorobenzène et de phosphine). Les études d'ozonolyse de 5 pesticides (methylbromide, 1,2-dibromo-3-chloropropane, cis et trans-1,3-dichloropropane, EPTC, cycloate) sont aussi présentées dans cette revue bibliographique. Pour enrichir les bases des données cinétiques et mécanistiques concernant ces composés, des études récentes ont été élaborées.

En phase gazeuse, le moyen expérimental le plus approprié est l'utilisation des chambres atmosphériques de grand volume plusieurs dizaine de m³, étant donnée la basse pression de vapeur de ces composés. Exemples le réacteur Euphore à Valencia (Espagne) couplé à diverses techniques analytiques. Au moyen de ce dispositif un certain nombre de travaux ont été réalisés pour étudier la dégradation de plusieurs pesticides dans des conditions atmosphériques (**Feigenbrugel et al., 2006, Le Person et al., 2007, Munoz et al., 2011**). Une autre approche qui consiste à utiliser des chambre de simulation rigides, permettant de réaliser des expériences à des températures relativement élevées afin d'introduire une quantité de pesticide mesurable (**Hebert et al., 2000**). Les résultats cinétiques de ces études sont compilés dans le tableau I-4

Ces résultats font ressortir les points suivants:

- la réactivité des pesticides avec OH est relativement élevée. La dégradation de ces composés par les radicaux OH se fait avec des constantes de vitesse l'ordre de 10^{-12} - 10^{-11} cm³.molécule⁻¹.s⁻¹.
- En ce qui concerne l'ozonolyse, les pesticides étudiés réagissent avec O₃ avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^{-17} à 10^{-20} cm³.molécule⁻¹.s⁻¹.
- Ces plages de réactivité, avec OH et avec O₃, montrent que ces processus dépendent fortement de la structure chimique des composés étudiés.
- L'évaluation de la photolyse pour les pesticides n'est pas évidente en raison de l'absence des valeurs de section efficaces requise. Ces derniers sont très difficiles à mesurer par des méthodes spectroscopiques en raison que la pression de vapeur des pesticides sont généralement faibles ($< 10^{-7}$ Pa) (**Feigenbrugel, 2005**). De plus, des valeurs de rendement quantique pour les pesticides sont également indisponibles. De ce fait les données disponibles dans la littérature concernant les taux de photolyse de pesticides sont limitées à la phase aqueuse (**Burrows et al., 2002**). Les études de

photolyse sont très limitées (**Carter et al., 1996; Hebert et al., 2000b; Le person et al., 2007**).

- La dégradation des pesticides engendrent d'autres polluants secondaires volatils non volatils et qui restent dans la phase particulaire (**Munoz et al., 2011 et 2014**). Par ailleurs, leurs réactivités peuvent être plus ou moins élevées que la molécule mère, tout dépend de la molécule de la structure chimique du produit de dégradation et de la molécule parente.

Tableau I-4 Synthèse des constantes cinétiques en phase homogène concernant la photolyse (J_p) et la réaction avec les radicaux OH (k_{OH}) et l’ozone (k_{O_3}) de certains pesticides (données de la littérature)

Composé	Photolyse	Ozonolyse	Oxydation avec OH	Les principaux produits de dégradation	Références
	J_p [s^{-1}]	k_{O_3} ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$)	k_{OH} ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$)		
Ethalfuralin	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$1.6 \pm 0.4 \cdot 10^{-17}$	$3.5 \pm 0.9 \cdot 10^{-11}$	Methacrolein, Acetaldehyde, SOA, composés de type nitroaniline et benzimidazol	(Muñoz et al., 2014)
Chlorpyrifos oxon	$< 4.8 \cdot 10^{-5}$	$(1.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$	SOA, PAN (avec la présence de NOx)	(Muñoz et al., 2014)
Propachlore	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	groupement carbonyle contient des oligomères avec une masse moléculaire se situe la région 280-500 (SOA)	(Muñoz et al., 2012)
Chlorpyrifos-méthyl	$< 2,10^{-5}$	$< 2,0 \cdot 10^{-18}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	SO ₂ , 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, SOA, chlorpyrifos-méthyl oxon	(Muñoz et al., 2011a)
Hymexazol	-	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-19}$	$(4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$	-	(Espallardo et al., 2011)
Diazoxon	$< 4,8 \cdot 10^{-5}$	-	$3,0 \cdot 10^{-11}$	Hydroxydiazoxon, PAN avec la présence de NOx), SOA	(Muñoz et al., 2011b)
Diazoxon	-	-	$2,6 \cdot 10^{-11}$	Hydroxydiazoxon, PAN, SOA	(Hebert et al., 2000b)
Trifluralin	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-	$1,7 \cdot 10^{-11}$	2-ethyl-4-nitro-6-(trifluorométhyl)-1Hbenzimidazole, Propanal, acetaldehyde, formaldéhyde, SOA*	(Le Person et al., 2007)
Dichlorvos	négligeable	-	$2,6 \cdot 10^{-11}$	Phosgene, CO	(Feigenbrugel et al., 2006)
EPTC	-	$< 1.3 \times 10^{-19}$	$< 3.2 \times 10^{-11}$	-	(Kwok et al. 1992)
Cis-1-3-dichloropropène	-	1.5×10^{-19}	8.4×10^{-12}	-	(Tuazon et al., 1988)
1,2-dibromo-3-chloropropane	-	$< 3.0 \times 10^{-20}$	$(4.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-13}$	-	(Tuazon et al., 1986)
Tran-1-3-dichloropropène	-	6.7×10^{-19}	1.4×10^{-11}	-	(Tuazon et al., 1984)
Phosphine	-	-	1.6×10^{-11}	-	(Fritz et al., 1981)

III.6.2. Réactivité atmosphérique hétérogène

La réactivité atmosphérique hétérogène présente depuis quelques années un grand intérêt pour les chercheurs travaillant dans le domaine de la chimie atmosphérique. Ces études consistent à déterminer la réactivité des pesticides adsorbés sur des surfaces dont la structure est représentative des aérosols atmosphériques. Rappelons que l'atmosphère contient des aérosols (des particules liquides et/ou solides) à des concentrations allant jusqu'à 10^8 particules.cm⁻³ (**Finlayson-Pitts and Pitts, 1986**). Ces particules ont plusieurs origines et plusieurs modes de formation. Ces aérosols sont le siège des réactions hétérogènes très complexes qui impactent la réactivité et persistance atmosphérique des pesticides.

En phase hétérogène les approches utilisées, sur le plan expérimental, sont généralement composées des étapes suivantes :

- La préparation des échantillons qui est basée essentiellement sur l'adsorption ou le dépôt de l'analyte sur une surface solide. Il existe différents protocoles. Celui qui consiste à mélanger une quantité connue de solide et de pesticide dans un volume défini de solvant organique volatil pour assurer une bonne homogénéisation (**A. El Masri 2014, Pflieger et al. 2011, Pflieger et al. 2012**). Après évaporation de solvant on récupère des particules solides contaminées par le pesticide. Un autre protocole qui consiste à générer des aérosols par nucléation homogène (**Yang et al 2010, Gan et al 2010, Palm et al. 1999**). Une autre méthode qui consiste à déposer sous forme de film mince le pesticide sur une surface solide (**Al Rachidi et al 2011, Al Rachidi et al 2014, Segal-Rosenheimer et al. 2007, Segal-Rosenheimer et al. 2011**)
- Générations des oxydants
- Mesures cinétiques (suivi du milieu réactionnel dans le temps)
- Extraction et analyse

Ainsi différents dispositifs ont été développés pour réaliser des études en phase hétérogène.

- Le dispositif qui consiste produire des aérosols organiques par nucléation homogène (**Yang et al 2010, Meng et al. 2010, Gan et al 2010**). Ces auteurs ont utilisé deux tubes, le premier tube contient le matériau organique qui doit former le noyau de l'aérosol généré et le deuxième contient le pesticide. Ils ont choisi l'acide azélaïque comme matériau de noyau en raison de sa faible réactivité vis à vis de l'ozone. Sous l'influence du chauffage des tubes de quartz et sous balayage d'un flux d'azote dans les deux tubes, l'aérosol d'acide azélaïque se recouvre de pesticide. Les aérosols

contaminés sont ensuite entraînés dans la chambre de réaction où ils sont en suspension exposés à des oxydants atmosphériques.

- La méthodologie utilisant des réacteurs photochimiques contenant des nacelles dopées en pesticides l'ensemble est soumis à un environnement oxydant (**Al Rachidi et al 2011, Al Rachidi et al 2014**).
- Une autre approche qui consiste à déposer un film fin de pesticide par évaporation directement sur une fenêtre ZnSe, l'ensemble est placé dans une cellule FTIR est soumis à une atmosphère oxydante (**Segal-Rosenheimer et al. 2007, Segal-Rosenheimer et al. 2011**).
- Une autre variété de dispositif utilisant des particules ou des grains solides contaminés par le pesticide. Dans ce montage les particules contaminées sont placées dans un ballon muni d'un système d'évaporateur rotatif. Au cours d'une expérience, le réacteur tourne à une vitesse fixe afin d'exposer toutes les particules et leur surface à une atmosphère oxydante (**A. El Masri 2014, Pflieger et al. 2011, Pflieger et al. 2012**).

Les études de la réaction avec les radicaux OH sont effectuées en mode relatif. En ce qui concerne l'ozonolyse les études trouvées dans la littérature ont été effectuées en mode absolue.

Les résultats expérimentaux d'ozonolyse ont été exploités en utilisant, les deux modèles de base les plus couramment employés le modèle de Langmuir-Hinshelwood et le modèle d'Eley-Rideal décrites en détail dans le chapitre II.

Les résultats cinétiques de ces études sont compilés dans le tableau I-5. Les résultats de ces travaux ont fait ressortir les points suivants:

- Les constantes de vitesse, en phase hétérogène, des pesticides étudiés varient ($\text{molécule}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) de 10^{-21} à 10^{-17} dans le cas de l'ozonolyse et de 10^{-14} à 10^{-12} , dans le cas des réactions avec les radicaux OH. Ces valeurs montrent que ces processus dépendent fortement de la structure chimique des composés étudiés.
- La réactivité, en phase gazeuse de ces composés vis-à-vis des radicaux OH est largement supérieure à celle obtenue en phase hétérogène. Cette différence montre que le mode d'action du radical OH en phase hétérogène est totalement différent de celui en phase gazeuse d'une part et d'autre part que la nature du support a un effet inhibiteur sur la réaction.

- Comme en phase gazeuse, la dégradation des pesticides, en phase hétérogène, engendrent d'autres polluants secondaires volatils qui peuvent être transférés en phase gazeuse et non volatils et qui restent dans la phase particulaire. Par ailleurs, leurs réactivités peuvent être plus ou moins élevées que la molécule mère, tout dépend de la structure chimique du produit de dégradation et de la molécule parente.
- En termes de persistance, les études effectuées sur des plaques de quartz contaminées par les pesticides ont montré que la durée de vie de ces composés est relativement faible. La plupart des pesticides étudiés ont une durée de quelques jours.
- Comme en phase gazeuse, les études de photolyse en phase hétérogène sont rares (**Bossan et al., 1995; Samsonov et Pokrovskii, 2001; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2008**). Ces études montrent une grande variabilité dans la constante de photolyse des pesticides (10^{-6} à 10^{-3} s^{-1}), en fonction de leur structure chimique, ainsi que la nature de l'Aérosol et l'intensité du rayonnement solaire (**Bossan et al., 1995**).

Tableau I-5 Constantes cinétiques de l'oxydation des pesticides par l'ozone et les radicaux OH en phase hétérogène (données de la littérature)

Composés	Ozone	OH	Type de support	Références
	$K_{O_3}^*$ (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{OH} (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)		
(Z) Dimethomorph	$(1,7 \pm 0,5) 10^{-19}$	$(2,0 \pm 1,2) 10^{-14}$	plaques de quartz	(AL Rashidi et al. 2014)
(E) Dimethomorph	$(2,1 \pm 0,8) 10^{-19}$	$(1,7 \pm 1,2) 10^{-14}$	plaques de quartz	(AL Rashidi et al. 2014)
Folpet	$(0,26 \pm 0,02) 10^{-19}$	$(1,6 \pm 0,9) 10^{-13}$	plaques de quartz	(AL Rahidi et al. 2014)
Chlorpyrifos	$15 10^{-19}$	$(5,8 \pm 4,0) \times 10^{-11}$	plaques de quartz	(EL Masri et al. 2014)
Terbythylazine	$< 0,5 10^{-19}$	$(1,5 \pm 0,8) 10^{-13}$	silice	(Pflieger et al., 2013)
Pirmicarb	$(14,5 \pm 1,7) 10^{-19}$	-	silice	(Yang et al., 2012)
Difenoconazole	$(0,26 \pm 0,04) 10^{-19}$	$(7,1 \pm 0,8) 10^{-14}$	plaques de quartz	(AL Rashidi et al., 2011)
Trifluraline	$(1,05 \pm 0,06) 10^{-19}$	-	silice	(Pflieger et al. 2011)
Vinclozoline	$(24 \pm 4) 10^{-19}$	-	acide azélaïque	(Gan et al., 2010)
Malathion	$8 10^{-19}$	-	acide azélaïque	(Meng et al., 2010)
Chlorpyrifos	$15 10^{-19}$	-	acide azélaïque	(Meng et al., 2010)
Trifluraline	$(2,9 \pm 0,1) 10^{-19}$	-	silice	(Pflieger et al. 2009)
Alachlore	$< 0,5 10^{-19}$	-	silice	(Pflieger et al. 2009a)
Dicofol	-	$2 10^{-12}$	silice	(Liu et al. 2005)
DDT	-	$5 10^{-13}$	silice	(Liu et al. 2005)
Pyrifénos	$(2 \pm 1) 10^{-19}$	$(1,8 \pm 0,4) 10^{-11}$	SiO ₂ aerosol	(Palm et al., 1999)
Bromoxynil	-	$< 5 10^{-13}$	SiO ₂ aerosol	(Palm et al., 1998)
Isoproturon	$(2,7 \pm 0,27) 10^{-19}$	$1,2 10^{-11}$	SiO ₂ aerosol	(Palm et al., 1998)
Simazine	-	$1,1 10^{-11}$	SiO ₂ aerosol	(Palm et al., 1998)
Terbythylazine	$\leq 5 10^{-19}$	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-11}$	silice	(Palm et al., 1997)
Lindane		$6 10^{-13}$	silice	(Zestch et al., 1991)

*le calcul de ces constantes (K_{O_3}) a été fait selon le module Langmuir Rideal.

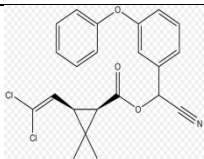
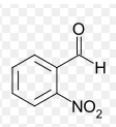
IV. Propriétés physico-chimiques des COSV étudié dans ce travail

Le but des travaux de cette thèse est de contribuer à apporter des données supplémentaires d'une part sur la dépollution des eaux usées chargées en contaminant semi

volatil et d'autre part d'enrichir les base des données relatives à la réactivité atmosphériques de ces composés. Ainsi le premier volet de cette thèse a pour objectif d'étudier l'efficacité d'une méthode électrochimique directe dans la dépollution des eaux usées chargées en pesticide (le cyperméthrine) et en composé nitro-aromatique (nitro-benzaldehyde). Par ailleurs, il a été mentionné dans l'étude bibliographique que le devenir des pesticides est influencé par les processus d'oxydation atmosphérique, cependant, les études de réactivités de ces composés, dans des conditions atmosphériques, sont peu nombreuses, dans cet optique, le second volet de cette thèse a pour objectif de caractériser la réactivité atmosphérique d'un pesticide, le bupirimate et d'un composé aromatique semi volatil, le nitrobenzaldehyde.

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physicochimiques et toxicologiques des composés organique qui font l'objet de cette étude est regroupé dans le Tableau I-6.

Tableau I-6: Propriétés physicochimiques des produits utilisés

Formule brute		C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃ (Cypermethrine)	C ₇ H ₅ NO ₃ (2-Nitrobenzaldehyde)	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S (Bupirimate)
Poids moléculaire (g. mol ⁻¹)		416,297	151,12	316.42
Solubilité - dans l'eau		Nulle	2,3 g/l	13.06
Point de fusion (°C)		60 à 80	41 à 43	46.9
Coefficient de Partage octanol / eau (Log P) à pH7, 20°C		6,3	1,74	3.9
Constante de dissociation (pKa) à 25 °C		Non applicable	----	4.4
Pression de vapeur à 25 °C (mPa)		2,3 10 ⁻⁴	----	0.057
Constante de Henry à 25 °C (Pa m ³ mol ⁻¹)		2 10 ⁻²	3.6.10-3 à 24°C	1.35
Coefficients de Freundlich	Kf:	46	46	3.4
	1/n:	0.94	0.94	0.967
Structure chimique				

Références

- Agenda annuel de l'AMIPHY, 2002.** Association Marocaine de négociants, Importateurs et Formulateurs des produits Phytosanitaires. Imprimerie Kettani.
- Alami, Z., 2004.** thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir.
- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., Salghi, R., 2011.** The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2014.** Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: a kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* 82, 164.
- Al Rashidi, M., 2012.** Etude cinétique et mécanistique des réactions hétérogènes du folpet et dimethomorphe avec l'ozone et les radicaux OH. photooxydation homogène des composés morpholiniques avec les radicaux OH. Université de Reims.
- Akkan, Z.; Flaig, H. & Ballschmiter, K., 2003.** Plant protection products in the environment, emissions and their human and eco-toxicological assessment. *Pollutants And Environment*, volume 15. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999.** Advanced oxidation Process (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today.* 53, 51.
- Asman, W.A.H., Jorgensen, A., Bossi, R., Vejrup, K.V., Mogensen, B.B., Glasius, M., 2005.** Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere.* 59, 1023.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., and De Voogt, P., 1999.** Transformations of pesticides in the atmosphere: A state of the art *Water, Air, and Soil Pollution.* 115, 219.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1997.** Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 2, 521.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R. A., Palm, W.-U., Seiber, J. N., de Voogt, P., 1999** Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air and Soil Pollution.* 11, 219.
- Bedos, C., Cellier, P., Clavet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2002.** Mass transfert of pesticides into atmosphere by volatilization from soil and plants: overview. *Agronomie.* 22, 21.
- Bellagamba, R., Michaud, P.A., Comninellis, Ch., Vatisstas, N., 2002.** Electro- combustion Of polyacrylates with boron-doped diamond anodes *Electrochemistry Communications.* 4, 171.
- Bestler, K., Hühnerfuss, H., Neudorf, B. and Thiemann, W., 1995.** Atmospheric deposition of triazine herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea). *Chemosphere.* 30, 1639.
- Bernhardt, A. et Ruck, W., 2004.** Determination of herbicides in stemflow and throughfall of beeches (*Fagus sylvatica* L.) and in rainfall. *Chemosphere.* 57, 1563.
- Brillas, E., Casado, J., Sauleda, R., 1997.** Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode. *J Electrochem Soc.* 144, 2374.
- Brillas E., Boye B., Marième Dieng M., 2003.** Peroxi-coagulation and Photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-Chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *J Electrochem Soc.* 150, 148.
- Bidleman, T.F., 1999.** Atmospheric Transport and Air-Surface Exchange of Pesticides. *Water, Air, and Soil Poll.* 115, 115.
- Bidleman, T.F., Billings, W.N. and Foreman, W.T., 1986.** Vapour-particle partitioning of semi-volatile organic compounds: Estimates from field collections. *Environmental Science and Technology.* 20, 1038.
- Bidleman, T. F. 1988.** Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology.* 22, 361.
- Bintein, S., Devillers. J., 1996.** Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere.* 32(12), 2441.
- Bockris, J. O. M., Khan, S. U. M., 1993.** Surface Electrochemistry : A Molecular Level Approach. New York, Plenum Press.
- Bonfatti F., Battisti, A., Ferro, S., Lodi, G., Osti, S., 2000.** Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media, *Electrochim. Acta.* 46, 305.
- Bossan, D., Wortham, H., Masclat, P., 1995.** Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols. I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere.* 30, 21.
- Bossi, R. , Vejrup, K.V., Mogensen, B.B. and Asman, W.A.H., 2002.** Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 967, 27.

Bouya, H., Errami, M., Chakir, A., Roth, E., 2015. Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions. *Chemosphere*. 134, 301.

Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., Millet, M., 2002. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of The Total Environment*, 288, 3, 99.

Brubaker, W.W., and Hites, R.A., 1998. OH reaction kinetics of gas-phase α - and γ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. *Environmental Science and Technology*, 32, 766.

Bulletin Officiel Royaume du Maroc, 15 Mai 1997, page 533.

Burrows, H.D., Canle L, M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, 71.

Cao, Z., Wang, Y., Ma, Y., Xu, Z., Shi, G., Zhuang, Y., Zhu, T., 2005. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China . *Journal of Hazardous Materials A*. 122 (1-2), 51.

Carson, R., 2002. Silent Spring. 40th anniversary, Ed. New York: Houghton Mifflin.

Carter, W.P.L., Luo, D. and Malkina, I.L., 1996. Investigation of the atmospheric reactions of chloropicrin. *Atmospheric Environment*, 31, 1425.

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., 2000. Pesticide chemical oxidation: State of the art. *Wat Res*, 34: 366.

Comninellis, C., Nerini, A., 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J Appl Electrochem*. 25, 23.

Coupe, R.H., Manning, M.A., Foreman, W.T., Goolsby, D.A., Majewski, M.S., 2000. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995. *The Science of the Total Environment*. 248, 227.

Cross, J.V., Walklate, P.J., Murray, R.A., Richardson, G.M., 2001. Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate. *Crop Protection*. 20, 13.

Cunningham, R.T., Brann, J.L.J., Fleming, G.A., 1962. Factors affecting the evaporation of water from droplets in airblast spraying. *Journal of Economics and Entomology*. 55, 2, 192.

Davis, R. F. 1993. Diamond Films and Coatings : Development, Properties, and Applications. Park Ridge, N.J., Noyes Pub.

Day, K. E.; Maguire, R. J., 1990. Acute toxicity of isomers of the pyrethroid insecticide deltamethrin and its major degradation products to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 9, 1297.

Day, K.E., Hodge, V., 1996. The toxicity of the herbicide metolachlor, some transformation products and a commercial safener to an alga (*Selenastrum capricornutum*), a cyanophyte (*Anabaena cylindrica*) and a macrophyte (*Lemnagibba*). *Water Quality Research Journal Canada*. 31, 197.

Dickhut, R.M. et Gustafson, K.E., 1995. Atmospheric Inputs of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polyehlorinated Biphenyls to Southern Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 30, 385.

Doong, R., Lee, S., Lee, C., Sun, Y., Wu, S., 2010. Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. 57, 846.

Dörfler, U., Scheunert, I., 1997. s-triazine herbicides in rainwater with special reference to the situation in Germany. *Chemosph*. 35 (1/2), 77.

Dupuis, A., Migeot, V., Cariot, A., Albouy-Llaty, M., Legube, B., Rabouan, S., 2012. Quantification of bisphenol A, 353-nonylphenol and their chlorinated derivatives in drinking water treatments plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 19(9), 4193.

El Alami, Z., 2007. 5th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries. Agadir, Morocco. 21-24 November, 21.

El Masri, A., Al Rashidi, M., Laversin, H., Chakir, A., Roth, E., 2014. A mechanistic and kinetic study of the heterogeneous degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos oxon under the influence of atmospheric oxidants: ozone and OH-radicals. *RSC Adv*. 4, 24786.

Eisenreich, S.J., Looney, B.B., Thornton, J.D., 1981. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *American Chemical Society*, 15, 30.

Errami, M., Salghi, R., Zougagh, M., Zarrouk, A., Bazzi, El., Chakir, A., Zarrouk, H., Hammouti, B., Bazzi, L., 2013. Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at Boron-Doped Diamond electrode. *Res Chem Intermed*. 39, 505.

Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Chakir, A., Al-Deyab, S. S., Hammouti, B., Bazzi, L., Zarrok, H., 2012. Electrochemical combustion of insecticides endosulfan and deltamethrin in aqueous medium using a boron-doped diamond anode. *Int. J. Electrochem. Sci*. 7, 4272.

Errami, M., ID El Mouden, O., Salghi, R., Zougagh, M., Zarrouk, A., Hammouti, B., Chakir, A., Al-Deyab, S.S., Bouri, M., 2012. Detoxification of Bupirimate Pesticide in Aqueous Solutions by Electrochemical Oxidation. *Der Pharma Chemica*. 4(1), 297.

Espallardo, T.V., Munoz, A., Rodenas, M., Vazquez, M., Borrás, E., Marques, M., Melluoki, A., Treacy, J., Sidebottom, H., **2011**. Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-1 3-ol): simulation chamber studies, *Atmospheric Environment*. 45, 3704.

Feigenbrugel, V., **2005**. Devenir atmosphérique des pesticides : distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A., Muñoz, A., and Wirtz, K., **2006**. Atmospheric fate of dichlorvos: Photolysis and OH-initiated oxidation studies, *Environmental Science and Technology*, 40, 850.

Feng, J, Houk, L.L, Johnson, D.C, Lowery, S.N, Carey, J., **1995**. J. Electrochemical of Anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone. *J Electrochem Soc.* 142, 3626.

Finizio, A., Bidleman, T.F., Szeto, S.Y., **1998**. Immission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia. *Chemosph.* 36, 345.

Finlayson-Pitts, B., and Pitts, J., **2000**. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., **1986**. Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., **2008**. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States- II) Untreated drinking water sources. *Science of the Total Environment*. 402, 201.

Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., Haenni, W., **1999**. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2(5), 228.

Frost, K.R., Ware, G.W., **1970**. Pesticide drift from aerial and ground applications. *Agricultural Engineering*. 51, 8, 460.

Fritz, R., **1993**. Crop protection products in the atmosphere. *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*. 46 (3), 229.

Glottfelty, D. E., Leech, M. M., Jersey, J., Taylor, A.W., **1989**. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 37, 546.

Glottfelty, D. E., Taylor, A. W., Turner, B.C., Zoller, W.H., **1984**. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. *Journal of Agricultural and Food soil*. 32, 638.

Glottfelty, D.E., Majewski, M.S., Seiber, J.N., **1990**. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 24 (3), 353.

Grass, B., Wenclawiak, B.W., Rüdel, H., **1994**. Influence of air velocity, air, temperature, and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil. *Chemosphere*. 28, 491.

Guillard, C., Fischer, M., Herrmann, J-M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., FernandezAlba, A., **2001**. Analyse des métabolites de dégradation photo catalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, 29.

Haraguchi, K., Kitamura, E., Yamashita, T., Kido, A., **1995**. Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation. *Atmospheric Environment*. 29, 247.

Harman-Fetcho, J.A., Mc Connell, L.L., Rice, C.P., Baker, J.E., **2000**. Wet deposition and air-water gas exchange of currently used pesticides to a subestuary of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1462.

Hawthorne, S.B., Miller, D.J., Louie, P.K.K., Butler, R.D., Mayer, G.G., **1996**. Atmospheric pollutants and trace gases – Vapour-phase and particulate-associated pesticides and PCBs concentrations in Eastern North Dakota. *J. Environ. Qual.* 25, 594.

Hebert, V.R., Hoonhout, C., Miller, G.C., **2000**. Reactivity of Certain Organophosphorus Insecticides toward Hydroxyl Radicals at Elevated Air Temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 1922.

Hebert, V.R., Hoonhout, C. and Miller, G.C., **2000b**. Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 48, 1916.

International Water Management Institute. **2007**. Water for food, Water for life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. Earthscan.

Irace-Guigand, S., Aaron, J.J., Scribe, P., Barcelo, D., **2004**. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere*. 55, 973.

Junge, C.E., **1977**. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Fate of pollutants in air and water environments. Wiley, New York.

Kahan, T.F., Kwamena, N.O.A., and Donaldson, D.J., **2006**. Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films. *Atmospheric Environment*. 40, 3448.

Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M., **2011**. Occurrence and profiles of organic sunblocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution*. 159 (6), 1570.

Katsoyiannis, A., Samara, C., **2004**. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research*. 38, 2685.

Kaupp, H., Umlauf, G., **1992**. Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods. *Atmospheric Environment*. 26A, 2259.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Thurman, M.E., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., **2002**. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 36 (6), 1202.

Kumari, B., Madan, V.K., Kathpal, T.S., **2007**. Pesticide residues in rain water from Hisar, India. *Environmental Monitoring Assessment*. 133, 467.

Krogh, K.A., Halling-Sorensen, B., Mogensen, B.B., Vejrup, K.V., **2003**. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere*. 50, 871.

Kubiak, R. **1999**. Practical examinations of the behavior of plant protection products in the environment. University of Kaiserslautern, post-doctoral thesis.

Kwamena, N.O.A., Earp, M.E., Young, C.J., and Abbatt, J.P.D., **2006**. Kinetic and product yield study of heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone, *Journal of Physical Chemistry*. 110, 3638.

Kwamena, N.O.A., Staikova, M.G., Donaldson, D.J., George, I.J., and Abbatt, J.P.D., **2007**. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *Journal of Physical Chemistry*. 111, 11050.

Kwamena, N.O.A., Thornton, J.A., and Abbatt, J.P.D., **2004**. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*. 108, 11626.

Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J., **1992**. Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environmental Science and Technology*. 26, 1798.

Lanyi, K., Dinya, Z., **2005**. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*. 80, 79.

Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A., Borrás, E., Martín-Reviejo, M., Wirtz, K., **2007**. Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO{radical dot} radicals. *Chemosphere*. 67, 376.

Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F., **1985**. Trace organic compounds in rain. III: Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmospheric Environment*. 19, 1619.

Loki, J., Rajkai, K., Czyz, E.A., Dexter, A.R., Diaz-Pereira, E., Dumitriu, E., Enache, R., Fleige, H., Horn, R., Rosa, D., Simota, C., **2005**. SIDASS project Part 4. Wind erodibility of cultivated soils in north-east Hungary. *Soil and Tillage Research*. 82, 39.

Mackay, D., **1991**. Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., **1997**. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Pesticide chemicals. Vol. V, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida

Majewski, M.S., Capel, P.D., **1995**. Pesticides in the atmosphere: Distribution, trends and governing factors (1st ed.). Pesticides in the hydrologic system. Vol. 1. Ann Arbor Press Inc. Chelsea, Michigan.

Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi, B., Motheo, A.J., **2006**. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA®, electrodes *Journal of Hazardous Materials*. B137, 565.

Marselli, B., Garcia, Gomez, j., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A., Comminelliss, C., **2003**. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron doped diamond electrodes, *J.Electrochem.soc.* 150, 79.

McCall, P., Vrona, S., Kelley, S., **1983**. Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5- Trichlorophenoxyacetic acid and 2, 4 Dichlorophenoxyacetic acid. *J Agric Food Chem*. 29, 100.

Meijer, S.N., Shoeib, M., Jantunen, L.M.M., Jones, K.C., Harner, T., **2003**. Airsoil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1292.

Mellouki, A., Le Bras, G., Poulet, G., **1988**. Kinetics of the reactions of nitrate radical with hydroxyl and hydroperoxy. *Journal of Physical Chemistry*. 92, 2229.

Meyer, A., Chrisman, J., Moreira, J.C., Koifman, S., **2003**. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res.*, 93, 264.

Miege, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusebe M., Coquery, M., **2009**. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*. 157 (5), 1721.

Muller, J., **1984**. Atmospheric residence time of carbonaceous particles and particulate PAH compounds. *Science of the Total Environment*. 36, 339.

Mun, R.P., Young, B.W., Boger, D.V., **1999** Atomisation of dilute polymer solutions in agricultural spray nozzles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 83, 163.

Muñoz, A., Vera, T., Ródenas, M., Borrás, E., Mellouki, A., Treacy, J., Sidebottom, H., **2014**. Gas-phase degradation of the herbicide ethalfluralin under atmospheric conditions. *Chemosphere*. 95, 395.

Muñoz, A., Espallardo, T.V., Sidebottom, H., Rodenas, M., Borrás, E., Vázquez, M., Raro, M., Mellouki, A., **2012.** Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas phase, *Atmospheric Environment*. 49, 33.

Muir, D.C.G., Grift, N.P., Lockhart, W.L., Wilkinson, P., Billeck, B.N., Brunskill, G.J., **1995.** Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments. *The Science of the Total Environment*. 160/161, 447.

Neves, A. J. and Nazarê, M. H., **2001.** Properties, Growth and Applications of Diamond. London, Institution of Electrical Engineers.

Pal, A., Gin, K., Lin, A., Reinhard, M., **2010.** Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408 (24), 6062.

Palm, W.U., Millet, M., Zetzsch, C., **1998.** OH Radical Reactivity of Pesticides Adsorbed on Aerosol Materials: First Results of Experiments with Filter Samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 41, 36.

Palm, W.U., Elend, M., Krüger, H.U., and Zetzsch, C., **1999.** Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifeno (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂, *Chemosphere*. 38, 1241.

Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., **1997.** OH radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol. *Environmental Science and Technology*. 31, 3389.

Panizza, M., Cerisola, G., **2005.** Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 51(2), 191.

Pankow, J. F., **1987.** Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 21, 2275.

Park, J.S., Wade, T.L., Sweet, S., **2001.** Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*. 35, 3315.

Paulson, S.E., Orlando, J.J., **1996.** The Reactions of Ozone with Alkenes: An Important Source of HO_x in the Boundary Layer. *Geophysical Research Letters*. 23, 3727.

Peck, A.M., Hornbuckle, K.C., **2005.** Gas-phase concentrations of current-use pesticides in Iowa. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2952

Petrelli, G., Mantovani, A., **2002.** Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Contraception*. 65, 297.

Pflieder, M., Monod, A., Wortham, H., **2013.** Heterogeneous oxidation of terbutylazine by “dark” OH radicals under simulated atmospheric conditions in a flow tube. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6239.

Pflieder, M., **2009.** Etude de la dégradation photochimique des produits phytosanitaires sorbés à la surface des aérosols atmosphériques, Université de Provence.

Pflieder, M., Goriaux, M., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Monod, A., and Wortham, H., **2009a.** Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 2215.

Pflieder, M., Monod, A., Wortham, H., **2009b.** Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbutylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmospheric Environment*. 43, 5597.

Pflieder, M., Grgic, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., Wortham, H., **2011.** The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmospheric Environment*. 45, 7127.

Piart, J., **1978.** Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. *Série Biologie*. 13, 1, 101.

Piart, J., **1980.** Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. *Série Biologie*. 42, 231.

PNUE, 2005a. Programme des Nations Unies pour l’Environnement, Proposition concernant le chlordécone.

PNUE, 2005b. Programme des Nations Unies pour l’Environnement, Débarrasser le monde des pop : visite guidée de la convention de stockholm sur les polluants organiques persistants. <http://chm.pops.int/>.

Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F., Mascia, M., **1999.** On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for Wastewater treatment. *J Appl Electrochem*. 29, 147.

Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., **2001.** Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry*. 105, 4029.

Rajeshwar, K., Ibanez, J., **1997.** Environmental Electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. San Diego CA: Academic Press, 5.

Rastrelli, L., Totaro, K., De Simone, F. **2002.** Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography. *Food Chemistry*. 79, 303.

Rosen, E.P., Garland, E.R., Baer, T., 2008. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *Journal of Physical Chemistry*. 112, 10315.

Rapport sur l'Etat de l'Environnement du Maroc (REEM). 2001. Synthèse. Observatoire National de l'Environnement du Maroc Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement, Rabat.

Rapport d'une mission de l'Office Alimentaire et Vétérinaire (OAV) 2006. Effectuée au Maroc concernant les contrôles de la présence de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale destinées à l'exportation vers l'UE.

Rasmussen, J.J., Baattrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., McKnight, U.S., Kronvang, B., 2011. Buffer strip width and agricultural pesticide contamination in Danish lowland streams: Implications for stream and riparian management. *Ecological Engineering*. 37 (12), 1990.

Roche, F., 1998. Transferts des produits phytosanitaires vers l'atmosphère, Mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, Document provisoire de la Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), *Pays de Loire*.

Rodgers, J.D., Jedral, W., Bunce, N., 1999. J. Electrochemical oxidation of chlorinated Phenols. *Environ Sci Technol*. 33, 1453.

Salghi, R., Errami, M., Hammouti, B., Bazzi, L., 2011. Pesticides in the Modern World-Trends in Pesticides Analysis. Edited by Margarita Stoytcheva . Publisheb by In Tech, 71.

Schwarzenbach, R.P., Escher, B., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, A.C., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313 (5790), 1072.

Schwarzenbach, R.P., Egli, T., Hofstetter, T.B., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2010. Global Water Pollution and Human Health ». *Annual Review of Environment and Ressources*. 35, 109.

Samsonov, Y.N., Pokrovskii, L.M., 2001. Sensitized photodecomposition of high disperse pesticide chemicals exposed to sunlight and irradiation from halogen or mercury lamp. *Atmospheric Environment*. 35, 2133.

Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P. and Wortham, H., 2000. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and longrange transport. *The Science of the Total Environment*. 263, 263.

Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 1999. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment*. 33, 4941.

Sauret, N., 2002. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J-P., Mirabel, P., 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*. 42, 544.

Scheringer, M., Salzmann, M., Stroebe, M., Wegmann, F., Fenner, K., and Hungerbühler, K., 2004. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environmental Pollution*. 128, 177.

Scheunert, I., 1992. Physical and physico-chemical processes governing the residue behaviour of pesticides in terrestrial ecosystems. In: EBING (1992): Chemistry of plant protection – Terrestrial behaviour of pesticides, 1.

Scheyer, A., 2004. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005a. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere*. 58, 1517.

Scheyer, A., 2005b. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., 2005c. A multiresidue method using ion-trap gas chromatography-tandem mass spectrometry with or without derivatisation with pentafluorobenzylbromide for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 381, 1226.

Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M., 2007b. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment*, 41, 3604-3618.

Scott, K. 1994. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, the IchemE Research Event. 1, 344.

Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry*. 111, 11682.

Segal-Rosenheimer, M. and Dubowski, Y., 2008. Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 200, 262.

Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N., **2006**. Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons Inc., New Jersey.

Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N., **1998**. From Air Pollution to Climate Change, 1st edition, J. Wiley, New York.

Sinclair, S.J. et Boxall, A.B.A., **2003**. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environmental Science and Technology*. 37, 4617.

Spalding, R.F., Exner, M.E.; Snow, D.D.; Cassada, D.A.; Burbach, M.E. & Monson, S.J., **2003**. Herbicides in groundwater beneath Nebraska's management systems evaluation area. *J. Environ. Qual.* 32, 92.

Spencer, W.F., Cliath, M.M., **1990**. Movement of pesticides from soil to the atmosphere. In: KURTZ (Ed.) (1990): Long range transport of pesticides, 1.

Sequeira, C.A.C., **1994**. Environmental Oriented Electrochemistry. Amsterdam, Elsevier.

Stoppelli, I.M. de Brito sa et Crestana, S., **2005**. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*. 31, 731.

Soulier, C., **2012**. These, Présence et devenir des alkylphénols, de leurs dérivés et des composés pharmaceutiques dans les effluents.

Strandberg, B., Hites, R.A., **2001**. Concentration of organochlorine pesticides in wine corks. *Chemosphere*. 44, 729.

Tsal, W., Cohen, Y., **1991**. Dynamic partitioning of semivolatile organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging. *Environmental Science and Technology*. 25, 2012.

Tuazon, E.C., Carter, W.P.L., Atkinson, R., Winer, A. M., Pitts, J. N., **1984**. Atmospheric Reactions of NNitrosodimethylamine and Dimethylnitramine. *Jr. Environ. Sci. Technol.* 18, 49.

Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Winer, A.M., and Pitts, J., **1986**. Atmospheric loss processes of 1,2-dibromo-3-chloropropane and trimethyl phosphate. *Environmental Science and Technology*. 20, 1043.

Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Goodman, M.A., Winer, A.M., **1988**. Atmospheric reactions of chloroethenes with the OH radical. *International Journal of Chemical Kinetics*. 20, 241.

Unsworth, J., Wauchope, R.D., Klein, A.W., Dorn, E., Zeeh, E., Yeh, S.M., Akerblom, M., Racke, K.D., Ruben, B., **1999**. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure and Applied Chemistry*. 71, 1359.

Van Dijk, H.F.G., Guicherit, R., **1999**. Atmospheric dispersion of current-use pesticides: a review of the evidence from monitoring studies. *Water, Air, and Soil Poll.* 115, 21.

Van Den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelth, J.H., Van Der Linden, A.M.A., **1999**. Emission of pesticides into the air. *Water, Air, and Soil Poll.*, 115, 195.

Van Jaarsveld, J. A., van Pul, W.A.J., de Leeuw, A.M., **1997**. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmospheric Environment*. 31, 1011.

Van Jaarsveld, J.A., Van Pul, W.A.J., **1999**. Modeling of atmospheric transport and deposition of pesticides. *Water, Air, and Soil Poll.* 115, 167.

Van Pul, W.A.J., de Leeuw, F.A.A.M., van Jaarsveld, J.A., van der Gaag, M.A., Sliggers, C.J., **1998**. The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere*. 37, 113.

Viel, J.F., Challier, B., Pitard, A., Pobel, D. **1998**. Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health*. 53, 65.

Vingarzan, R., **2004**. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38, 3431.

Vogel, J.R., Majewski, M.S. and Capel, P.D., **2008**. Pesticides in rain in four agricultural watersheds in the United States. *Journal of Environmental Quality*. 37, 1101.

Voos, G., Groffman, M., **1997**. Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil. *Biol Fertil*. 24, 106.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C., **2011**. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*. 159 (10), 2929.

Waite, D.T., Sproull, J.F., Quiring, D.V., Cessna, A.J., **2002**. Dry atmospheric deposition and deposition velocities of dicamba, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. *Analytica Chimica Acta*. 467, 245.

Wan, B.H., Wong, K.M., Mok, C.Y., **1994**. Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. *J Agric Food Chem*. 42, 2625.

Ware, G.W., Apple, E.J., Cahill, W.P., Gerhardt, P.D., Frost, K.R., **1969**. Pesticide drift. II. Mist blower vs. aerial application of sprays. *Journal of Economic Entomology*. 62, 4, 844.

Weiss, E., **2006**. thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III.

Whitby, K. T., **1978**. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*. 12, 135.

Wilson, J. I. B., Kulisch, W. **1996**. Diamond Thin Films. Berlin, Akademie Verlag.

World Water Assessment Programme. 2009. The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World. Paris: UNESCO, and London: Earthscan.

Worrall, F. et Kolpin, D.W., **2004**. Aquifer vulnerability to pesticide pollution – combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*. 293, 191.

Wu, Y.L., Wang, X.H., Li, Y.Y., Hong, S.H., **2011**. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Marine Pollution Bulletin*. 63 (5-12), 459.

Yao, Y., Harner, T., Blanchard, P., Tuduri, L., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Sverko, E., **2008**. Pesticides in the Atmosphere Across Canadian Agricultural Regions. *Environmental Science and Technology*. 42, 5931.

Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H., **1982**. Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. 16, 189.

Zamy, C.C., Mazellier, P., Legube, B., **2004**. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions. *Water Research*. 38, 20305.

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H., **2004**. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*. 130, 249.

***CHAPITRE II : PROTOCOLE
EXPERIMENTAL ET METHODES
ANALYTIQUES***

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour :

- ❖ La dépollution des eaux usées chargées en cyperméthrine et en 2-nitrobenzaldehyde par voie électrochimique.
- ❖ L'étude cinétique en phase homogène et photolyse de 2-nitrobenzaldehyde.
- ❖ L'étude cinétique en phase hétérogène de la réaction de Bupirimate avec l'ozone et les radicaux OH

I. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude électrochimique

I.1. Méthode électrochimique

La technique électrochimique utilisée au cours de ce travail est constituée par un potentiostat-galvanostat (modèle PGZ 100 associé à Volta-Master 4) qui permet de réaliser une électrolyse et mesurer la charge consommée. L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes de volume de 100 mL (Figure II-1). L'électrode de travail (ET) est une électrode d'oxyde de l'étain (SnO_2) ou de diamant dopé au bore de 1 cm^2 de surface. La contre électrode (CE) est une électrode de platine. L'électrode au calomel saturé (ECS) est utilisée comme électrode de référence (ER).

On introduit la solution de composé organique à étudier dans la cellule électrochimique en présence d'un sel de fond en l'occurrence NaCl à différentes concentrations. La solution à traiter est agitée continuellement pendant toute la période d'électrolyse. Pour saturer la solution en oxygène, on fait barboter de l'air comprimé dans la cellule électrochimique durant 180 min d'électrolyse. Le pH et le potentiel de la dégradation sont constamment contrôlés.

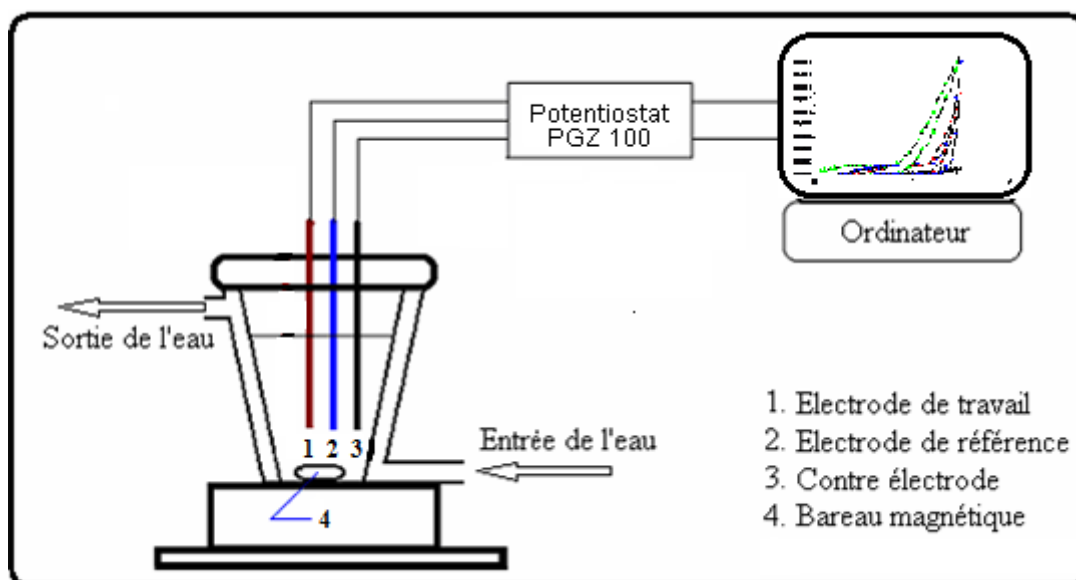


Figure II-1 : Schéma du montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse des composés organiques.

Lors de l'électrolyse, le courant imposé varie entre 40 et 80 mA. Les prélèvements de 2 ml se font toutes les 30 minutes d'électrolyse et sont analysés par la DCO et la CPG. La surface des électrodes SnO₂ et BDD sont régénérées avant chaque traitement électrochimique par l'acide sulfurique H₂SO₄ 1N.

I.2. Electrodes

Lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à celui du dégagement d'oxygène, des réactions compétitives consommant des électrons peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques présents au sein de la solution. Ces espèces oxydantes formées ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour. Les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. La comparaison des surtensions de dégagement d'oxygène montre que les oxydes de métaux et du diamant dopé au bore possèdent des fenêtres électrochimiques bien plus importantes que celle du platine. La polarisation positive dans la région de l'oxydation de l'eau entraîne la possibilité de production d'espèces très oxydantes et peu adsorbées. La surtension au dégagement d'oxygène augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode (**Trasatti, 1980**). Par exemple, l'électrode de diamant dopé au bore possède de plus faibles propriétés d'adsorption (**Marselli et al., 2003**) que le platine (**Gattrell et Kirk, 1993**). Dans notre travail de dépollution de l'eau chargée en pesticides deux électrodes ont été employées à savoir le dioxyde d'étain et le diamant dopé au bore.

I.2.1. Electrode de dioxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un composé chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable. Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent depuis de nombreuses années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières telles que leur caractère semi-conducteur de type n, une transmission optique élevée dans le domaine du visible (c'est à dire qu'il peut présenter une large gamme de conductivité électrique de l'ordre de 10^{-1} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), la réflexion dans l'infrarouge ainsi qu'une bonne résistance chimique afin de constituer des barrières thermiques transparentes. Récemment elles ont été utilisées sous forme de dépôts cristallins comme capteurs chimiques. L'oxyde d'étain présente un écart à la stoechiométrie du fait de l'existence de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_x avec $0,8 < x < 2,0$. Présent à l'état naturel, l'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile avec un

groupe de symétrie D_{4h} (Figure I-2). La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain (Breteau ,1911 ; Fichter et Stocker, 1914).

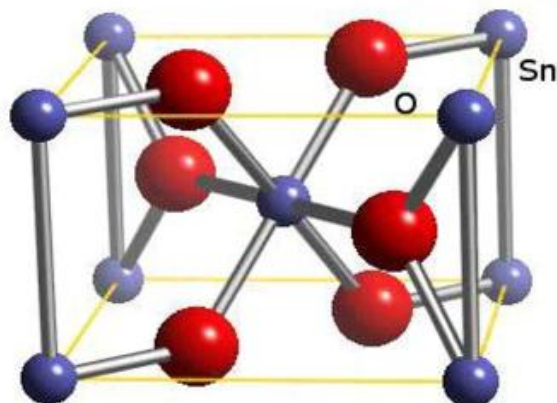


Figure II-2 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

L'analyse du diagramme potentiel-pH (Figure II.3) montre que le potentiel de réduction du dioxyde de l'étain en étain a lieu au potentiel de 1,35 V / ESH en milieu acide (pH = 2). Ceci indique que la fenêtre électrochimique sera limitée par la réduction du dioxyde de l'étain d'une part et par l'oxydation de l'eau d'autre part.

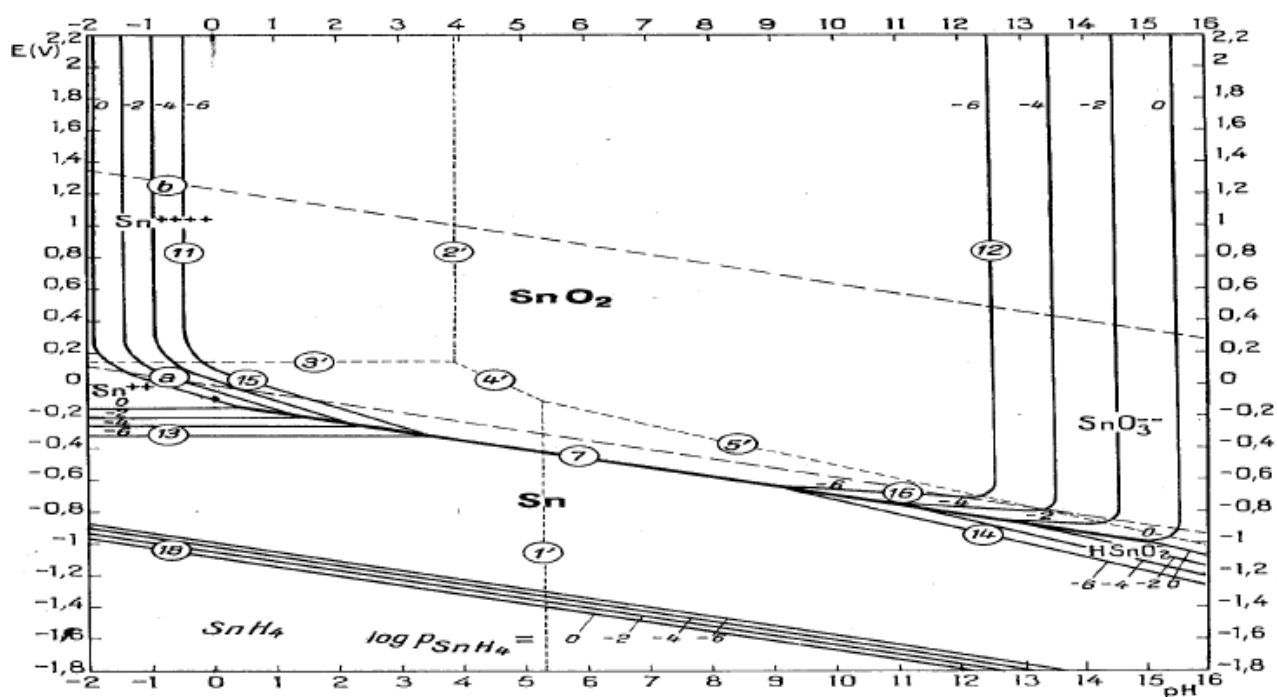


Figure II.3 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO_2 en milieu aqueux (à 25°C, figure établie en considérant les oxydes anhydres SnO et SnO_2), (Deltombe et al., 1963).

I.2.2. Electrode de diamant dopé au bore

L'électrode de diamant dopé au bore (DDB) est considérée comme un excellent matériau pour de nombreuses applications en raison de ses propriétés physiques et chimiques particulières telles que sa haute résistivité électrique, sa forte conductivité thermique (**Yamamoto et al., 1999 ; Sukhadolau et al., 2005**), sa grande résistance à la corrosion (**Swain, 1999**), son faible coefficient de friction, son inertie chimique, son extrême dureté ou encore sa transparence optique. Cependant, le diamant est un isolant à large bande interdite (5,5 eV) et était donc inutilisable en tant que matériau d'électrode en électrochimie jusqu'à ce que l'on découvre l'existence d'une conduction de type « p » liée à un dopage au bore et celle d'une conduction de type n due à l'incorporation d'azote (**Hupert et al., 2003**). Le dopage du diamant par des atomes de bore le rend semi-conducteur de type « p » en créant un niveau accepteur dans sa bande interdite. Certaines propriétés électrochimiques macroscopiques de base de ce matériau sont bien connues, mais il reste cependant à comprendre de nombreux aspects concernant les relations entre structure, composition de la surface et réactivité de l'électrode. En effet, les propriétés électrochimiques du diamant dopé bore peuvent être influencées par de nombreux facteurs, tels que le taux de dopage, la morphologie, les impuretés (carbone graphitique), l'orientation cristallographique, et surtout les terminaisons de surface. Le degré d'influence de ces facteurs sur la réponse électrochimique dépend fortement du mécanisme de la réaction à l'électrode pour un couple redox donné. Le diamant dopé au bore utilisé dans cette étude a été élaboré par le **CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique)** à Neuchâtel. Les films de diamant dopé au bore possèdent des propriétés électrochimiques remarquables qui les distinguent nettement des autres électrodes de carbone hybridé sp^2 , telles que le carbone vitreux, le graphite pyrolytique ou encore les pâtes de carbone. Parmi celles-ci, nous pouvons citer :

- Une large fenêtre de potentiel électrochimique en milieu aqueux et non-aqueux (**Yoshimura, 2002**). La largeur de cette fenêtre diminue avec la qualité du film et l'incorporation d'impuretés de carbone non-diamant de type sp^2 . Dans le cas d'un film de faible qualité, la fenêtre d'électro inactivité est comparable à celle obtenue sur carbone vitreux ou graphite pyrolytique hautement orienté (**Martin et al., 1996**).
- Une très faible capacité de double-couche, et un faible et stable courant résiduel, ce qui conduit à un bon rapport signal sur bruit. L'épaisseur de la double-couche est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle du carbone vitreux (**Swain et al., 1993**).

- Une stabilité de la réponse à long terme, et une forte tendance à résister à la désactivation.
- Une transparence optique dans les régions de l'UV/visible et de l'IR du spectre électromagnétique, propriété particulièrement intéressante pour des mesures spectro électrochimiques. Cette propriété est dégradée lorsque la concentration en bore augmente.
- Une biocompatibilité, particulièrement intéressante pour notre étude.
- Une absence de sites d'adsorption à la surface du diamant dopé bore (**Swain, 1999 ; Ferro et Battisi, 2002 ; Goeting et al., 1998 ; Yano et al., 1998**). **Swain (1999)** a montré que les molécules polaires s'adsorbent très peu sur des surfaces de diamant non pré-traitées, contrairement au carbone vitreux ou au graphite pyrolytique hautement orienté (**Xu et al., 1998**).

I.3. Électrolytes utilisé

Durant cette étude nous avons utilisé le Cypermethrine et le 2-Nitrobenzylaldéhyde comme agents polluant. La solution d'électrolyse est préparée dans un électrolyte support en chlorure de sodium à différentes concentrations.

I.3.1. Préparation de la solution

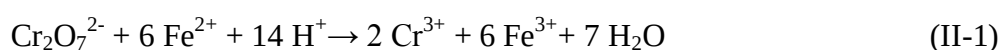
Dans une fiole jugée de 100 ml, on introduit des volumes bien connue de nos composées organiques (Cypermethrine et 2-Nitrobenzylaldéhyde) et une concentration de sel support NaCl. Puis, on fait agiter la solution pendant une durée de 5 min. La solution préparée est ensuite introduite dans la cellule électrochimique.

I.4. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène

La Demande Chimique en Oxygène (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 physicochimique. 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, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$). 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.

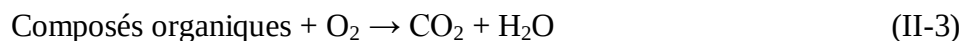
La concentration de la solution de Fe (II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions.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



D'une manière simplifiée, on peut écrire la réaction comme suit:



Qui est équivalent en terme de DCO à :



Les échantillons sont prélevés au cours de l'électrolyse à différents intervalles de temps (chaque 30 min). Ils sont oxydés par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et portés à reflux 180 °C pendant 2h. L'excès de bichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr. La valeur de la DCO est calculée à partir de l'expression :

$$\text{DCO} = \frac{(V_{\text{SDM}} - V_{(\text{SDM})\text{éch}}) \times C_{\text{SDM}}}{V_0} \times 8000 \text{ mg d'O}_2/\text{L} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

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

$V_{(\text{SDM})\text{éch}}$: 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.

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 (Torimoto et al.,

1996). Le taux d'abattement (ou l'efficacité de minéralisation) a été déterminé pour différents temps de réaction par la relation suivante :

$$\%DCO = \frac{(DCO)_i - (DCO)_t}{(DCO)_i} \cdot 100 \quad (II-5)$$

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

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

I.5. Analyse par la chromatographie en phase gazeuse

I.5.1. Principe de la CPG

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue et extrêmement sensible. Son développement est dû, entre autres, à sa polyvalence permise par le grand nombre de phases stationnaires disponibles; aussi par la variété des détecteurs et la rapidité de la mise au point d'analyses nouvelles. La séparation sur colonne se fait sur des composés à l'état gazeux. L'analyse des composés en phase liquide ou solide impose donc de les porter à l'état de vapeur par chauffage; ce qui limite l'emploi de la CPG à des molécules thermostables. Suivant que la phase stationnaire se comporte comme un liquide immobilisé ou comme un solide, la CPG correspond à un type de chromatographie de partage gaz/liquide, ou d'adsorption gaz/solide.

I.5.2. Appareillage

L'appareillage utilisé est constitué par :

- Un chromatographe phase gazeuse, de marque HP, équipée d'un détecteur à capture d'électron (CPG/ECD).
- Un évaporateur rotatif sous vide de marque Buchi 114
- Ballons ronds de capacité 500 ml
- Ampoules à décanter de capacité un litre
- Un culbuteur de marque agitelec
- Un système de filtration sous vide de marque Vac Élut SPS 24
- Une pompe à vide
- Micropipette de 0, 1 à 1 ml

Des solutions étalons standards sont préparées pour établir des courbes d'étalonnage. La gamme de concentration varie de 0 à 1,5 µg/l. l'aire du pic obtenu par injection des échantillons inconnus est quantifiée à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues pour chaque standard.

I.5.3. Protocole d'extraction à partir de l'eau

L'extraction des pesticides à partir des échantillons d'eau a été conduite selon la méthode décrite par Jamet (**Jamet et al., 1975**). Chaque échantillon d'eau de 250 ml est introduit dans une ampoule à décanter contenant 5 g de NaCl. L'extraction est effectuée en premier lieu par un volume de 70 ml d'hexane puis elle est refaite deux fois par un 50 ml du même solvant. L'ensemble est soumis à une agitation mécanique pendant 5 min. Après décantation, les phases organiques rassemblées puis séchées sur sulfate de sodium anhydre sont ensuite évaporées sous vide à l'aide de l'évaporateur puis repris dans 5 ml d'hexane. Ce dernier est soumis à une évaporation sous courant d'azote. Enfin le résidu sec obtenu est solubilisé dans 1 ml d'hexane pour être analysé par la (CPG/ECD). (**Alami, 2004**)

I.5.4. Conditions chromatographiques.

Les analyses sont réalisées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse de marque HP Hewlett Packard 6890 ; équipé d'un détecteur à capture d'électrons (CPG/ECD). Les conditions chromatographiques sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Conditions chromatographiques de l'analyse des pesticides

Injection	<u>Programmation de température :</u> Température initiale : 80 °C Temps initial : 0.10 min 1ère programmation : vitesse de 80 °C/min jusqu'à 250 °C. Volume injecté : 1 µL
Colonnes chromatographiques	HP-5 (5 % de copolymère de diphényle-95% diméthylpolysiloxane) 25 m x 0,32 mm, 0,52µm épaisseur du film
Détecteur débit	<u>Programmation de température :</u> Température initiale : 80 °C La programmation se fait avec une vitesse 15 °C/min jusqu'à 250 °C avec palier de température pendant 1,0 min. <u>Gaz vecteur :</u> On utilise l'Hélium comme gaz vecteur avec un débit de 2,6 ml/min pour la colonne HP-5.

II. Dispositifs expérimentaux utilisés pour les études cinétiques

Pour réaliser ces travaux travail nous avons utilisé les dispositifs expérimentaux suivant:

- La spectrométrie d'absorption UV-visible pour la mesure des sections efficaces d'absorption de 2-Nitrobenzaldehyde.
- La chambre de Simulation Atmosphérique (CSA-GSMA-Reims) pour effectuer des mesures relatives des constantes de vitesse des réactions OH avec le composé 2-Nitrobenzylaldéhyde à différentes températures. Ce montage est couplé avec un spectromètre FTIR
- Un réacteur Photochimique, pour les études cinétiques en phase hétérogène de la réaction de Bupirimate avec l'ozone et les radicaux OH

II.1. La spectrométrie d'absorption UV-visible pour la mesure des sections efficaces d'absorption de 2-Nitrobenzaldehyde.

Un composé est photolysable dans l'atmosphère s'il présente une capacité d'absorption importante des rayonnements solaires. De ce fait, il est important de connaître les spectres UV-Visible des composés séjournant dans l'atmosphère. Ces données permettent d'estimer leurs constantes de photodissociation atmosphériques. En outre, ces données sont aussi utiles pour la quantification de ces espèces.

II.1.1. Montage expérimental

La section efficace de notre composé a été déterminée en phase gazeuse en mesurant le flux lumineux avant et après absorption pour des échantillons dont la concentration est bien connue.

Le montage expérimental utilisé est représenté dans la figure II-4. Il se compose de :

- Différentes cellules de longueur 50 et 100 cm, double parois, en pyrex à simple passage, ont été utilisées et ayant un diamètre de 2 cm. La circulation d'un liquide entre les parois, à l'aide d'un cryostat, assure l'homogénéisation et la régulation de la température dans un intervalle qui varie entre 25°C et 100°C. Deux fenêtres optiques en quartz transparentes sont collées à l'extrémité de cette cellules pour permettre le passage des rayonnements UV qui proviennent d'une lampe à deutérium.

- La source de fond est une lampe classique à deutérium à faible puissance pour minimiser la photolyse (30W). Le spectre d'émission de cette lampe est situé dans le domaine spectral 180 et 400 nm. Le faisceau lumineux fourni par cette lampe est focalisé à l'entrée du monochromateur au moyen d'une lentille
- Un monochromateur de type Czerny-Turner Horiba Jobin-Yvon iHR 320 qui se compose de trois réseaux hyalographiques de 900, 1200 et 1800 traits/mm avec une dispersion de $2,35 \text{ nm.mm}^{-1}$. La calibration du monochromateur en longueur d'onde a été faite en utilisant une lampe de mercure basse pression. En outre, la précision du spectrophotomètre est estimée à $\pm 0.02 \text{ nm}$. La résolution spectrale ($0,2 \text{ nm}$).
- À la sortie du monochromateur le faisceau traverse longitudinalement la cellule qui contient le composé. A la sortie de la cellule, le signal est détecté par un photomultiplicateur (Hamamatsu R955. Celui-ci est placé à l'autre extrémité de la cellule.
- Une interface électronique qui relie le monochromateur et PM à un Micro-ordinateur. Elle permet le pilotage du spectromètre et l'acquisition des signaux détectés par le PM. L'ensemble est commandé par le logiciel 'SynerJy' de Horiba Jobin-Yvon
- La cellule est connectée à une ampoule qui contient l'échantillon qui est préalablement purifié par plusieurs cycles successifs incluant le refroidissement, le pompage et le retour à la température ambiante. La régulation de la température d'ampoule a été assurée par des éléments chauffants.
- Le contrôle et la mesure de pression se fait à l'aide d'un capteur de pression de type MKS Baraton, ce capteur opère dans un domaine de 0 à 10 Torr.
- La mesure de la température a été faite à l'aide de deux sondes collées dans les deux extrémités de la cellule.

Ce dispositif présente l'avantage d'envoyer dans la cellule qu'un faisceau monochromatique, minimisant ainsi les réactions de photolyse des composés étudiés.

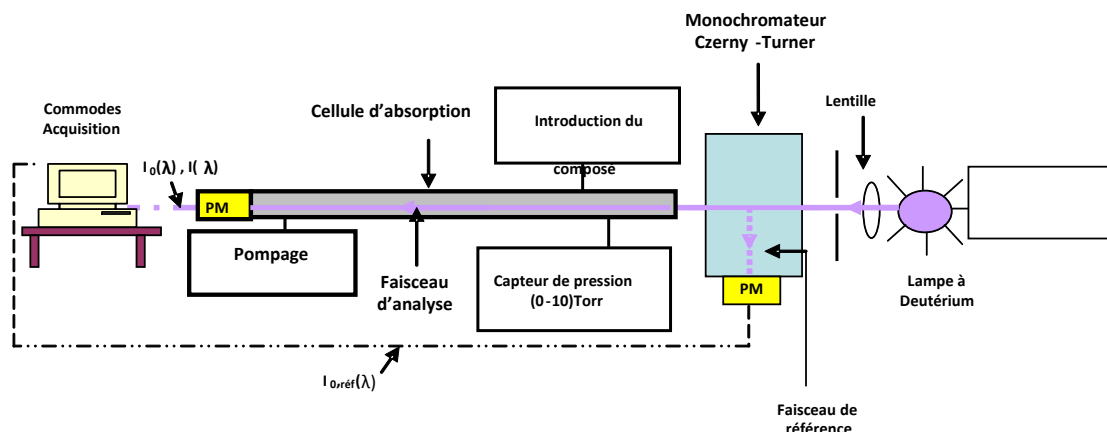


Figure II-4: Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV-visible

II.1.2. Protocole expérimental

La cellule a été nettoyée plusieurs fois, avant chaque manipulation par l'air et par pompage. A noter que la source du fond continu est allumée à l'avance pour qu'elle atteigne son maximum de stabilité. Au moment, le vide est satisfaisant, le flux lumineux incident, $I_0(\lambda)$ traversant la cuve vide est mesuré. On introduit ensuite le composé dans la cellule sous forme gazeux à une pression inférieure à sa pression de vapeur.

La détermination des sections efficaces d'absorption a été calculée à l'aide de la relation de Beer Lambert:

$$\sigma_{\lambda} = \ln\left(I_0(\lambda)/I(\lambda)\right) \frac{1}{L} \cdot \frac{R}{P} \cdot \frac{T}{N} \quad (\text{II-6})$$

Où σ_{λ} est la section efficace absolue d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), L : le trajet optique (cm), R : la constante des gaz parfaits ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T : la température (K), P : la pression (atm) et N : nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

Un certain nombre des précautions s'imposent pour minimiser les sources d'erreur sur la détermination des sections efficaces à savoir:

- La calibration en longueur d'onde (λ) du monochromateur à l'aide des raies atomiques de référence (Hg) proches du domaine spectral étudié.

- L'élimination des impuretés par distillation des produits sous vide.
- L'optimisation des conditions expérimentales (pression et longueur optique) pour obtenir une densité optique comprise entre 0,1 et 2,5, domaine où l'erreur sur la section efficace est minimale.
- L'enregistrement, pour un même domaine spectral de 5 à 6 expériences. La valeur moyenne de ces différentes déterminations fournit alors la valeur de la section efficace pour la longueur d'onde considérée.

II.2. Etudes cinétiques en phase gazeuse

L'étude cinétique d'oxydation d'un composé par les radicaux OH consiste à déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions. Les expériences ont été réalisées dans des conditions simplifiées proches des conditions atmosphériques. L'évolution du milieu réactionnel est suivie soit par l'analyse optique dans le moyen Infra Rouge ou soit par la Chromatographie en Phase Gazeuse. Dans ce travail, nous avons aussi utilisé les analyses GC/MS/SPME pour suivre la cinétique de pholyse de l'ortho- nitro-benzaldehyde.

II.2.1. Chambres de simulation Atmosphérique (CSA)

La chambre de Simulation Atmosphérique rigide a été utilisée pour réaliser les études cinétiques des réactions entre les radicaux OH et les composés le 2-Nitrobenzaldehyde ainsi que sa photolyse. Le dispositif expérimental utilisé est décrit par le schéma général représenté par la figure II.5. Il s'agit d'une chambre de simulation atmosphérique couplée avec un spectromètre FTIR, qui a été décrite lors des précédents travaux de thèses (**EL Masri, 2014; Messaadia, 2013; El Rachidi, 2012; Errami, 2012**). Le montage expérimental est décomposé en quatre grandes parties différentes reliées entre elles :

- **Le réacteur photochimique** : Le réacteur photochimique, c'est un réacteur à triple paroi réalisé en pyrex, l'utilisation de ce matériaux a pour but de réduire les effets parois, ainsi que faciliter le passage de rayonnements lumineux photolytiques supérieurs à 300 nm en terme de transparence. Ce réacteur se composé d'une thermalisable à l'intérieure du quelle est placé un système à réflexions multiples. Les dimensions de la cellule interne sont : diamètre de 20 cm, 2 m de longueur. Ce réacteur à un volume total de 64 litre. Le système de réflexions multiples est composé de miroirs de rayon de courbure de 2 m. Ils sont conçus pour travailler dans le

domaine spectral Infra Rouge. Protégés par une couche d'or, cette dernière a un pouvoir de réflexion strictement supérieur de 90 % dans le moyen IR. Pour éviter la condensation des produits chimiques sur les fenêtres optiques et les parois, l'ensemble de cette cellule est contenu dans une enceinte en pyrex dans laquelle on fait le vide. La température est contrôlée par la circulation d'un fluide, à l'aide d'un cryostat, entre la première et la deuxième paroi avec un intervalle de -60 à 100 °C. Le réacteur est entouré par une cuisson en bois recouvert intérieurement d'aluminium pour uniformiser le rayonnement. Dans les extrémités du réacteur il y a deux fermetures de flasque en inox qui supportent : Les différentes lignes d'introduction des composés dans le système réactif et des piquages pour les prélèvements SPME. Les supports des miroirs et les vis micrométriques permettant les réglages de trajet. Deux fenêtres optiques type ZnSe dont les caractéristiques physiques et optiques permettent le passage des rayonnements de la région spectrale comprise entre (750-4000 cm^{-1}).

- **Le système d'introduction des réactifs et de contrôle :** Ce système se compose d'un débitmètre massiques pour réguler l'introduction d'air. Ce flux d'air est utilisé pour entraîner, une quantité bien précise (quelques microgrammes) du réactif à étudier. Celui-ci est contenu dans une ampoule à deux voies. Pour s'assurer que tout le réactif est introduit dans la cellule, on chauffe doucement l'ampoule durant l'introduction. Un capteur de pression de type MKS Baratron qui permet la mesure de la pression dans le réacteur. La variation température est contrôlée par la circulation de fluide entre les deux parois de la cellule. Cette régulation de température est commandée par un thermostat Julabo FPW 90, dont il nous permet d'avoir de basse ou de hautes températures (éthanol, eau). Cette température varie dans un domaine qui varie entre -60 et +100°C. Deux sondes de température de platines (Pt 100-DIN 43760) sont placées aux extrémités du réacteur.
- **Système de photolyse** Afin d'activer le milieu réactionnel, génération des radicaux OH à partir de l'acide nitreux ou études de photolyse, une série de 24 lampes fluorescentes installées d'une manière symétriques le long de la cellule pour assurer une photolyse homogène. Ces lampes de type (Philips, TL 40W/05) ont une longueur de 120 cm. Le domaine spectral d'émission de ces lampes est compris entre 300 et 460 nm avec un maximum au voisinage de 365 nm (voir spectres en annexe I). En outre les lampes sont commandées d'une manière individuelle par un interrupteur afin de fixer la quantité de lumière.

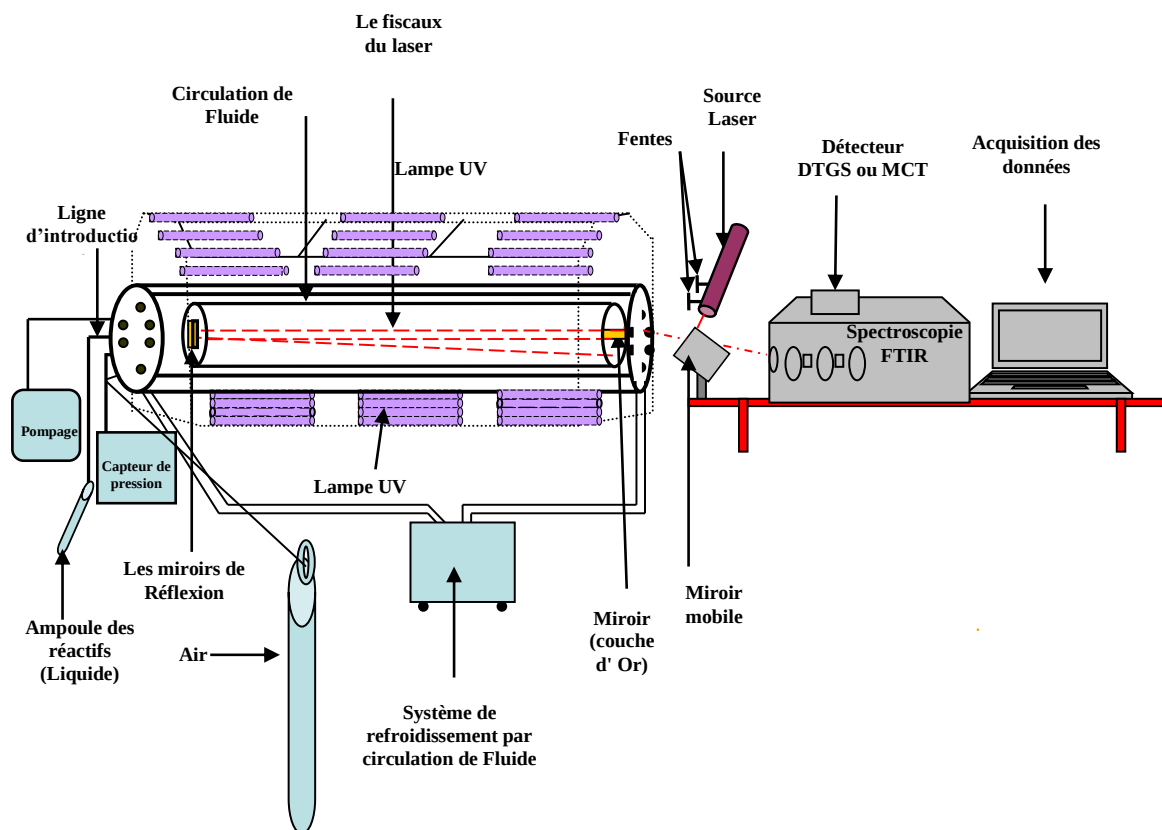


Figure II-5 : Chambre de Simulation Atmosphérique à GSMA-Reims

- L'introduction d'acide nitreux, synthétisé in situ, se fait aussi par entraînement au moyen d'un flux d'air ou d'azote. Les détails de synthèse de HNO_2 sont donnés dans l'annexe III.
- **Le système d'analyse du milieu réactionnel**, celui-ci est composé principalement d'un Spectromètre FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier). Cet appareil est de marque Equinox 55 (Bruker, Wissembourg, France) permet de mesurer in situ les concentrations des espèces en phase gazeuse. Les spectres sont acquis dans un domaine de 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution maximale de 0,5 cm^{-1} . La source IR est constituée d'un filament de carbure de silicium SiC qui est chauffé à des températures de l'ordre de 1500°C afin qu'il rayonne dans un domaine spectral entre 10000 et 250 cm^{-1} avec une émission maximale à 5300 cm^{-1} . Son intensité est ajustée par l'utilisation d'un diaphragme dont l'ouverture permet de modifier l'intensité de la lumière entrant dans l'interféromètre de type Michelson. Ce dernier est composé d'une lame séparatrice (multicouche de KBr) semi-transparente. Cette lame divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux de même énergie, l'un réfléchi vers un miroir fixe et l'autre transmis vers un miroir mobile. Les deux faisceaux retours issus des deux miroirs interfèrent sur la séparatrice en générant des interférences constructives ou destructives. L'ensemble de ces interférences produit un interférogramme. Ce dernier représente l'intensité globale du faisceau en fonction de la différence de marche optique qui contient les informations sur le spectre de la lumière transmise. Le spectre est calculé à partir de l'interférogramme grâce à l'algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT). L'appareil est muni de deux détecteurs : (1) Un détecteur DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) qui génère un courant proportionnel au différentiel de température entre ses 2 faces. (2) Un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui est constitué d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte. Ce détecteur nécessite un refroidissement à l'azote liquide. L'acquisition des spectres et leur traitement sont assurés par le logiciel OPUS (OPUS, BRUKER).
- **Système permettant le couplage IRTF avec la chambre de simulation atmosphérique :**
Un système optique est conçu pour lier l'IRTF à la chambre de simulation (Figure II-6). Il se compose de quatre miroirs plans et des vis micrométriques afin d'extraire les faisceaux infrarouge qui provient du spectromètre de type Equinox 55 et l'envoyer par la

suite vers la chambre de simulation. L'emplacement de ce système se situe dans un compartiment échantillon du spectromètre. A l'aide des miroirs les réflexions de faisceau sont focalisées vers le détecteur (MCT ou DTGS). Le réglage et l'alignement du spectromètre IR et de la chambre de simulation atmosphérique sont réalisés au moyen d'un laser d'alignement He-Ne.

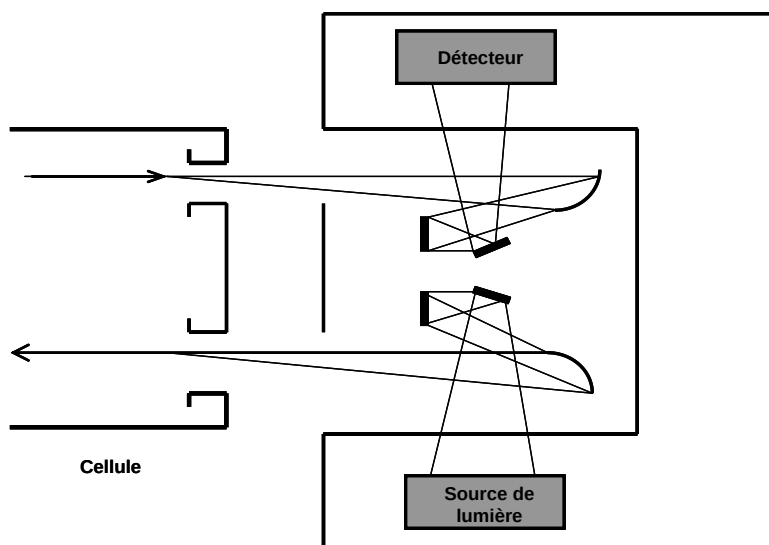


Figure II-6 : *Schéma du système optique de l'IRTF*

- **Analyse Par GC/MS/SPME :** Les prélèvements chromatographiques sont assurés par l'utilisation des fibres SPME, supelco, de silice fondue revêtue d'un polymère (polydiméthylsiloxane). Cette fibre est reliée à un piston en acier qui peut glisser dans un corps cylindrique d'une aiguille. L'ensemble fibre et piston peut coulisser à l'intérieur de l'aiguille. L'extrémité du réacteur est munie d'un support en téflon sur lequel est fixé un septum. Ce dernier permet l'introduction de l'aiguille, support du fibre SPME et ainsi l'exposition du fibre SPME dans le milieu réactionnel pendant un certain temps bien optimisé. Après exposition, la fibre est retirée du réacteur pour analyse. Cette technique a été utilisée uniquement lors de la photolyse de 2-NBA afin d'identifier les produits de la réaction. Les paramètres analytiques du GC-MS sont donnés dans l'annexe IV.

II.3 dispositif utilisé pour les études cinétiques en phase hétérogène

Le protocole expérimental consiste à déposer, sur une plaque de quartz, un film de pesticide. Ce dépôt est soumis à une atmosphère oxydante. Les concentrations de l'agent oxydant (acide nitreux (dans le cas d'OH) et l'ozone) sont suivies par spectroscopie UV-VIS. A intervalles de temps croissants, la concentration résiduelle du pesticide dans le dépôt est suivie par GC/MS en mode SIM. Le montage et le protocole expérimentaux pour étudier la réactivité hétérogène des pesticides sont décrit en en détail dans les thèses de **O. El.Mouden (2011)**, **El Rachidi (2012)** et **M. Errami (2012)** :

II.3.1 Réacteur photochimique

C'est une cellule en pyrex ayant une longueur de 1 m et un diamètre de 5 cm. Cette cellule est fermée par deux fenêtres de quartz sur les deux extrémités. Le choix des fenêtres à base de quartz permet le passage du faisceau lumineux provient d'une lampe à deutérium (D_2). Ce faisceau est focalisé à l'entrée du réacteur par une lentille. Le faisceau émergent est focalisé à l'aide d'une lentille à l'entrée d'un spectromètre. Dans cette étude nous avons utilisé, spectromètre UV-visible Avaspec-2048. Il est de type Czerny-Turner de focale 75 mm, muni d'un réseau holographique de 600 l.mm^{-1} , sa résolution de 1,2 nm. La détection est multicanal est réalisé à l'aide d'une matrice CCD 2048 pixels. L'ensemble est commandé par un logiciel « Avaspec 7.7 ». Le réacteur est muni d'un système d'entrées et de sorties, assurant l'arrivée et l'évacuation des gaz. La mesure de pression est assuré par un capteur de pression 0-1000 Torr de type Edwards 655AB 1000TR. Le réacteur est placé dans une enceinte cylindrique muni de 10 lampes UV émettant des longueurs d'onde centrées à 365 nm. Ces lampes activent le milieu réactionnel lors des études d'oxydation des pesticides par les radicaux OH. (**Figure II-7**)

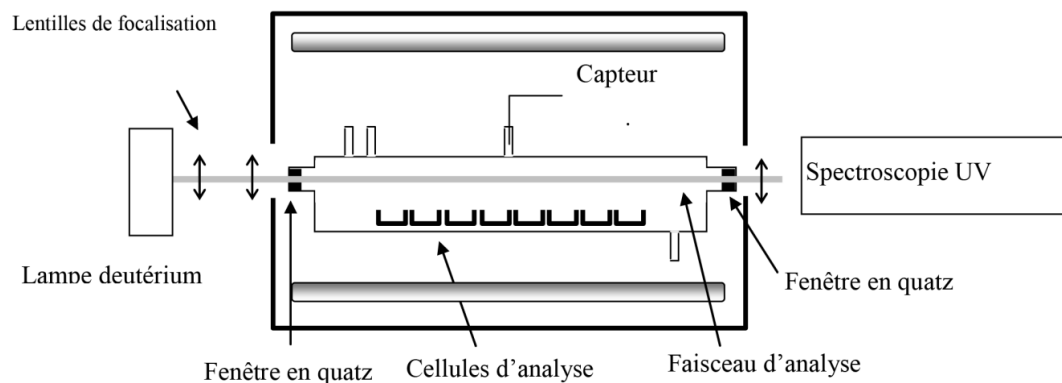


Figure II-7 : Schéma du réacteur

II.3.2 Préparation de l'échantillon

Une dizaine des nacelles (60x30x10) en quartz, contaminé par le pesticide, (**Figure II-8**) sont introduites dans le réacteur. Le dépôt de pesticide a été mis en place par évaporation d'un mL d'une solution de 1 ppm contenant le produit dissout dans le dichlorométhane. Par la suite ces nacelles ont été exposées soit à la lumière ou à une atmosphère oxydante contenant de l'ozone ou des radicaux OH dans le réacteur photochimique.

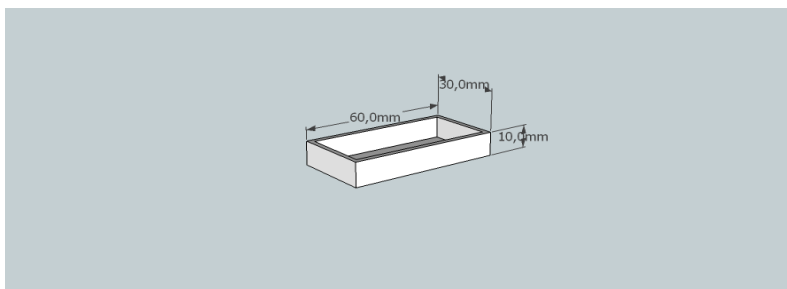


Figure II-8 : Dimensions de la nacelle de quartz

Les résidus de pesticides sont extraits plusieurs fois par le dichlorométhane, le volume final est complété à 10 mL. Le rendement d'extraction est de $(96 \pm 7 \%)$. Des échantillons non exposés et extraits sont utilisés comme témoin dans nos analyses. Le dépôt extraits sont analysés par GC-MS. Les résultats sont exprimés en concentrations relatives A / A_0 où A est la réponse analytique du résidu de pesticide extrait ayant été

exposé à une atmosphère oxydante et A_0 la réponse analytique du pesticide déposé dans une nacelle puis ré-extrait sans avoir subi d'oxydation.

II.3.3 Oxydation par l'ozone

L'introduction de l'ozone dans le réacteur a été réalisée à partir d'un courant d'oxygène dans un ozonolyseur à haute tension. Une spectroscopie UV utilisé pour contrôler la concentration de l'ozone à 254 nm, le calcul de cette concentration a été faite selon loi de Beer Lambert sachant que la section efficace d'absorption de l'ozone à 254 est : $\sigma = 1,128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ (**Brion et al. 1998**). Pour éviter tout risque de photolyse nous avons réalisé nos expériences dans l'obscurité. Pour régler la pression entre 100 et 450 Torr, nous avons utilisé un courant d'air auxiliaire. Durant chaque expérience la concentration de l'ozone est maintenue constante. A la sortie du réacteur, l'excès d'ozone a été détruit par voie catalytique au moyen d'un fil d'argent chauffé à 70°C environ. Un autre piège est aussi placé avant la pompe pour piéger les gaz toxique. À différents intervalle de temps les nacelles ont été prélevées afin d'extraire le dépôt et effectuer les analyses par GC/MS.

II.3.4 Oxydation par les radicaux OH

Les radicaux OH ont été générés par la photolyse de l'HONO à des longueurs d'onde inférieure à 400 nm. HONO a été obtenue suite à l'ajout goutte à goutte d'acide sulfurique 10% sur une solution de nitrite de sodium anhydre dans 0,2 M. L'introduction de l'HONO dans le réacteur a été faite à l'aide d'un débit d'air synthétique. Les concentrations d'HONO ont été suivis et contrôlés à l'aide de spectroscopie UV/Visible à une longueur d'onde maximale de 354 nm, où l'absorption de l'acide nitreux est forte avec $\sigma_{\text{HONO}} = 4,87 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ M}^{-1}$ (**Sander et al., 2006**). Le fait que la concentration des radicaux OH reste difficile à déterminer techniquement à l'intérieur du réacteur, nous réalisé nous études cinétique en mode relatif. Ainsi nous avons utilisé des références dont la réaction avec les radicaux OH dans la phase hétérogène est bien connue. Dans ce travail les références utilisées ($\text{cm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont :

Le terbuthylazine dont la constante à 25 °C est $k_{\text{terbuthylazine}} = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-13}$

et le (4-chlorophényl)(3,4-diméthoxyphényl) (CPMPM) , $k_{\text{CPMPM}} = (1,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$

Le protocole expérimental consiste à soumettre, des nacelles dopées par le composé à étudier ainsi que celles contaminées par le composé référence à la même atmosphère photo-oxydante. Les prélèvements des deux composés sont effectués au même temps à intervalles croissants.

II.4 Exploitation des résultats expérimentaux

II.4.1 Réaction d'ozonolyse :

Dans ce travail nous avons utilisé deux approches de cinétique hétérogène pour exploiter nos résultats : Le modèle de Langmuir-Hinshelwood(LH) et le modèle de Langmuir-Rideal (LR).

- **Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) :**

D'après ce modèle, pour que la réaction ait lieu, il faut que les deux réactifs soient adsorbés sur la surface du support. Le pesticide *P* qui fait l'objet de ce travail, est déjà déposée sur la surface du support qu'on a utilisé (quartz). C'est pourquoi, dans le cadre du modèle de LH, seules les molécules d'ozone vont devoir s'adsorber sur les sites disponibles avant de réagir avec le pesticide. La vitesse de la réaction va alors dépendre de l'adsorption de l'ozone et de la réaction surfacique entre l'ozone et le pesticide adsorbés.

Le mécanisme réactionnel se déroule selon les deux étapes suivantes:

Etape 1: Adsorption de l'ozone



Où K_{O_3} est la constante d'adsorption en cm^3 .

Etape 2: Réaction entre les deux espèces adsorbées



Où $k_{\text{O}_3}^s$ est la constante de vitesse surfacique de la réaction (III-8) ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

C'est on considère que l'ozone gazeux est de concentration constante, ça permet de conclure que la cinétique de la réaction et de pseudo premier ordre, de ce fait la réaction (II-8) peut s'écrire de cette façon :

$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3}^s \cdot [P]_s \cdot [O_3]_{ads} = k_{obs} [P]_s \quad (II-9)$$

$$\text{Avec} \quad k_{obs} = k_{O_3}^s \cdot [O_3]_{ads} \quad (II-10)$$

k_{obs} est la constante cinétique observée de pseudo premier ordre, qui n'est que le produit de la constante de vitesse de la réaction surfacique par la concentration d'ozone adsorbé. $[O_3]_{ads}$ et $[P]_s$ sont respectivement les concentrations surfaciques de O_3 et du pesticide (molécule.cm⁻²) avec:

$$[O_3]_{ads} = [SS] \cdot \theta_{O_3} \quad (II-11)$$

θ_{O_3} est le taux de recouvrement de la surface par l'ozone et $[SS]$ représente la quantité totale des sites d'adsorption en terme de concentration surfacique. Selon la théorie des isothermes d'adsorption de Langmuir modifiée (**Seinfeld et Pandis, 1998**) θ_{O_3} est donné par la relation :

$$\theta_{O_3} = \frac{K_{O_3} \cdot [O_3]_g}{1 + K_{O_3} \cdot [O_3]_g} \quad (II-12)$$

K_{O_3} et $[O_3]_g$ sont respectivement la constante d'équilibre de l'ozone entre la phase gazeuse et la surface et la concentration de l'ozone en phase gazeuse.

En substituant θ_{O_3} par son expression (II-12) dans (II-10), on obtient:

$$k_{obs} = \frac{k_{O_3}^s [SS] \cdot K_{O_3} [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g} = \frac{k_{max} K_{O_3} [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g} \quad (II-13)$$

L'ajustement de l'équation (III-13) par moindre carré permet d'extraire k_{max} , la constante de vitesse maximale qui puisse être atteinte et de la constante d'adsorption de l'ozone sur la surface (K_{O_3}).

- **Modèle de Langmuir-Rideal (LR)**

Ce modèle suppose que la réaction se produit suite à une collision entre l'ozone gazeux et le pesticide déjà en phase solide selon une seule étape:



avec k_{O_3} (cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) est la constante cinétique d'ozonolyse.

Selon ce modèle, l'équation cinétique de réaction s'écrit :

$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \cdot [P]_s = k_{obs} \cdot [P]_s \quad (II-15)$$

$$\text{Avec} \quad k_{obs} = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \quad (II-16)$$

Dans ce cas, la droite k_{obs} en fonction de la concentration du l'ozone gazeux est une droite dont la pente n'est autre que la constante de vitesse k_{O_3} .

II.4.2 Réaction avec les radicaux OH :

La méthodologie utilisée pour l'étude de la réactivité vis à vis des radicaux OH implique l'oxydation du composé à étudier, noté Réactif (bupirimate ou 2-NBA) et de la référence (Ref) par les radicaux OH. D'autres réactions secondaires comme la photolyse (par exemple dans le cas de 2-NBA), réactions aux parois et d'autres réactions de premier ordre comme la réaction avec HONO sont susceptibles de se produire. Les réactions impliquées sont donc les suivantes :



$$\text{avec} \quad -\frac{d[\text{Réactif}]}{dt} = k_{OH} \cdot [\text{Réactif}] \cdot [\text{OH}] + k_p \cdot [\text{Réactif}] \quad (II-19)$$



$$\text{Avec} \quad -\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = k_{OH} \cdot [\text{Ref}] \cdot [\text{OH}] + k' \cdot [\text{Ref}] \quad (II-22)$$

Les réactions (II-18) et (II-21) représentent toutes les réactions secondaires du Composé à étudier et de la référence de premier ou pseudo premier ordre (photolyse, réactions avec les parois.). k_p et k_p' sont donc les sommes des constantes de pseudo premier ordre des réactions secondaires et de la constante de photolyse respectivement du Composé à étudier R et de la référence.

les équations (II-19) et (II-22) conduisent à la relation suivante:

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \ln \left(\frac{[Réactif]_t}{[Réactif]_{t_0}} \right) = \frac{R}{t-t_0} \cdot \ln \left(\frac{[Ref]_t}{[Ref]_{t_0}} \right) + (k_p - R \cdot k_p') \quad (II-23)$$

où $[Réactif]_{t_0}$ et $[Ref]_{t_0}$ sont respectivement les concentrations initiales, à t_0 , du composé à étudier et de la référence, $[Réactif]_t$ et $[Ref]_t$ les concentrations au temps t de Composé à étudier et de composé référence. k_{OH} et k_{ref} sont les constantes de vitesse entre les radicaux OH et respectivement de référence et du composé à étudier. Le tracé de $(\ln[Réactif]_{t_0}/[Réactif]_t)/(t-t_0)$ en fonction de $(\ln[Ref]_{t_0}/[Ref]_t)/(t-t_0)$ est une droite dont la pente est égale à k_{OH}/k_{ref} . Connaissant k_{ref} , il est donc possible de déterminer la constante de vitesse recherchée k_{OH} .

II.4.3 Calcul des constantes de photodissociation.

Nous avons, les sections efficaces déterminées dans ce travail pour estimer la constante de photodissociation de 2-NBA. Cette constante est utile pour évaluer la contribution de la photolyse dans l'élimination atmosphérique de 2-NBA. Pour calculer la constante de photolyse (J_p) nous avons utilisé la relation suivante:

$$J_p = \int \sigma(\lambda) \phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (II-24)$$

où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde (λ) ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), $\phi(\lambda)$, le rendement quantique de photodissociation et $I(\lambda)$ le flux actinique ($\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Les valeurs de flux actiniques au niveau de la mer ont été prises à partir (**Dermerjian et al.,1980**).

Nous avons fait le calcul pour les conditions climatiques et géographiques suivantes: le 1^{er} juillet à 10 h du matin, situation météorologique sans nuage et à différents angles zénithaux θ de 20 ° à 60° . Par ailleurs nous avons supposé que le rendement quantique $\phi(\lambda) = 1$ à toutes les longueurs d'onde. Il n'existe pas de données sur le rendement quantique concernant la photolyse de 2-NBA. Les valeurs de J_p calculées représentent donc une limite supérieure des constantes de vitesse de photodissociation de 2-NBA.

Reference

- Alami, Z., 2004.** thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Agadir,.
- Breteau, M.P., 1911.** Bull. Soc. Chim. Fr, Sér. 4, 764.
- Deltombe, E., Zoubov, N., Vanleughenaghe, C., Pourbaix, M., 1963.** Atlas d'équilibres électrochimique. 15, 475.
- El- Dib, G. 2006.** Dégradation atmosphérique des composés organiques volatils carbonyles (amides, aldéhydes aromatiques) par le radical nitrate et l'atome de chlore et réactivité atmosphérique du radical benzylperoxy, *Thèse de doctorat*, Université de Reims.
- Elmasri, A. 2014.** Etude cinétique et mécanistique de la réactivité Des composés organophosphores avec les Photooxydants atmosphériques. *Thèse de doctorat*, Université de Reims.
- El Rachidi, M. 2012.** Etude cinétique et mécanistique des réactions hétérogènes du folpel et du diméthomorphe avec l'ozone et les radicaux OH. Photooxydation homogène des composés morpholiniques par les radicaux OH. *Thèse de doctorat*, Université de Reims.
- Ferro, S., De Battisti, A., 2002.** Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. *Electrochim. Acta.* 47, 1641.
- Fichter, F., Stocker, R., 1914.** Chim., Electrocatalytic hydrogenation of ketones and of α - and β -diketones on Raney metal electrodes. 47, 2015.
- Gattrell, M., Kirk, D.W., 1993.** A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1534.
- Goeting, C. H., Jones, F., Foord, J. S., Eklund, J. C., Marken, F., Compton, R. G., Chalken, P. R., Johnston, C., 1998.** Electrochemistry at boron-doped diamond films grown on graphite substrates: redox-, adsorption and deposition processes. *J. Electroanal. Chem.* 442, 207.
- Hupert, M., Muck, A., Wang, J., Stotter, J., Cvackova, Z., Haymond, S., Show, Y., Swain, G. M., 2003.** Conductive diamond thin-films in electrochemistry, *Diamond Relat. Mater.* 12, 1940.
- Jamet, P., Piedallu, 1975.** Electrooxydation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment. *J.Chem. Ed.* 279, 2.
- Marselli, B., Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A., Comminelliss, 2003.** Electrogenération of hydroxyl radicals on boron doped diamond electrode, *J. Electrochem. Soc.* 150, 79.
- Martin, H. B., Argoitia, A., Landau, U., Anderson, A. B., Angus, J. C., 1996.** Application of diamond films. *J. Electrochem. Soc.* 143, 133.
- Messaadia, L. 2013.** Etude théorique et expérimentale de la dégradation atmosphérique des composés organiques oxygénés. *Thèse de doctorat*, Université de Reims.
- Sander, S.P., Friedl, R.R., Golden, D.M., Kurylo, M.G., Moortgat, G.K., Keller-Rudek, H., Wine, P.H., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., Huie, R.E., Orkin, V.L., 2006.** Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15. JPL Publication. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.
- Sukhadolau, A. V., Ivakin, E. V., Ralchenko, V. G., Khomich, A. V., Vlasov, A. V., Popovich, A. F., 2005.** *Diamond. Relat. Mater.* 14, 589.
- Swain, G. M., 1999.** Applications of diamond thin films in electrochemistry. *J. Electrochem. Soc.* 141, 3382.
- Swain, G. M., Ramesham, P., 1993.** The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes *Anal. Chem.* 65, 345.
- Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., Yoneyama, H., 1996.** Effects of adsorbents used as Supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide. *Environ Sci Technol*, 30, 1275.
- Trasatti, S., 1980.** Electrocatalysis by oxides - Attempt at a unifying approach, *J. Electroanal. Chem.* 111, 125.
- Xu, J., Chen, Q., Swain, G. M., 1998.** Anthraquinonedisulfonate Electrochemistry: A Comparison of Glassy Carbon, Hydrogenated Glassy Carbon, Highly Oriented Pyrolytic Graphite, and Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* 70, 3146.
- Yamamoto, Y., Imai, T., Tanabe, K., Tsuno, T., Kumazawa, Y., Fujimori, N., 1997.** *Diamond Relat. Mater.* 6, 1057.
- Yano, T., Tryk, D. A., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1998.** *J. Electrochem. Soc.* 145, 1870.
- Yoshimura, M., Honda, K., Kondo, T., Uchikado, R., Einaga, Y., Rao, T. N., Tryk, D. A., Fujishima, A., 2002.** *Diamond. Relat. Mater.* 11, 67.

Chapitre III : ARTICLES

Le chapitre III regroupe cinq articles. Ces articles présentent et discutent les différents résultats obtenus. Le premier article traite l'oxydation électrochimique de cyperméthrine sur l'électrode de Diamond Dopé au Bore (DDB). Le deuxième article présente une étude comparative de l'oxydation de cyperméthrine par deux électrodes (SnO_2 et DDB). Le troisième article est consacré à l'étude d'oxydation électrochimique de 2-nitrobenzaldehyde. Le quatrième article traite l'étude comparative de l'électro oxydation de 2-nitrobenzaldehyde par les électrodes DDB et SnO_2 . Le cinquième article présente l'étude de la réactivité atmosphérique en termes de photo oxydation de Bupirimate en phase hétérogène par l'ozone et les radicaux OH.

Article n°1

Dégradation électrochimique de la Cyperméthrine Pesticide sur l'anode de SnO₂

Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 3453 - 3465

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode

H. Bouya¹, M. Errami^{1,2}, R. Salghi^{1,}, Lh.Bazzi³, A. Zarrouk⁴, S.S. Al-Deyab⁵, B. Hammouti⁴, L. Bazzi⁶, A.Chakir²*

¹ Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Equipe Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, B.P 1136, 80000 Agadir, Morocco.

² GSMA UMR CNRS 6089, Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Université de Reims, UMR 6089, BP 1039, France.

³ Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations d'Agadir.

⁴ LCAE-URAC18, Faculté des Sciences, Université Mohammed Premier, B.P. 4808, 60046 Oujda, Morocco

⁵ Petrochemical Research Chair, Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, B.O. 2455, Riaydh 11451, Saudi Arabia

⁶ Laboratoire Matériaux & Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Agadir, Morocco.

*E-mail: r_salghi@yahoo.fr

Received: 8 February 2012 / *Accepted:* 11 March 2012 / *Published:* 1 April 2012

Résumé

Cet article présente l'étude de l'oxydation électrochimique de cyperméthrine sur l'électrode de SnO_2 . Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des différents électrolytes (NaCl , NaOH , Na_2CO_3 , H_2SO_4 et Na_2SO_4) sur l'électrolyse de cyperméthrine. Il a été montré que le bon électrolyte support pour la dégradation de ce pesticide est le NaCl en raison de l'espèce oxydante formé. Le pourcentage d'abattement de cyperméthrine en terme de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est de 75% avec 2% en NaCl . L'effet de la densité de courant appliquée indique que l'efficacité de l'élimination de ce pesticide est de 80 mA.cm^{-2} . L'influence de la température et de la concentration de cyperméthrine sont étudiées. La grande efficacité de cette technologie est expliquée en terme de l'électro-oxydation directe à la surface de l'électrode SnO_2 et l'oxydation effectué par des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$).

Abstract

This paper presents the study of the electrochemical oxidation of the pesticide cypermethrine at a SnO_2 . In this work, the effect of using different supporting electrolytes (NaCl , NaOH , Na_2CO_3 , H_2SO_4 and Na_2SO_4) during the galvanostatic electrolysis of cypermethrine was investigated. It was observed that the removal of cypermethrine and chemical oxygen demand (COD) was only achieved at appreciable rates when NaCl was used as the supporting electrolyte, due to the oxidising species formed in this electrolyte. Variation of the NaCl concentration demonstrated that, although only low concentrations of NaCl are necessary to result in the complete removal of cypermethrine in solution. The achieved reductions of % COD were 75% for 2% NaCl . Examination of the applied current density indicates that the efficiency of COD removal reaches a maximum at 80 mA.cm^{-2} . in this work presents, the effect of temperature and pesticide concentration of cypermethrine are investigated. The high efficiency of this technology can be explained in terms of the direct electro-oxidation at the SnO_2 surface and the oxidation carried out by hydroxyl radicals ($\text{OH}^\cdot$) and other electro-generated oxidants ($\text{ClO}^\cdot$).

Keywords: Electrochemical treatment, Pesticide Cypermethrine, Insecticide, Electrooxidation, Cyclic voltammetry; Galvanostatic electrolysis.

1. INTRODUCTION

The rapid increase of population and intensive agriculture in our planet has resulted in large quantities of organic and inorganic wastes being discharged into environment, thus giving rise to serious environmental problems and deterioration of the agroecosystems. This process may also cause a risk in the human health. The potential problems in environment caused by pesticides, heavy metals, fertilizers, agricultural residues, wastewater, sewage sludge, solid wastes, atmospheric fallout and transgenic organisms. The results are an increase in toxic elements in air, soil and water resources. Once heavy metals enter the environment, they are very difficult to remove. Since the area of the world is limited opening new fields for agriculture is not possible in order to meet the requirement of increasing population. Pesticides come first among the inputs used to increase product amount to be obtained from unit of area. Commercial synthetic chemical pesticides are utilized in all countries and as a consequence reach even the remotest regions. Wherever pesticides are used, unusable or unwanted pesticides and empty pesticides containers have to be managed and disposed safely. Food and Agricultural Organization of the United Nations (**FAO**) estimated that more than 500000 tonnes of obsolete pesticides are stored worldwide (**FAO, 2011**). Various innovative technologies have been proposed for the disposal of obsolete pesticides. These technologies include photocatalytic oxidation (**Pignatello et al., 1995; Chen et al., 1998**) ultrasonic radiation (**Kotronarou et al., 1992**), bioremediation and thermal desorption (**FAO, 1992**). The major disadvantage of these technologies is that they are designed for decontamination of aqueous solutions with a very low active ingredient content, rather than highly concentrated obsolete pesticides stocks. Electrochemical techniques have been proposed for the treatment of wastewater containing bio refractory and toxic organic pollutants. According to this process electro-conversion and electro-combustion reactions transform the non-biodegradable organic species, dissolved in aqueous solutions, respectively, to biodegradable organic compounds or final inorganic ones, like CO₂ and H₂O (**Comninellis et al., 1994; Brillas et al., 1992**). The advantages of electrochemical treatment are various and well documented: the catalyst/electrode is immobilized (thus reducing the need to separate the catalyst from the reaction mixture), the variables (i.e. current and potential) are easily controlled and facilitate automation of a process and the cost of the equipment is generally not that high (**Juttner et al., 2000**). In addition, electrochemical processes are easily adapted for use in flow systems (**Juttner et al., 2000**), a fact that is considered important for the feasibility of pesticide treatment systems (**Felsot et al., 2003**). In recent studies Salghi and co-workers studied the electrooxidation of bupirimate and methidathion in brine solution using Boron Doped Diamond Anodes (BDD) and SnO₂ anodes

(Hachami et al., 2008; Hachami et al., 2010; Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Errami et al., 2012). Vlyssides & al studied the electrooxidation of various organophosphorous pesticides such as methylparathion (Arapoglou et al., 2003; Vlyssides et al., 2004); Phosalone, Azinphos-methyl, Methidathion (Vlyssides et al., 2004); Demeton-S-methyl, Metamidophos, Fenthion and Diazinon (Vlyssides et al., 2005). Cypermethrin is a synthetic chemical similar to the pyrethrins in pyrethrum extract (which comes from the chrysanthemum plant). Pyrethroids, including cypermethrin were designed to be effective longer than pyrethrins (WHO, 1989). Cypermethrin (Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate) is a widely used pyrethroid pesticide for crop production and fruit tree treatment. It is a very toxic substance for all organisms and graded to the first toxicity category according to the Environmental Protection Agency (US) (USEPA, 1989; 1997; Knisel et al., 1993). This paper discusses the treatment of cypermethrin by an electrochemical method, in laboratory scale plant using an SnO₂ electrode as anode.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

Cypermethrin is a pyrethroid insecticide. is a local systemic insecticide that is effective for control of cutworms (*H. armigera*) in the tomato crop and pepper in area of Agadir (Morocco). Cypermethrin formulation is commercially available in the AZTEC 25 EC (250 g/L Cypermethrin) (Figure 1).

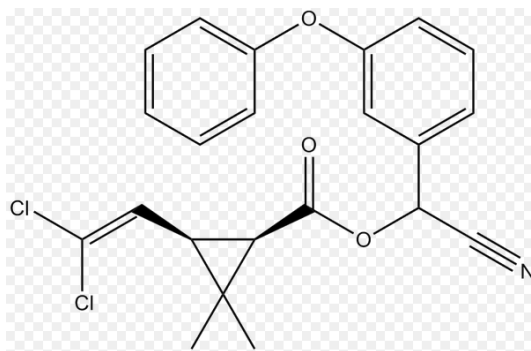


Figure 1: Chemical structure of Cypermethrin.

It was purchased from EZZOUHOUR (Morocco). All chemicals used in the experiments were of analytical pure grade and used without further purification. The sodium chloride used was of analytical-reagent grade and was obtained from Aldrich (Spain).

2.2. Electrolytic system

Electrochemical measurements were performed using a computer controlled by Potentiostat/Galvanostat model PGZ 100 associated to "Volta-Master 4" software. A conventional three electrodes cell (100 cm³) thermoregulated glass cell was used (Tacussel Standard CEC/TH). The anode was a square plate of SnO₂ electrode with effective surface area of 1 cm², whereas the cathode was a platinum electrode, and the gap between electrodes was 1cm. A saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference. Galvanostatic electrolysis was carried out with a volume of 75 cm³ aqueous solution of 50 mg/L. The range of applied current density was 40 to 80 mA/cm² and samples were taken, at predetermined intervals during the experiment, and submitted for analysis. All tests have been performed at different temperature in magnetically stirred and aerated solutions. In all cases sodium chloride was added to the electrolytic cell, at different concentrations. The chemical oxygen demand (COD) is measured according to the standard methods for examination of water and wastewater (**Canizares et al., 2004**). The Chemical Oxygen Demand (COD) values were determined by open reflux, a dichromate titration method. All measurements were repeated in triplicate and all results were observed to be repeatable within a 5% margin of experimental error.

2.3 Analytical procedures

The method used for the extraction of cypermethrin was adapted from Charles and Raymond (**Charles et al., 1991**). For each 5 ml of the sample, 100 mL of acetone was added and the mixture was stirred for 2 hours. The extraction was carried out respectively with 100 ml and 50 ml of acetone. After filtration, the residues in acetone were partitioned with saturated aqueous NaCl (30 mL) and dichloromethane (70 mL) in a separating funnel. The dichloromethane fraction was collected and the separation process with (70 mL) dichloromethane were combined and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was removed under reduced pressure at 40°C and the residues were dissolved in an acetone-hexane (1:9) mixture (10 mL). Samples were analyzed by gas chromatography.

2.4. Gas Chromatography analysis

Analysis of the cypermethrin pesticide was carried out with a Hewlett–Packard 6890 gas chromatograph equipped with an ECD Detector, on-column injection port, and HP-5 column (5% diphenyl copolymer/95% dimethylpolysiloxane) (25 m x 0.32 mm ID, 0.52 μ m film thickness). The temperature program applied in GC/ECD was as follows: 80–250°C at 15°C/min, 80°C (1.00 min). The injection volume was 1 μ l. The temperature of the detector was 300°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Cyclic voltammetry – effect of electrolyte

Prior to each electrolysis, cyclic voltammetry investigations were performed in order to characterise the electrodes used. Cyclic voltammetry is a useful technique for probing the processes that occur at the electrode/solution interface (**Mabbott et al., 1983**). The current variation that results when the electrode potential is varied can provide valuable insight into the reactions that occur at the electrode surface. It is widely accepted that cyclic voltammetry offers the most sensitive in situ characterisation of oxide materials (**Malpass et al., 2006**). In the case of the oxides used in this study, the voltammetric experiment is performed in the potential region where no permanent modification of the oxide surface occurs (-1–1.5 V versus RHE). However, in order for the oxidation of cypermethrin pesticide to occur at oxide electrodes, potentials that enter the region of the oxygen evolution reaction (OER), i.e. >1.4V, must be applied (**Oti et al., 1997**). Figure 2 represents the cyclic voltammograms of the five different supporting electrolyte in a 2% NaCl, 2% NaOH, 2% Na₂CO₃, 2% H₂SO₄ and 2% Na₂SO₄ solution in the presence of 50 mgL⁻¹ of cypermethrin pesticide. In 2% NaCl it can be observed that cypermethrin promotes has a significant increase in charge or current associated with the oxygen evolution reaction for the SnO₂ electrode. However, the auther supporting electrolyte response presents a considerable decrease in charge when cypermethrin is added. These results would indicate that the interaction of the pesticide molecule with the electrode surface using 2% NaCl is distinct to that of the other supporting electrolyte.

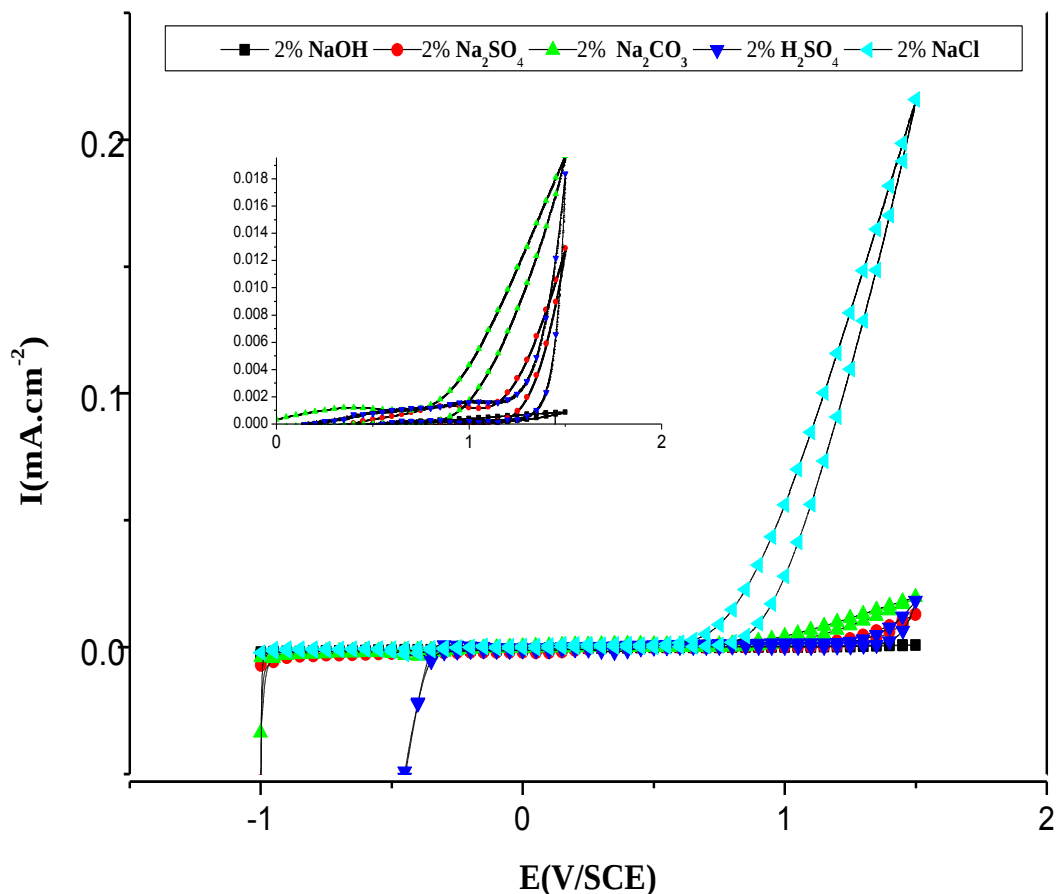


Figure 2: Voltammetric profiles of the SnO_2 electrode in different supporting electrolyte of cypermethrin 50 mg.L^{-1} . Auxiliary electrode: platinum; reference electrode: SCE; scan rate: 10 mVs^{-1} .

3.2. Effect of the NaCl concentration

The investigation of the mediator concentration effect has been performed in the range 1-3% for NaCl. The Figure 3 shown effect of chloride ions concentration on the degradation of cypermethrin solution, carried out at 80 mA/cm^2 . As shown in this Figure, the utilization of electrolysis to detoxify cypermethrin pesticide has the ability to reduce considerably the chemical oxygen demand (COD). The electrochemical degradation of the organic substrate is achieved at reasonable rates only in the presence of the mediator and is higher at 2% NaCl concentrations.

Further increase, above this limit, causes and inversion of the trend. Possibly, when the chloride concentration becomes sufficiently high, a decrease of the anode potential takes place, due to the potentiostatic buffering by the chlorine evolution reaction. The balance of all of these phenomena results in an optimum of NaCl concentration, which is 2% mass of NaCl for the degradation of cypermethrin. The achieved reduction was 75% and 64% for 2% NaCl and 3% NaCl respectively,

while for 1% NaCl was 43%. The mechanism of electrochemical mineralization can be direct, in this case there is oxidation of cypermethrin on the electrode or indirect via some mediators like chlorinated species or other radicals (Hachami et al., 2008; Hachami et al., 2010; Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Errami et al., 2012).

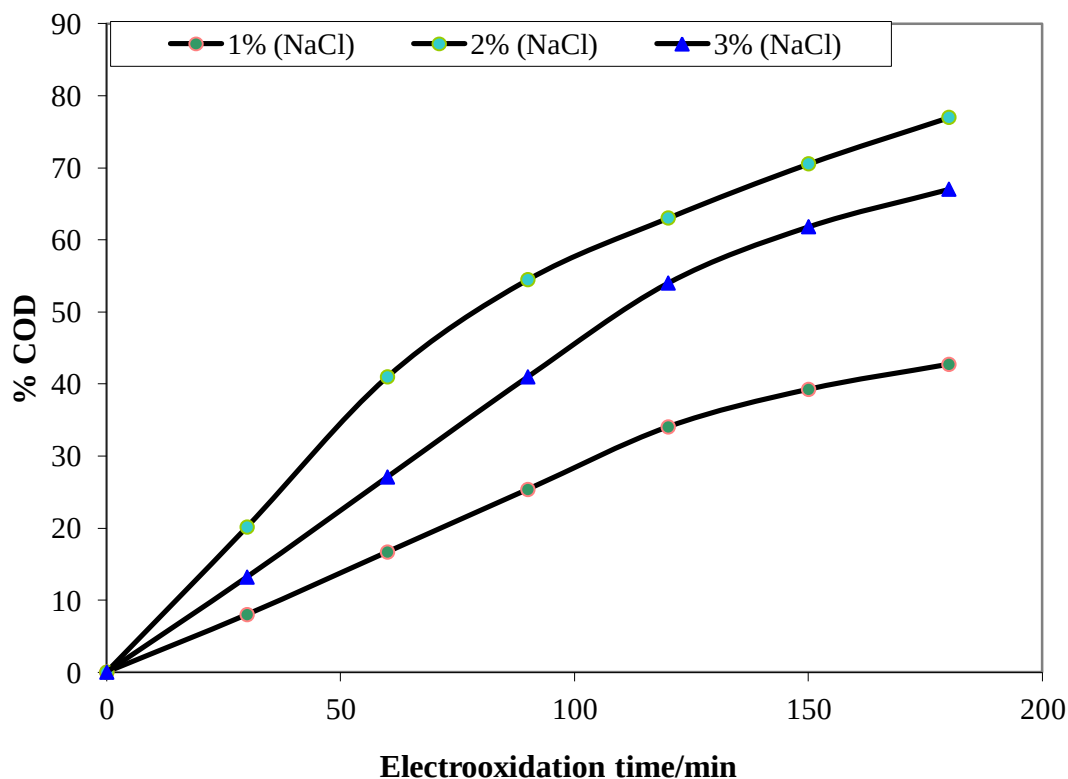


Figure 3: Direct electrooxidation at SnO_2 anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L^{-1} cypermethrin solution, 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$, and $T=25^\circ\text{C}$).

The concentration of cypermethrin was measured using GC and the variations of pesticide concentration with electrooxidation time for the SnO_2 anode are shown in figure 4. At the same electrolysis time, the rate of electrodegradation of bupirimate is different for both anodes. The reaction rate is fast for 2% NaCl, while the reaction rate is relatively slow on the 3% NaCl and 1% NaCl. The results obtained in the present work also indicate that degradation of Cypermethrin is greatly influenced by concentration of supporting electrolyte NaCl in solution. Figure 5 illustrates the apparent kinetic constants for oxidation of Cypermethrin at different concentration of NaCl as a function of the electrolysis time. The apparent kinetic constants constant of

Cypermethrin (k) varies from $42 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 1%NaCl, $103 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 2% NaCl and $72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 3% NaCl.

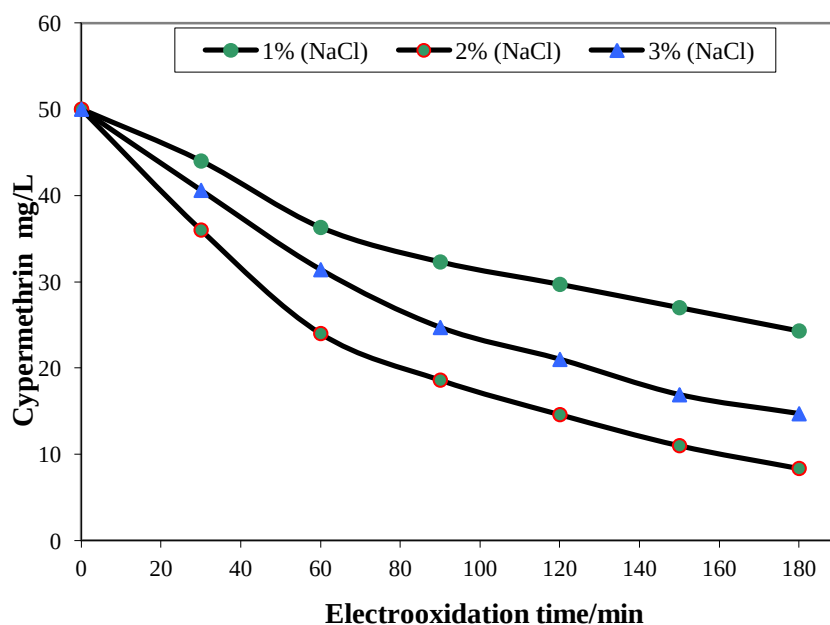


Figure 4: Evolution of concentration cypermethrin during the galvanostatic electrolyses of wastes polluted with 50 mg L^{-1} of cypermethrin pesticide under effect of NaCl concentration. Operating conditions: $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 5.4$; $i=80 \text{ mA. cm}^{-2}$.

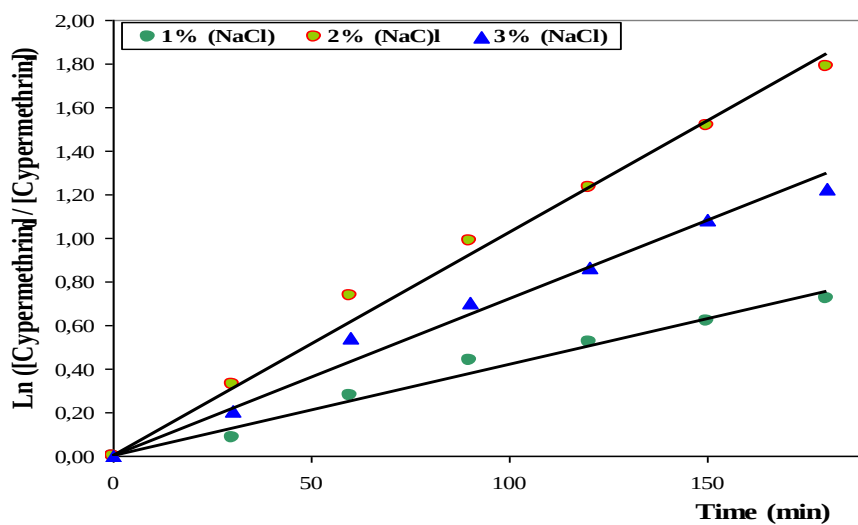


Figure 5: Apparent kinetic constants for oxidation of 50 mg/L Cypermethrin at 80 mA. cm^{-2} , $\text{pH}=5.4$ and $T=25^\circ\text{C}$.

3.3. Effect of current density

The influence of the current density on the COD removal during the electrochemical oxidation of cypermethrin at the anode is shown in Fig. 6. Increasing the current density until 80 mA.cm^{-2} resulted in an enhancement of the oxidation rate (Hachami et al., 2010; Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011). After 3h time of electrolysis, the COD percent removal increased from 44% to 76% when the current density increased from 40 to 80 mA.cm^{-2} . This behavior indicates that in these experimental conditions, the oxidation of cypermethrin is completely under mass transport control and an increase of the applied current favors only the secondary reaction of oxygen evolution:

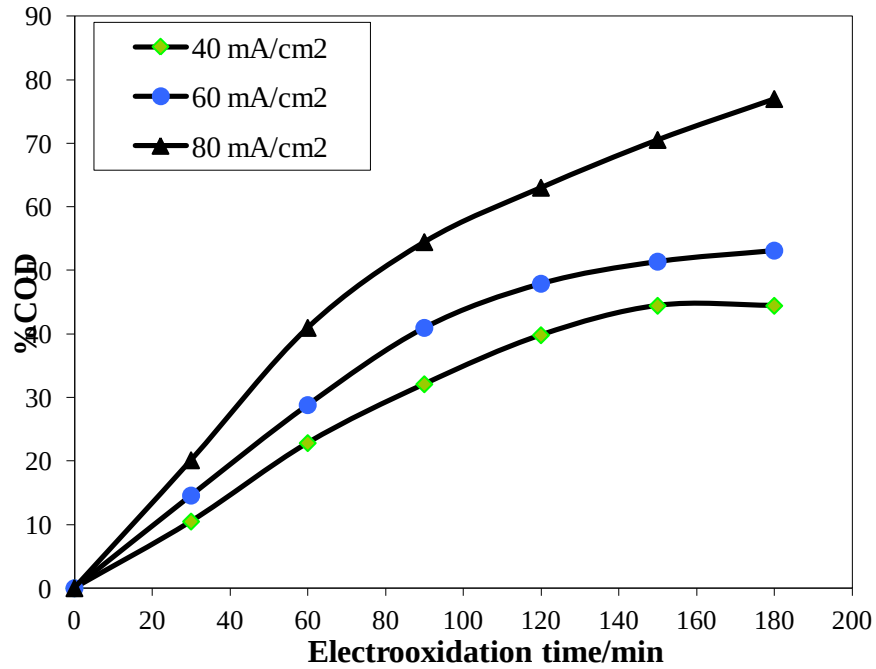


Figure 6: Influence of the applied current density on the trends of % COD electrolysis of cypermethrin ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) using a $1\text{cm}^2 \text{ SnO}_2$ anode. $\text{pH}=5.4$ and $T=25^\circ\text{C}$.

This was confirmed by the fact that the COD (mg/L of O_2) decreased with the current density. The decay of COD concentration exhibits an exponential behavior with all the applied current indicating a first-order reaction kinetics for the oxidation reaction. Working in galvanostatic condition, the concentration of 'OH or Cl' can be approximated in a steady state and therefore, the oxidation rate expression can be written as follows:

$$\frac{d[COD]}{dt} = K[OH^\cdot][COD] = K_{app}[COD] \quad (2)$$

which can be integrated to give the following expression:

$$\ln\left(\frac{COD_0}{COD_t}\right) = K_{app}t \quad (3)$$

where COD_0 and COD_t are the COD of the solution at the beginning and at time t respectively, and k_{app} is the apparent observed pseudo first-order rate constant. Apparent rate constants determined by plotting the $\ln (COD_0/COD_t)$ against time at different applied current (Table 1).

Table 1: Effect of the current intensity on the values of the rate constant and the %COD.

Current intensity (mA.cm ⁻²)	Rate constant, K (min ⁻¹)	COD removal (%)
40	37.10 ⁻⁴	44
60	56.10 ⁻⁴	53
80	103.10 ⁻⁴	76

3.4. Effect of initial concentrations of pesticide

The initial concentration of pollutants is always an important parameter in wastewater treatment. Figure 7 shows the effect of the initial concentration of cypermethrin (25, 50 and 75mgL⁻¹) on the Concentration removal during electrolysis at pH 5.4, temperature of 25°C and using a current density of 80 mAcm⁻². Overall cypermethrin oxidation was achieved in all cases but the time for the complete Concentration pesticide removal increased with initial cypermethrin concentration due to the presence of a greater amount of pesticide in the medium (Hachami et al., 2008).

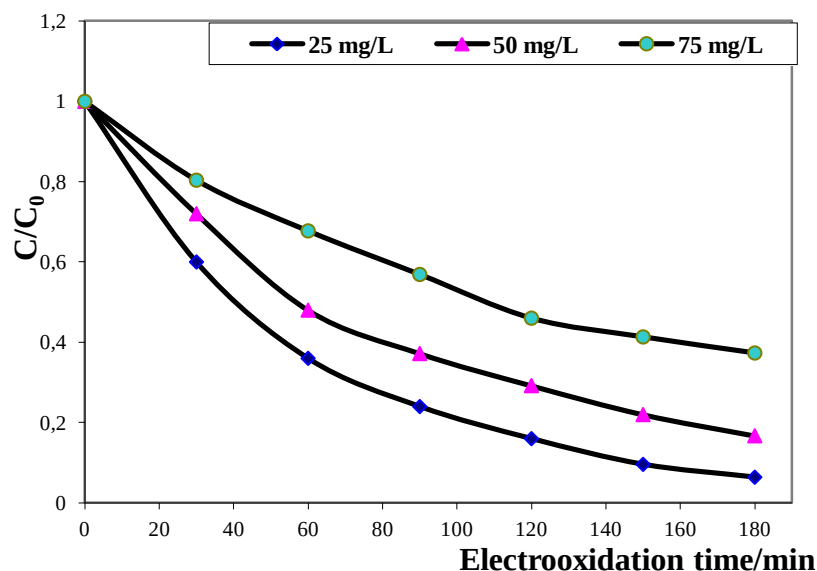


Figure 7: Influence of pesticide initial concentration on the normalized concentration cypermethrin during SnO_2 -anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80 mAcm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$, and $\text{pH}=5.4$).

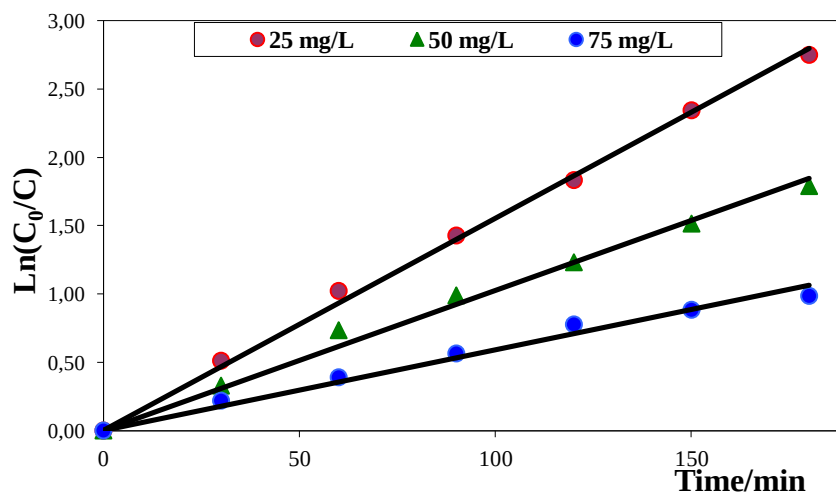


Figure 8: Linear regression for concentration removal with time during the electrochemical oxidation of cypermethrin on the SnO_2 anode for different concentrations. $i_{app} = 80 \text{ mAcm}^{-2}$; $\text{pH}=4.5$ and $T=25^\circ\text{C}$.

For all the concentrations the pesticide removal follows pseudo first-order kinetics and the apparent rate constants were $155 \cdot 10^{-4}$, $103 \cdot 10^{-4}$ and $59 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for the cypermethrin concentrations of 25, 50 and 75 mg/L, respectively. These study was similar of the results obtained by several papers (Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Errami et al., 2012).

3.5. Effect of temperature on the degradation efficiency

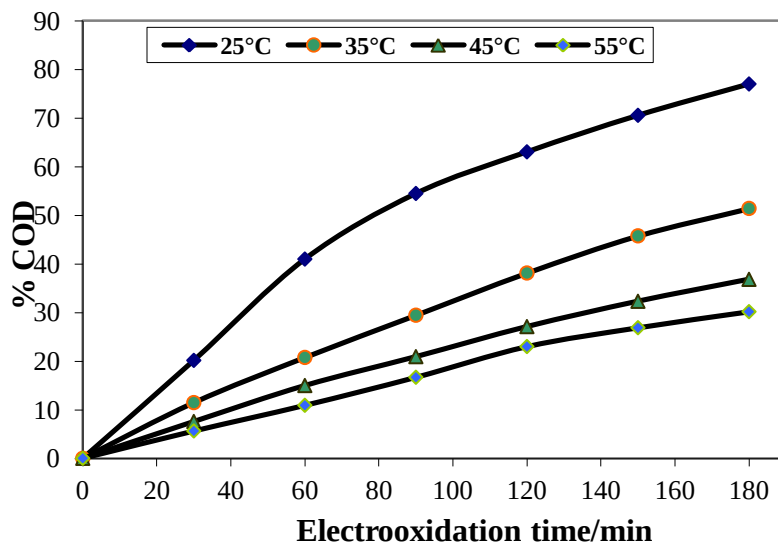


Figure 9: Influence of temperature on the decay of %COD during electro-oxidation of 50 mg/L cypermethrin on SnO_2 anode. Conditions: current density 80mA cm^{-2} ; $\text{pH}=5.4$; 2% (NaCl).

Figure 9 shows the effect of temperature on the variation of %COD during the electrolysis of 50 mg/L cypermethrin at 80 mAcm^{-2} . The higher was the temperature, the faster was the %COD removal (Hachami et al., 2008). In fact, when the temperature increased from 55 to 25 °C the time for the mineralization of the cypermethrin decreased from 180 to 60 min.

In fact, as shown in Figure 10, the COD removal follows a pseudo first-order kinetics and the apparent rate constant decreased with temperature. Apparent rate constants determined by plotting the $\ln(\text{COD}_0/\text{COD}_t)$ against time at different temperature (Table 2).

Table 2: Apparent rate constants of cypermethrin removal fitted by a first order model and %COD for SnO_2 anodes under different temperature.

Temperature (°C)	Rate constant, K (min^{-1})	COD removal (%)
25	103.10^{-4}	76
35	40.10^{-4}	52
45	26.10^{-4}	37
55	21.10^{-4}	30

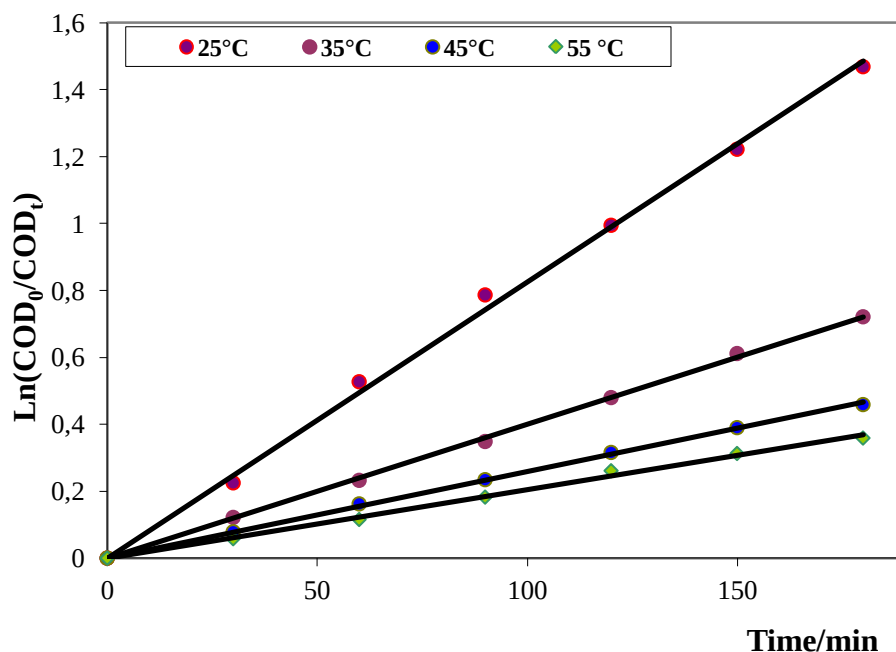


Figure 10: *Pseudo first-order plot oxidation of cypermethrin 50 mg/L in 2% NaCl at 80 mA under different temperatures (COD at a given time, t during electrolysis).*

4. CONCLUSION

This work is a first attempt to investigate the degradation of cypermethrin insecticide in electrochemical treatment with SnO_2 . The electrochemical degradation of cypermethrin (50 mg/L) has been investigated using SnO_2 anode under all conditions tested involving, effect of different supporting electrolyte, effect of NaCl (1% to 3%), applied current density from 40 to 80 mA cm^{-2} , temperature varying from 25 to 55 °C and for different concentration of pesticide. The experimental results allowed us to draw the following conclusions:

- The addition of sodium chloride to the solution resulted in an increase in the organic oxidation rate due to the participation of electrogenerated hypochlorite ions in the process. The results also indicated that the COD removal was affected by chloride concentration and the optimum one was 2% (NaCl).

- In our experimental conditions, the oxidation was under mass transport control and the COD removal was well described by a pseudo-first-order kinetic. The applied current increases the rate of electrochemical oxidation process.

- The effect of temperature shown that for 25 °C and 55 °C the achieved reduction was 76% and 30 % respectively.

- The best obtained conditions for COD removal on the SnO₂ anode to degrade cypermethrin solutions (concentration = 50mgL⁻¹) include operating at 80 mAcm⁻², 2% NaCl and 25 °C.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Volubilis program MA/10/226 for supporting this work. Prof S. S. Al-Deyab and Prof B. Hammouti extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at king Saud University for funding the work through the research group project.

Referefneces

- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A., Karlis, P., 2003.** Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by treatment of chemical oxidation *J. Hazard. Mater.* B 98, 191.
- Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E., Casado, J., 1995.** Electrochemical Destruction Of Aniline And 4-Chloroaniline For Waste-Water Treatment Using A Carbon-Ptfe O-2-Fed Cathode . *J. Electrochem. Soc.* 142(6), 1733.
- Canizares, P., García-Gomez, J., Lobato, J., Rodrigo, M. A., 2004.** Modeling of wastewater electro-oxidation processes. *Ind. Eng. Chem.* 43, 1923.
- Charles, R.W., Raymond, T.H.T., 1991.** *The pesticide manual, 9th edition*, Hance R, RJ, 212.
- Chen, T.R., Doong, Lei, W., 1998.** Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Water Res.* 37 (8), 187
- Comninellis, Ch., 1994.** Electrocatalysis in the electrochemical conversión/ combustión of organic pollutants for waste wáter treatment. *Electrochim. Acta.* 39, 1857.
- Errami, M., Salghi, R., Abidi, N., Bazzi, L., Hammouti, B., Chakir, A., Roth E., Al-Deyab, S. S., 2011.** Electrooxidation of Bupirimate: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 4927.
- Errami, M., ID El Mouden, O., Salghi, R., Zougagh, M., Zarrouk, A., Hammouti, B., Chakir, A., Al-Deyab, S.S., Bouri, M., 2012.** Detoxification of Bupirimate Pesticide in Aqueous Solutions by Electrochemical Oxidation. *Der Pharma Chemica.* 4 (1), 297.
- FAO Pesticide Disposal Series, No. 6, Rome Italy (1997).**
- FAO Pesticide Disposal Series Environmental Management Tool Kit for Obsolete Pesticides, Rome (2011), volume 4.**
- Felsot, A.S., Racke, K.D., Hamilton, D.J., 2003. Disposal and degradation of pesticide waste.** *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 177, 123.
- F'oti, G., Gandini, D., Comninellis, Ch., 1997.** Anodic oxidation of organic on thermally prepared oxide electrodes. *Curr. Top. Electrochem.* 5, 71.
- Hachami, F., Salghi, R., Mihit, M., Bazzi, L., Serrano, K., Hormatallah, A., Hilali, M., 2008.** Electrochemical destruction of methidathion by anodic oxidation using a boron-doped diamond electrode. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* 62(6), 35.
- Hachami, F., Salghi, R., Errami, M., Bazzi, L., Hormatallah, A., Chakir, A., Hammouti, B., 2010.** Electrochemical oxidation of methidation organophosphorous pesticide. *Phys. Chem. News.* 52, 106.
- Juttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000.** Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochim. Acta.* 45, 2575.
- Knisel, W.G. (Ed.), 1993.** *Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems: Version 2.10.*
- Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, M., 1992.** Decomposition of parathion in aqueoussolution by ultrasonic irradiation. *Environ Sci Technol* 26, 1460.
- Mabbott, G.A., 1983.** An introduction to cyclic voltammetry. *J.Chem. Ed.* 60, 697.
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machadoa, S.A.S., Olivi, P., Motheoa A.J., 2006.** Motheoa, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials.* B. 137, 565.
- Pignatello, J.J., Sun, Y., 1995.** Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted fenton reaction. *Water Res.* 29 (8), 1837.
- Salghi, R., Errami, M., Hammouti, B., Bazzi, L., 2011.** Pesticides in the Modern World-Trends in Pesticides Analysis. Edited by Margarita Stoytcheva . Publisheb by In Tech, 71.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1989.** *Cypermethrin Pesticide Fact Sheet:* washington, D.C.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1997.** *Office of Pesticide Programs reference dose tracking report:* Washington, D.C.
- Vlyssides, A., Barampouti, E.M., Mai, S., Arapoglou, D., Kotronarou, A., 2004.** Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6125.
- Vlyssides, A., Arapoglou, D., Israilides, C., Karlis, P., 2004.** *Electrochemical Oxidation of Three Obsolete Organophosphorous Pesticides Stocks.* *J. Pestic Sci.* 29, 105.
- Vlyssides, A., Arapoglou, D., Mai, S., Barampouti, E.M., 2005.** *Electrochemical oxidation of two organophosphoric obsolete pesticide stocks.* *Chemosphere* 58, 439.
- World Health Organization.(WHO), 1989.** *Environmental Health Criteria* Vol. 82.

Article n°2:

Electro oxydation de Cyperméthrine :

Une étude comparative entre les électrodes de SnO₂ et le

Diamant Dopé au Bore.

Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012, 4(7):3468-3477



Research Article

ISSN : 0975-7384
CODEN(USA) : JCPRC5

Electrooxidation of cypermethrin pesticide:

A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes

H. Bouya¹, M. Errami^{1,4}, R. Salghi^{1*}, A. Zarrouk², A. M. Assouag³, H. Zarrok³, A. Chakir⁴, B. Hammouti², S. S. Al-Deyab⁵

¹ Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Equipe Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, B.P 1136, 80000 Agadir, Morocco.

² LCAE-URAC18, Faculté des Sciences, Université Mohammed Premier, B.P. 4808, 60046 Oujda, Morocco

³ Laboratory of the Separation Processes, University Ibn Tofail, Faculty of the Sciences, P.O. Box 1246 Kénitra Morocco.

⁴ GSMA UMR CNRS 6089, Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Université de Reims, UMR 6089, BP 1039, France.

⁵ Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, B.O. 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

Résumé

Les techniques de traitement des eaux usées classiques sont inefficaces pour gérer les grandes quantités des matières organiques rejetées par les industries chimiques spécialisées. Le but de ce travail était d'étudier les approches visant à réduire les impacts négatifs de la cyperméthrine sur l'environnement. En effet, deux électrodes sont utilisées à l'électro-oxydation de cyperméthrine (l'oxyde d'étain (SnO_2) et le diamant dopée au bore (BDD)). L'influence des paramètres à savoir la densité de courant appliquée, la concentration de cyperméthrine, la température et l'électrolyte support sont étudiées. La cinétique de la minéralisation de cyperméthrine a été suivie par la chromatographie en phase gazeuse et des mesures de la demande chimique en oxygène. Les résultats ont montré que le taux de l'électrooxydation augmente avec l'accroissement de la densité de courant et la diminution de la concentration de NaCl. L'étude a montré que BDD l'électrode au diamant dopé au bore présente la meilleure performance.

Abstract

Conventional wastewater treatment techniques are inefficient to manage large quantities of refractory organics discharged by specialty chemical industries. The aim of this work was to investigate the approaches to reduce the negative impacts of cypermethrin on the environment. Specifically, two approaches to electrooxidize cypermethrin are compared. The first approach was based on the use of SnO_2 anode. This electrode is a commercial grid of 1cm^2 of SnO_2 . The second approach was based on the use of Boron Doped Diamond (BDD) anode. The influence of several operating parameters, such as applied current density, initial cypermethrin insecticide concentration, temperature, and supporting electrolyte, was investigated. GC and chemical oxygen demand measurements were conducted to study the reaction kinetics of pesticide mineralization. The results showed that the rate of the electrooxidation increases with increasing current density and decreasing NaCl. The overall results indicated that BDD electrode exhibited the best performance.

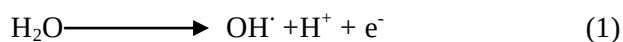
Keywords: Electrochemical oxidation, Pesticide, Direct electrooxidation, Boron-doped diamond, cypermethrin.

1. INTRODUCTION

Pesticides are used in agriculture and they have an important role, but the prevention of their negative effects requires a systematic control of their content remaining in agricultural products, food, soil and water. More than 600 kinds of agrochemicals are used around the world (**Miyake et al., 1999**) Pesticides have been determined in different kinds of samples such as soil (**Baskaran et al., 1997**), liver samples of birds (**Berny et al., 1999**), agrochemicals (**Navalon et al., 1999; Macke et al., 1998**) and water samples (**Vilchez et al., 1998; Mart'inez-Galera et al., 1998**). In previous works, the electrochemical incineration of cypermethrin as a model organic substrate has been studied, at different anode materials (**Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010**) and in presence of chloride as incineration mediator (**Bouya et al., 2012**). Various innovative technologies have been proposed for the disposal of obsolete pesticides. These technologies include photocatalytic oxidation (**Pignatello et al., 1995; Chen et al., 1998**), ultrasonic radiation (**Kotronarou et al., 1992**), bioremediation and thermal desorption (**FAO, 1997**). Electrochemistry is another alternative that has attracted considerable research attention (**Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010; Bouya et al., 2012**). Toxic organics can be effectively oxidised by electrochemical reaction (**Brillas et al., 2000; Chianget al., 1995; Feng et al., 2003**). With unique features such as simplicity and robustness in structure and operation, the EC process has the potential to be developed as a cost-effective technology for the treatment of aromatic pollutants, particularly for low volume applications.

In anodic oxidation (**Stucki et al., 1991; Comninellis et al., 1991; Tahar et al., 1998; Bonfatti et al., 2000; Gandini et al., 2000; Rodrigo et al., 2001; Iniesta et al., 2001; Montilla et al., 2002; Boye et al., 2002; Haenni et al., 2002**), organic pollutants are directly destroyed by reaction with adsorbed hydroxyl radical formed at the anode surface from water oxidation:

The recent use of a boron-doped diamond (BDD) thin film anode (**Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010**) in anodic oxidation has shown that its O₂ overvoltage is much higher than that of conventional anodes such as PbO₂, doped SnO₂, IrO₂ and Pt, then producing larger amounts of adsorbed OH• by reaction (1), giving a more rapid destruction of pollutants.



Cypermethrin is a synthetic chemical similar to the pyrethrins in pyrethrum extract (which comes from the chrysanthemum plant). Pyrethroids, including cypermethrin were designed to be effective longer than pyrethrins (**Haenni et al., 2002**). Cypermethrine (Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate) is a widely used pesticide for crop production and fruit tree treatment. It is a very toxic substance for all organisms and graded to the first toxicity category according to the

Environmental Protection Agency (US) (WHO, 1989; USEPA, 1997; Knisel et al., 1993) This paper discusses the treatment of cypermethrin by an electrochemical method, in laboratory scale plant using an SnO₂ electrode as anode.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

Cypermethrin is a pyrethroid insecticide. is a local systemic insecticide that is effective for control of cutworms (*H.armigera*) in the tomato crop and pepper in area of Agadir (Morocco). Cypermethrin formulation is commercially available in the AZTEC 25 EC (250 g/L Cypermethrin) (Figure 1).

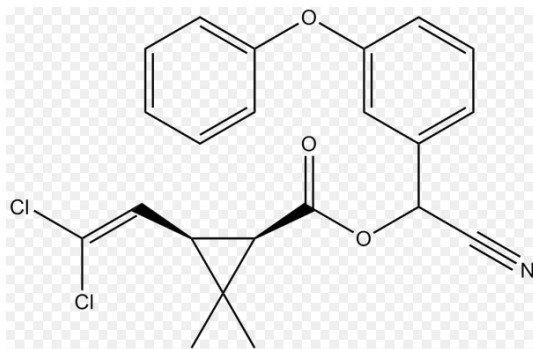


Figure 1: Chemical structure of Cypermethrin.

It was purchased from EZZOUHOUR (Morocco). All chemicals used in the experiments were of analytical pure grade and used without further purification. The sodium chloride used was of analytical-reagent grade and was obtained from Aldrich (Spain).

2.2. Electrolytic system

Electrochemical measurements were performed using a computer controlled by Potentiostat/Galvanostat model PGZ 100 associated to "Volta-Master 4" software. A conventional three electrodes cell (100 cm³) thermoregulated glass cell was used (Tacussel Standard CEC/TH). The anode was a square plate of BDD electrode or SnO₂ with effective surface area of 1 cm², whereas the cathode was a platinum electrode, and the gap between electrodes was 5 mm. A saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference. Galvanostatic electrolysis was carried out with a volume of 75 cm³ aqueous solution of 50 mg/L. The range of applied current density was 40 to 80 mA/cm² and samples were taken, at predetermined intervals during the experiment, and submitted for analysis. All tests have been performed at different temperature in magnetically stirred and aerated solutions. In all cases sodium chloride was added to the electrolytic cell, at different concentrations. The chemical oxygen demand (COD) is measured according to the standard methods for examination of water and wastewater (**Canizares et al., 2004**). The Chemical Oxygen Demand (COD) values were determined by open reflux, a dichromate titration method. All measurements were repeated in triplicate and all results were observed to be repeatable within a 5% margin of experimental error.

2.3. Analytical procedures

The method used for the extraction of cypermethrin was adapted from Charles and Raymond (**Charles et al., 1991**). For each 5 ml of the sample, 100 mL of acetone was added and the mixture was stirred for 2 hours. The extraction was carried out respectively with 100 ml and 50 ml of acetone. After filtration, the residues in acetone were partitioned with saturated aqueous NaCl (30 mL) and dichloromethane (70 mL) in a separating funnel. The dichloromethane fraction was collected and the separation process with (70 mL) dichloromethane were combined and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was removed under reduced pressure at 40°C and the residues were dissolved in an acetone-hexane (1:9) mixture (10 mL). Samples were analyzed by gas chromatography.

2.4. Gas Chromatography analysis

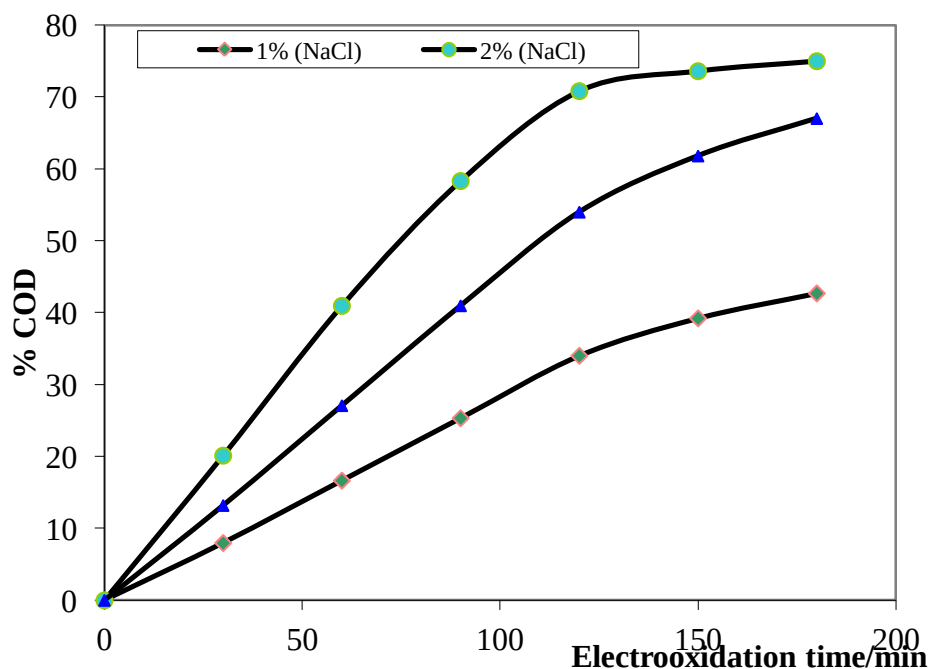
Analysis of the cypermethrin pesticide was carried out with a Hewlett–Packard 6890 gas chromatograph equipped with an ECD Detector, on-column injection port, and HP-5 column (5% diphenyl copolymer/95% dimethylpolysiloxane) (25 m x 0.32 mm ID, 0.52 µm film thickness).

The temperature program applied in GC/ECD was as follows: 80–250°C at 15°C/min, 80°C (1.00 min). The injection volume was 1 µl. The temperature of the detector was 300°C.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1. *Effect of the NaCl concentration*

Electrolytes of NaCl of the following salts: 1%, 2%, and 3% were studied by BDD and SnO₂ electrode. As appears in Fig. 2, the NaCl were the most effective conductive electrolyte for the electrocatalytic degradation of the investigated cypermethrin and COD removal while 1% (NaCl) and 1% (NaCl) electrolytes show poor results. As shown in this graph, the % COD increases with the increase of electrooxidation time but decreases with the amount of NaCl in the solution. This indicates that at low concentration of NaCl, the cypermethrin removal ratios increased with time. The presence of a low concentration of chloride ions (2% of NaCl) allows inhibiting the water discharge into oxygen, and promotes hydroxyl, chloride, and oxycchloride radicals formation (Errami et al., 2011). The increase of the NaCl concentration (>3%) could cause a “potentiostatic buffering” by the chlorine redox system and, consequently, a decrease of the anode potential. It is also possible that the presence of competitive reactions, in particular oxygen and chloride evolution due to recombination of radicals that becomes bigger with the increasing of NaCl concentration. The balance of all of these phenomena results in an optimum of NaCl concentration, which is 2% mass of NaCl for the degradation of cypermethrin insecticide.



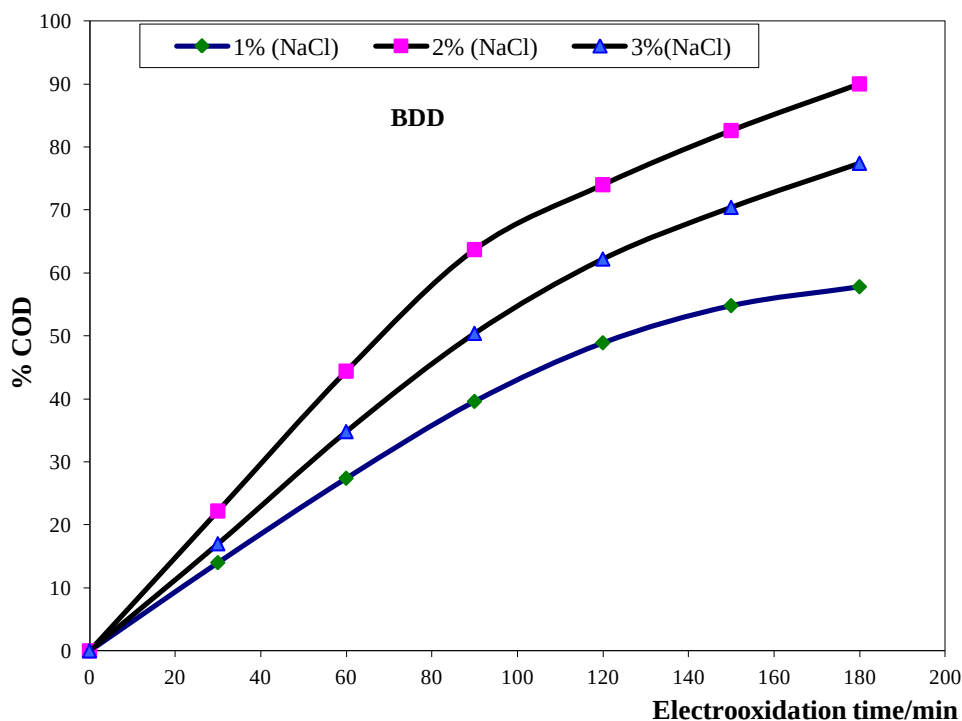


Figure 2: a) Direct electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L⁻¹ cypermethrin solution, 80mA.cm⁻², pH=5.4, and T=25°C) b) Direct electrooxidation at SnO₂ anode: effect of NaCl concentration on the %COD (50 mg.L⁻¹ cypermethrin solution, 80mA.cm⁻², pH = 5.4, and T = 25°C).

Further increase, above this limit, causes an inversion of the trend. Possibly, when the chloride concentration becomes sufficiently high, a decrease of the anode potential takes place, due to the potentiostatic buffering by the chlorine evolution reaction. The balance of all of these phenomena results in an optimum of NaCl concentration, which is 2% mass of NaCl for the degradation of cypermethrin. The achieved reduction was 92% and 74% for 2% NaCl and 3% NaCl respectively, while for 1% NaCl was 57%. The mechanism of electrochemical mineralization can be direct, in this case there is oxidation of cypermethrin on the electrode or indirect via some mediators like chlorinated species or other radicals (Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010). The effect of supporting electrolyte on rate constant increased with decreasing concentration of NaCl and the higher reaction rate constant ($109 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) was obtained at 2% of NaCl supporting electrolyte. This indicates that the cypermethrin molecules were easily attacked by hydroxyl radicals at lower concentration of NaCl. These results are in agreement with previously reported results (Salghi et al., 2011).

Table 1: *Effect of NaCl concentration on the values of the rate constant and the % COD.*

Electrode	Dosages of NaCl	Rate constant, K (min ⁻¹)	COD removal (%)
BDD	1%	39.10 ⁻⁴	57%
	2%	185.10 ⁻⁴	92%
	3%	109.10 ⁻⁴	77%
SnO₂	1%	42.10 ⁻⁴	67%
	2%	103.10 ⁻⁴	75%
	3%	72.10 ⁻⁴	42%

3.2. *Effect of the applied current density*

The effect of current density on the electrochemical process was reported in several studies (Errami et al., 2011; Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010; Bouya et al., 2012; Pignatello et al., 1995). It is an important factor affecting the electrolysis kinetics. Two reaction zones of an anode can be distinguished: electrochemical reaction zone (i.e., anodic surface and diffusion layer) where direct oxidation by electron transfer and/or OH occurs, and chemical reaction zone (i.e., bulk liquid) where compounds are oxidized by electrogenerated oxidant species (i.e., indirect oxidation). Degradation assays of 50 mg/L cypermethrin solutions were performed using the BDD and SnO₂ electrodes at different current densities (Figures 3-a, 3-b and Table 2).

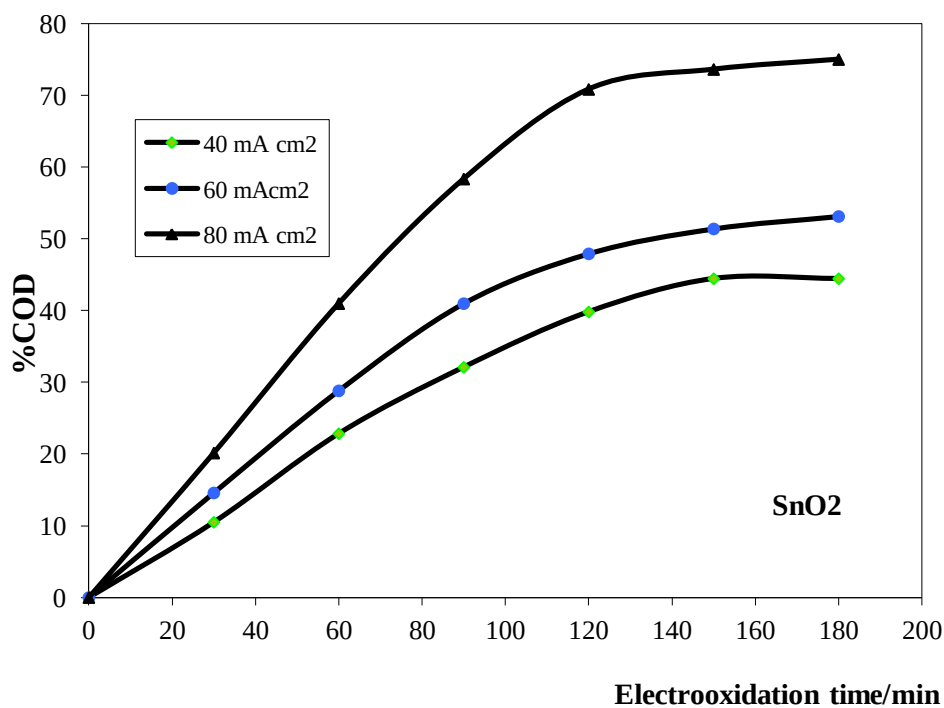
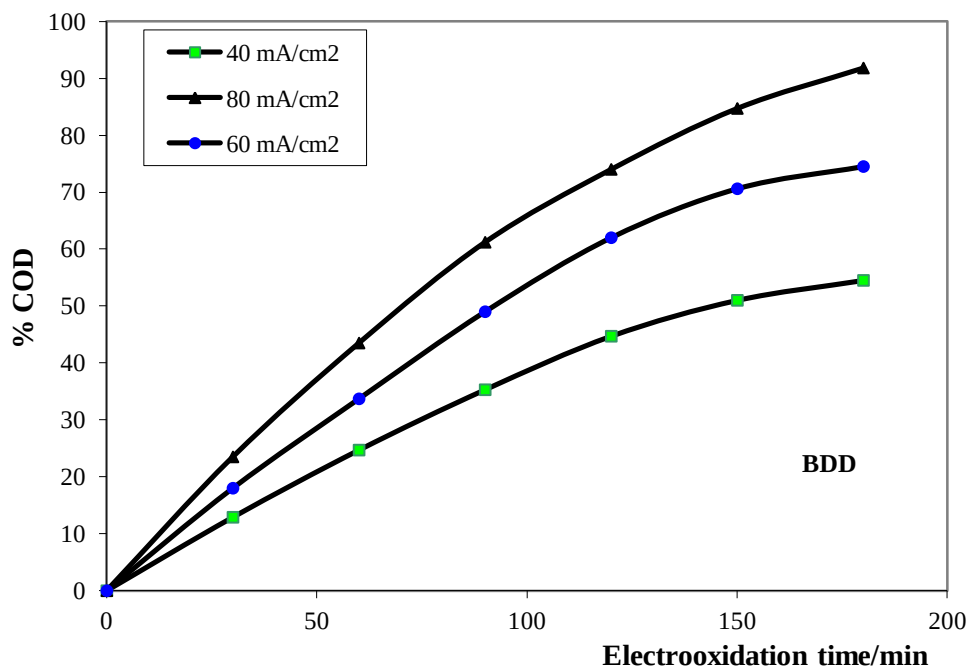


Figure 3: a) Direct electrooxidation at BDD anode: effect of applied current on the %COD (50 mg.L⁻¹ cypermethin solution, 80mA.cm⁻², pH=5.4, and T=25°C) b) Direct electrooxidation at SnO₂ anode: effect of applied current on the %COD (50 mg.L⁻¹ cypermethin solution, 80mA.cm⁻², pH = 5.4, and T = 25°C).

Table 2: *Effect of applied current concentration on the values of the rate constant and the % COD.*

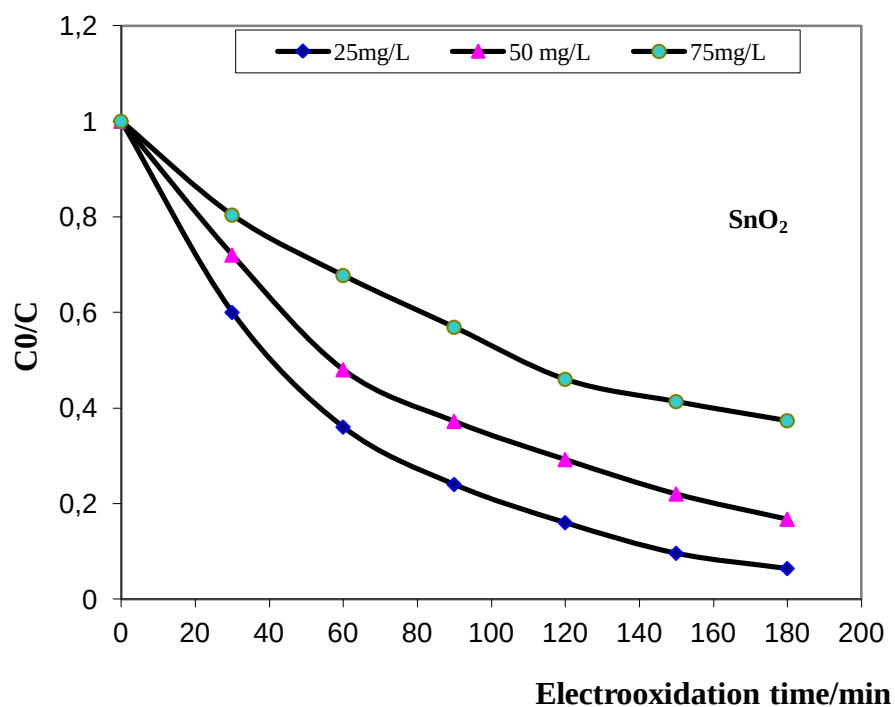
Electrode	Current intensity (mA.cm ⁻²)	Rate constant, K (min ⁻¹)	COD removal (%)
BDD	40	49.10 ⁻⁴	54%
	60	86.10 ⁻⁴	74%
	80	185.10 ⁻⁴	92%
SnO₂	40	37.10 ⁻⁴	44%
	60	56.10 ⁻⁴	53%
	80	103.10 ⁻⁴	76%

Overall, COD removal efficiency increased with increasing applied current density. As illustration, when the current is increased from 40 mAcm⁻² to 80 mAcm⁻² %COD removal increased from 54% to 92% for BDD and from 44% to 76% for SnO₂.

3.3. *Effect of initial concentrations of cypermethrin on the degradation efficiency*

To investigate the electrooxidation efficiency on high concentration of cypermethrin, the experiments of electrochemical degradation of 25, 50 and 75 mg/L cypermethrin solutions were carried out with a selecting current density and NaCl concentration. Figure 4 shows the effect of the initial concentration of cypermethrin (25, 50 and 75mgL⁻¹) on the Concentration removal during electrolysis at pH 5.4, temperature of 25°C and using a current density of 80 mAcm⁻². Overall cypermethrin oxidation was achieved in all cases but the time for the complete Concentration pesticide removal increased with initial cypermethrin concentration due to the presence of a greater amount of pesticide in the medium (**Hachami et al., 2010**).

The trends of normalized concentration are moderately overlapped and same electrolysis-times are required to achieve the best values of concentration abatement for two anodes BDD and SnO_2 . This indicates that the oxidation rate and process efficiency are directly proportional to organic matter concentration. This outcome is in agreement with the data reported by Salghi et al., (Salghi et al., 2011; Hachami et al., 2010) the electrolysis time for complete removal of cypermethrin was proportional to the concentration of that pesticide. In conclusion, the BDD anode performs well for electrochemical degradation of high concentration of pesticide solution with appropriate current density and NaCl concentration as supporting electrolyte.



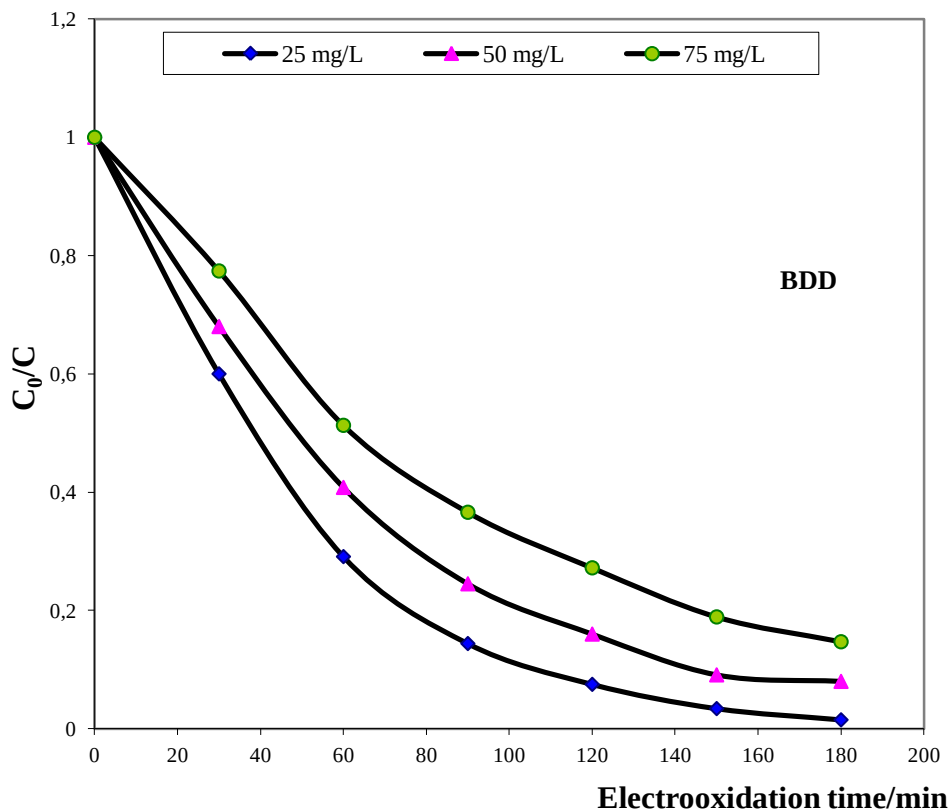
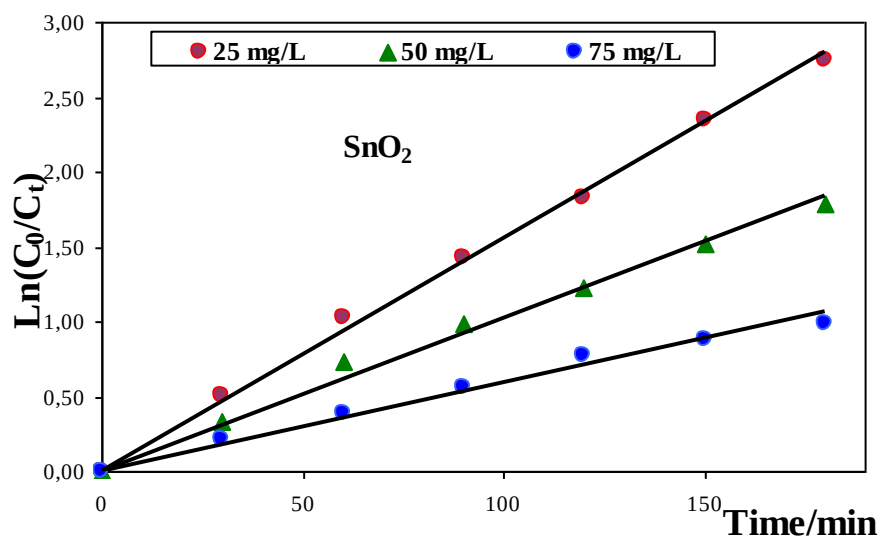


Figure 4: a) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during BDD-anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$). b) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during SnO_2 anodic oxidation of cypermethrin (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T=25^\circ\text{C}$)

The concentration of cypermethrin was measured using GC and the variations of cypermethrin concentration with electrolysis time for the two anodes are shown in figure 4. At the same electrolysis time, the rate of electrodegradation of cypermethrin is different for both anodes. The reaction rate is fast on the BDD anode, while the reaction rate is relatively slow on the SnO_2 anode. Table 3 indicates that different electrodes exhibit different performance in the rate of electrochemical degradation of pesticide.

Table 3: Apparent rate constants of cypermethrin removal fitted by a first order model for different anodes

Electrode	Concentration of pesticide (mg/L)	Rate constant, K (min ⁻¹)
BDD	25	201.10 ⁻⁴
	50	185.10 ⁻⁴
	75	77.10 ⁻⁴
SnO₂	25	178.10 ⁻⁴
	50	103.10 ⁻⁴
	75	66.10 ⁻⁴



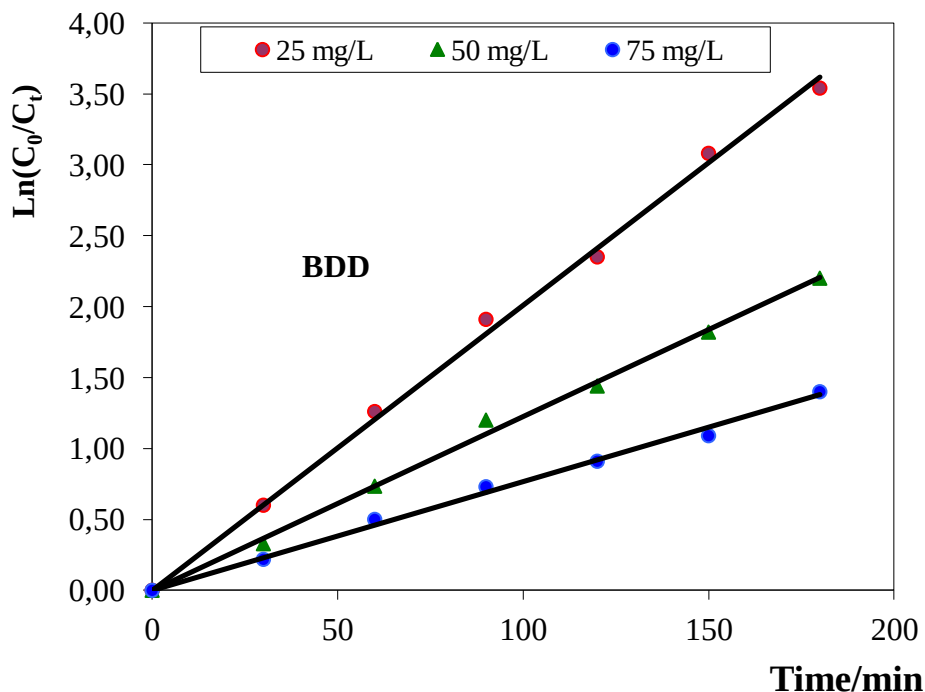


Figure 5: a) Linear regression for Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized concentration during BDD-anodic oxidation (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T = 25^\circ\text{C}$). b) Influence of cypermethrin initial concentration on the normalized Concentration during SnO_2 anodic oxidation of cypermethrin (Operating conditions: electrolyte = 2% NaCl, current density = 80mAcm^{-2} , $T=25^\circ\text{C}$)

4. Conclusion

The electrochemical degradation of high concentration cypermethrin in sodium chloride-mediated wastewater at a BDD electrode was investigated in comparison with SnO_2 anode. This work is a first attempt to investigate the degradation of cypermethrin insecticide in electrochemical treatment with direct electrooxidation. In 2% of NaCl, the electrochemical degradation efficiency of cypermethrin on BDD electrode was much greater than that on SnO_2 with a COD removal of 92% on BDD anode and 76% on SnO_2 anode. When comparing the performances of both anode materials, at 80mAcm^{-2} , the degradation efficiency is much higher for the BDD anode than that of SnO_2 anode. This means that the rate of mineralization is higher for the BDD anode. However, at 40 and 60mAcm^{-2} , identical values are obtained for both anodes. Furthermore, the increase in initial cypermethrin concentration from 50 mg/L to 75 mg/L increases the absolute removal of pesticide concentration. These results lead to the conclusion that the BDD electrode is the most efficient compared to SnO_2 .

References

- Baskaran, S.,** Kookana, R.S., Naidu, R., **1997.** Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 787, 271.
- Berny, P.J.,** Buronfosse, F., Videmann, B., Buronfosse, T., **1999.** Evaluation of the toxicity of imidacloprid in wild birds. A new high performance thin layer chromatography (HPTLC) method for the analysis of liver and crop samples in suspected poisoning cases. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 22, 1547.
- Bonfatti, F.,** Ferro, S., Lavezzo, F., Malacarne, M., Lodi, G., De Battisti, A., **2000.** Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. II. Role of Active Chlorine Mediation. *J. Electrochem. Soc.* 147, 592.
- Bouya, H.,** Errami, M., Salghi, R., Bazzi, L., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Chakir, A., **2012.** Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 3453.
- Boye, B.,** Michaud, P.A., Marselli, B., Dieng, M.M., Brillas, E., Comninellis, C., **2002.** Anodic oxidation of 4-chlorophenoxyacetic acid on synthetic boron-doped diamond electrodes. *New Diamond Front.* 12, 63.
- Brillas, E.,** Calpe, J.C., Casado, J., **2000.** Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34, 2253.
- Canizares, P.,** García-Gomez, J., Lobato, J., Rodrigo, M. A., **2004.** Combined Adsorption and Electrochemical Processes for the Treatment of Acidic Aqueous Phenol Wastes. *J. Appl. Electrochem.* 34, 111.
- Charles, R.W.,** Raymond, T.H.T., **1991.** *The pesticide manual, 9th edition*, Hance R, 212.
- Chen, T.,** Doong, R., Lei, W., **1998.** Photocatalytic degradation of paration in aqueous TiO₂ dispersion, The effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Water Res.* 37, 187.
- Chiang, L.C., Chang, J.E., Wen, T.C., 1995.** *Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate.* *Water Res.* 29, 671.
- Comninellis, C.,** Pulgarin, C., **1991.** Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21, 703.
- Errami, M.,** Salghi, R., Abidi, N., Bazzi, L., Hammouti, B., Chakir, A., Roth, E., Al-Deyab, S.S., **2011.** Electrooxidation of Bupirimate: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 4927.
- FAO Pesticide Disposal Series, 1997.** No. 6, Rome Italy.
- Feng, Y.J.,** Li, X.Y., **2003.** Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Res.* 37: 2399.
- Gandini, D.,** Mahé, E., Michaud, P.A., Haenni, W., Perret, A., Comninellis, C., **2000.** Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 30, 1345.
- Hachami, F.,** Salghi, R., Errami, M., Bazzi, L., Hormatallah, A., Chakir, A., Hammouti, B., **2010.** Electrochemical oxidation of methidation organophosphorous pesticide. *Phys. Chem. News.* 52, 107.
- Haenni, W.,** Gobert, J., Perret, A., Pupunat, L., Rychen, P., Comninellis, C., Correa, B., **2002.** *New Diamond Front. Carbon Technol.* 12, 83.
- Iniesta J.,** Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C., **2001.** Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta.* 46, 3573.
- Knisel, W.G., 1993.** *Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems.* Version 2.10.
- Kotronarou, A.,** Mills, G., Hoffmann, M., **1992.** *Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation.* *Environ. Sci. Technol.* 26, 1460.
- Navalon, A.,** El-Khattabi, R., Gonzalez-Casado, A., Vilchez, J.L., **1999.** Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations. *Mikrochim. Acta.* 130, 261.
- Macke, M.M., 1998.** Quantitation of imidacloprid in liquid and solid formulations by reversed-phase liquid-chromatography - collaborative study. *J. AOAC Int.* 81, 344.
- Miyake, Y.,** Koji, K., Matsuki, H., Tajima, R., **1999.** Fate of agrochemical residues, associated with malt and hops, during brewing. *J. Am. Soc. Brew Chem.* 57, 46.
- Montilla, F.,** Michaud, P.A., Morallon, E., Vazquez, J.L., Comninellis, C., **2002.** Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta.* 47, 3509.
- Martínez-Galera, M.,** Frenish, A.G., Mart'inez-Vidal, J.L., Parrilla-Vazquez, P., **1998.** Resolution of imidacloprid pesticide and its metabolite 6-chloronicotinic acid using cross-sections of

spectrochromatograms obtained by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *J. Chromatogr.* 799, 149.

Pignatello, J.J., Sun, Y., 1995. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Res.* 29, 1837.

Rodrigo, M.A., Michaud, P.A., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.* 148, D60.

Salghi, R., Errami, M., Hammouti, B., Bazzi, L., 2011. Pesticides in the Modern World-Trends in Pesticides Analysis, ed. by M. Stoytcheva, In Tech, Janeza Trdine, Rijeka, Croatia: 71.

Stucki, S., Kotz, R., Carcer, B., Suter, W., 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.* 21, 99.

Tahar, N.B., Savall, A., 1998. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *J. Electrochem. Soc.* 145, 3427.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA) 1989. *Cypermethrin Pesticide Fact Sheet* Washington, D.C.

United States Environmental Protection Agency. (USEPA) 1997. *Office of Pesticide Programs reference dose tracking report.* Washington, D.C.

Vilchez, J.L., El-Khattabi, R., Blanc, R., Navalon, A., 1998. Photochemical-fluorimetric method for the determination of the insecticide imidacloprid in water samples. *Anal. Chim. Acta.* 371, 247.

World Health Organization. 1989. *Environmental Health Criteria.* 82.

Article n°3:

Oxydation électrochimique de 2-nitrobenzaldehyde sur l'anode de diamant dopé au bore

Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 7468 - 7478

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

Electrochemical Oxidation of 2-Nitrobenzaldehyde on Boron-Doped Diamond Anodes

H. Bouya^{1,4}, M. Errami^{1,4}, R. Salghi^{1,}, Eno E. Ebenso², A. Zarrouk³, A. Chakir⁴, B. Hammouti³*

¹ Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Equipe Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, Université Ibn Zohr, B.P 1136, 80000 Agadir, Morocco.

² Material Science Innovation & Modelling (MaSIM) Focus Area, Faculty of Agriculture, Science and Technology, North-West University (Mafikeng Campus), Private Bag X2046, Mmabatho 2735, South Africa

³ LCAE-URAC 18, Faculty of Science, University of Mohammed Premier, Po Box 717 60000 Oujda, Morocco.

⁴ GSMA UMR CNRS 6089, Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Université de Reims, UMR 6089, BP 1039, France.

*E-mail: r_salghi@yahoo.fr

Received: 12 March 2013 / *Accepted:* 15 April 2013 / *Published:* 1 May 2013

Résumé

Dans cette étude, nous allons étudier l'oxydation électrochimique de solutions aqueuse polluées par le 2-NBA en utilisant le diamant dopée au bore (BDD). La teneur de 2 % de NaCl dans la solution contenant 2-NBA permet de réduire la DCO à 86 %. L'influence de la concentration, la densité de courant et l'électrolyte support ont montré une bonne efficacité du processus électrochimique.

Abstract

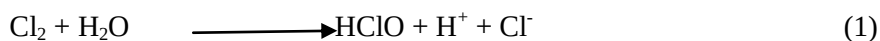
In This work the electrochemical oxidation of aqueous waste polluted with 2-NBA on boron-doped diamond (BDD) has been investigated. The electrochemical oxidation of 2-NBA was performed using a boron doped diamond BDD electrode. The effect of several parameters such as current density, electrolyte type, initial 2-NBA concentration and temperature, was investigated. The 2-NBA degradation demonstrated different behaviors upon operative parameters on this electrode. By the way the results obtained show that the application of electrolysis in 2-NBA allows to reduce the COD for 2% NaCl and 3% NaCl the achieved reduction was 86% and 74% respectively. Beside the influence of initial concentration, current density and supporting electrolyte has shown that mediated oxidation by electro-generated reagents from the anodic oxidation of supporting electrolyte plays an important role in the efficiency of the electrochemical process.

Keywords: 2-nitrobenzaldehyde (2-NBA); Electro-oxidation; Boron doped diamond.

1. INTRODUCTION

The pollutants, especially organic compounds, released from industry to the environment are toxic to humans and other living organisms. Such as manufacturing of 2-NBA compounds with traditional synthetic procedures often leads to serious contamination of the environment by carcinogenic 2-NBA compounds and the release of a large amounts of pollutants to both air and waste water. Traditionally, these wastewaters are treated by chemical methods (Mericas et al., 1994), which are considered inappropriate for removing all the organic matter. Powerful oxidation methods must be developed to destroy these wastewaters to avoid their dangerous accumulation in the aquatic environment. In the recent years, electrochemical oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode appears as one of the most promising technology for the treatment of real and synthetic industrial wastewaters in lab and bench-scale plants due to its high efficiency to combust partially or completely organic pollutants (Kapaka et al., 2007; Cañizares et al., 2008; Panizza et al., 2001; Panizza et al., 2005; Quiroz Alfaro et al., 2006; Martinez-Huitle et al., 2006; Kraft et al., 2007; Cañizares et al., 2007; Nasr et al., 2005; Errami et al., 2011; Panizza et al., 2008). The surface of this electrode allows producing large quantity of free hydroxyl radicals from water electrolysis that are well known to be very powerful oxidizing agents (Marselli et al., 2003; Bouya et al., 2012; Errami et al., 2012). Beside this surface does not interact with these radicals (exhibits a non-active behavior) and as a consequence, these radicals can only couple to form oxygen or oxidize the organic matter present in the waste. This anodic material has shown high performance levels for the conversion and/or the combustion of different compounds such as phenol, carboxylic acids, 4-chlorophenol, 3-methylpyridine, benzoic acid, 2-naphtol, polyacrylates, 4-chlorophenoxyacetic acid, amaranth dyestuff, chlorophenols, nitrophenols and polyhydroxybenzenes by electrochemical oxidation (Cañizares et al., 2012). The recent use of a boron-doped diamond thin film anode (**Kraft et al., 2007**) in anodic oxidation has shown that its O_2 overvoltage is much higher than that of conventional anodes such as PbO_2 , doped SnO_2 , IrO_2 and Pt, then producing larger amounts of adsorbed $OH^\cdot$ by reaction (1) giving a more rapid destruction of pollutants. Anodic oxidation with BDD then seems a suitable procedure to mineralize organics, as found for $HClO_4$ aqueous solutions containing carboxylic acids such as acetic, malic, formic and oxalic (**Cañizares et al.,**

2012), 4-chlorophenol (Rodrigo et al., 2001), phenol (Iniesta et al., 2001), and bupirimate (Errami et al., 2012). The study of the electrochemical oxidation of 2-NBA has not been presented in the literature.



Thus, the current paper presents the study of a prospective electrochemical treatment system for 2-NBA in aqueous solution using a boron-doped diamond electrode (BDD). In recent studies Salghi and co-workers studied the electrooxidation of various groups pesticides bupirimate (Michaud et al., 2003; Errami et al., 2012); methidathion (Errami et al., 2012; Hachami et al., 2010), cypermethrin (Salghi et al., 2011), endosulfane (Errami et al., 2013), difenconazole (M. Errami, R. Salghi, A. Zarrouk, A. Chakir et al. 2012), in brine solution using BDD and SnO_2 anodes. The authors studied the electrooxidation of various organic compound by Iniesta and co-workers, organic substrates (Rodrego et al., 2001); 4-chlorophenol (Iniesta et al., 2001); 1, 2-dichloroethane (Kraft et al., 2003). 2-NBA (Fig.1) 2-Nitrobenzaldehyde is an organic aromatic compound containing a nitro group ortho to formyl. 2-Nitrobenzaldehyde once was produced as an intermediate in the synthesis of the popular dye Indigo. The reason for it this molecule was chosen as the target molecule for the present study because of seems to be one of the metabolite of cypermethrine (Bouya et al., 2012).

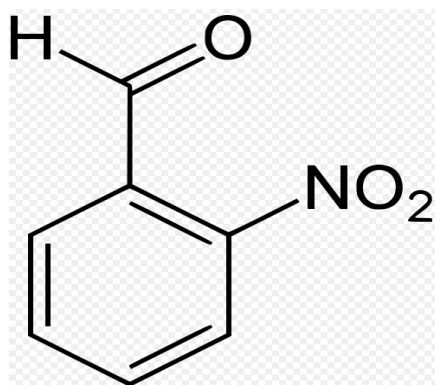


Figure 1: Chemical structure of 2-Nitrobenzaldehyde.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Electrolytic system

Electrochemical measurements were performed using a computer controlled by Potentiostat/Galvanostat model PGZ 100 associated to "Volta-Master 4" software. A conventional three electrodes cell (100 cm³) thermo regulated glass cell was used (Tacussel Standard CEC/TH). The anode was a square plate of BDD electrode with effective surface area of 1 cm², whereas the cathode was a platinum electrode, and the gap between electrodes was 0.25 cm. A saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference. Galvanostatic electrolysis was carried out with a volume of 75 cm³ aqueous solution of initial COD₀ (1440 mg/L). The range of applied current density was 40 to 80 mA/cm² and samples were taken, at predetermined intervals during the experiment, and submitted for analysis. All tests have been performed at different temperature in magnetically stirred and aerated solutions. In all cases sodium chloride was added to the electrolytic cell, at different concentrations. The chemical oxygen demand (COD) is measured according to the standard methods for examination of water and wastewater (**ID El Mouden et al., 2012**). The Chemical Oxygen Demand (COD) values were determined by open reflux, a dichromate titration method. All chemicals used in the experiments were of analytical pure grade and used without further purification. The sodium chloride used was of analytical-reagent grade and was obtained from Aldrich (Spain).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of supporting electrolytes

The investigation of the mediator concentration effect has been performed in the range 1- 4% for NaCl. The figure 2 shown effect of chloride ions concentration on the destruction of 2-NBA, carried out at 80mA/cm². We observed that the application of electrolysis in this compound have the ability to reduce considerably the COD (**Hachami et al., 2010; Errami et al., 2012**). For example, for 2% mass NaCl and 3% NaCl the achieved reduction was 86% and 47% respectively, while for 1% NaCl was 74%.

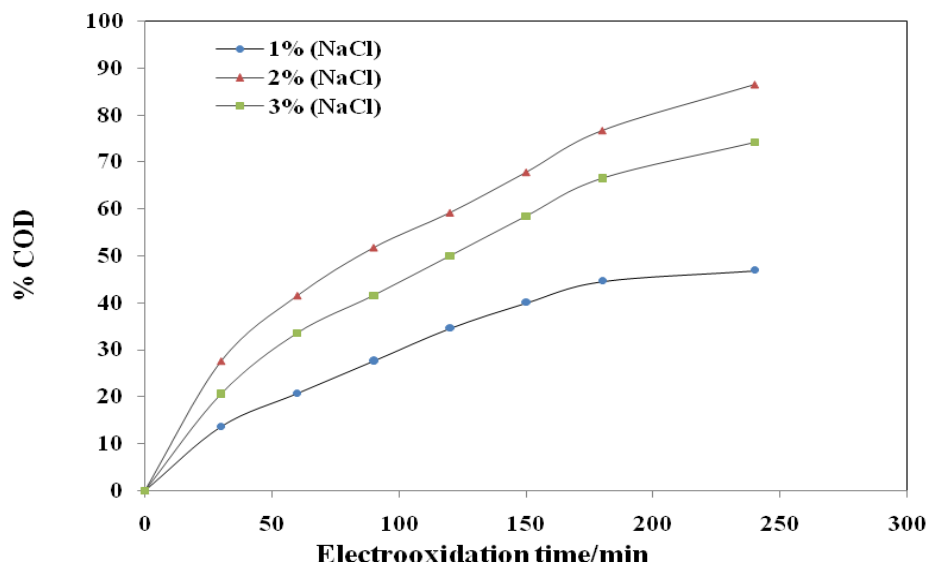


Figure 2: Direct electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10 mg.L⁻¹ 2-NBA solution, 80 mA.cm⁻², pH=6,2, and T=25°C).

The mechanism of electrochemical mineralization can be direct, in this case there is oxidation of 2-NBA on the electrode or indirect via some mediators like chlorinated species or other radicals (Bouya et al., 2012; Errami et al., 2012). Since, some oxidant compounds that are produced during oxidation of water (like O₂, O₃ or hydroxyl radical) or oxidation of chlorine ions following eq (2) to (4):



As cited in reference (Errami et al., 2013). That at pH higher than 4.5 the complete dismutation of Cl₂ into HClO and Cl⁻ is occurred. The presence of a weak concentration of chloride ions allows to inhibit the water discharge into oxygen, and to favorise hydroxyl or chloride and oxycchloride radicals, which are very powerful oxidants. It can be explain why until 2% of NaCl concentration the COD removal increases with NaCl concentration. Increasing the chloride concentration more than 3% cause a “potentiostatic

buffering” by the chlorine redox system and consequently a decrease of the anode potential. Another possibility is the presence of competitive reactions, in particular oxygen and chloride evolution due to recombination of radicals that becomes bigger with the increasing NaCl concentration (**Bouya et al., 2012; ID EL Mouden et al., 2012**). The balance of all these phenomena results that there is an optimum of NaCl concentration which is 2% mass of NaCl for the degradation of 2-NBA. Figure 3 illustrates the apparent kinetic constants for oxidation of 2-NBA at different concentration of NaCl as a function of the electrolysis time. The apparent kinetic constants constant of 2-NBA (k) varies from $42 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 1%NaCl, $103 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 2% NaCl and $72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 3% NaCl.

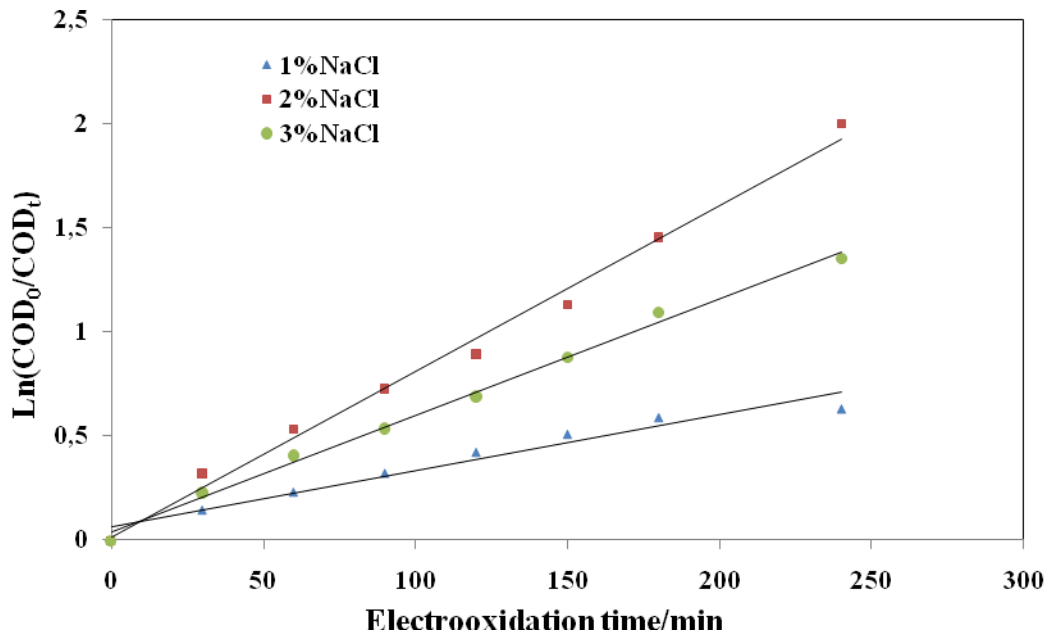


Figure 3: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 25°C, 10 mg/L at 80 mA.cm^{-2} , pH=6,2 for different concentration of NaCl.

3.2. Effect of current density

Applied current is an important factor affecting the electrolysis kinetics and process economics. The effect of applied current on the electrochemical process was demonstrated in several studies (**Errami, Salghi1, Zarrouk, Chakir, Al-Deyab, Hammouti, Bazzi, Zarrok, 2012; Errami, Salghi, Zarrouk, Al-Deyab, Zarrok, Hammouti, 2012**). In Figure 4 the % COD reduction for 2-NBA is presented under different current inputs (2%NaCl).

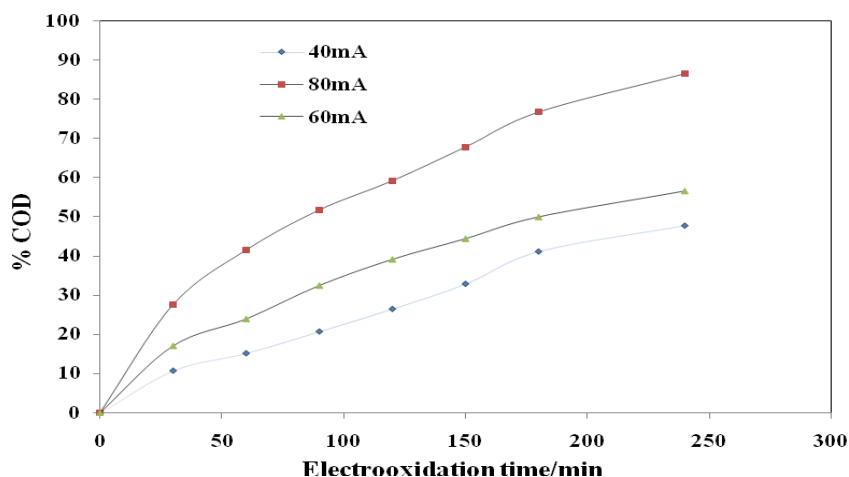


Figure 4: Influence of the applied current density on the trends of % COD electrolysis of oxamyl ($COD_0 = 1344 \text{ mg.L}^{-1}$) using a 1cm^2 BDD anode. 1% (NaCl) and $T=25^\circ\text{C}$.

These studies concluded that applied current increases the rate of electrochemical oxidation process. The COD of 2-NBA was observed to fall with pseudo first-order kinetics (fig.5), on all the surface studied. This is related to the dependence of the rate of oxidation on the rate of formation of the oxidising species at the electrode surface (Michaud et al., 2003; Salghi et al., 2011).

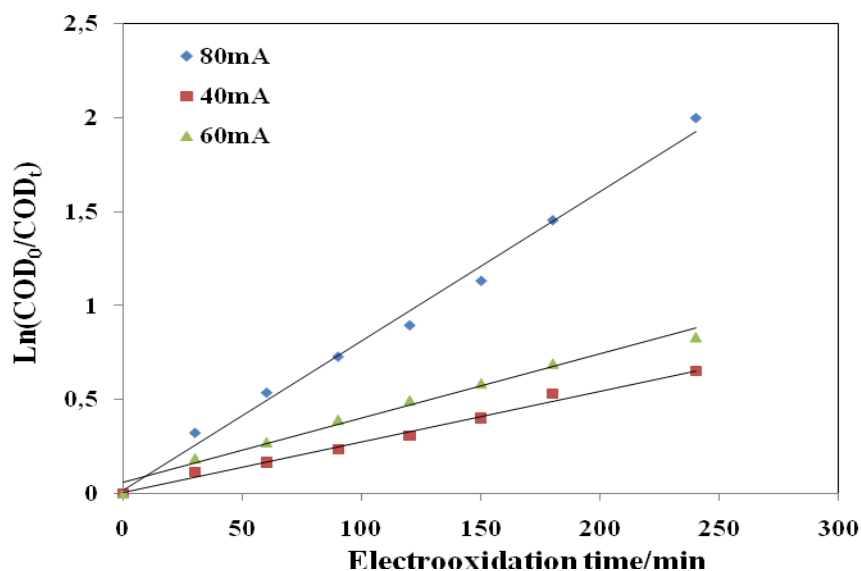


Figure 5: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 10 mg/L in 2% NaCl at 25°C under different current inputs.

The pseudo first-order constant of 2-NBA (k) varies from $27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (40 mA) to $83 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (80 mA). This is exemplified in Figure 7 where the pseudo first-order plot is presented. From these results it was calculated that the best applied current is 80 mA.

3.4. Effect of initial concentrations of 2-NBA

The initial concentration of a pollutant is always an important parameter in wastewater treatment (Michaud et al., 2003; R. Salghi et al., 2011; Bouya et al., 2012). Figure 6 shows the effect of the initial concentration of 2-NBA on the COD removal during electrolysis at pH = 6,2 ; temperature of 25 °C, supporting electrolyte NaCl (2%NaCl) and using a current density of 80 mA/cm.

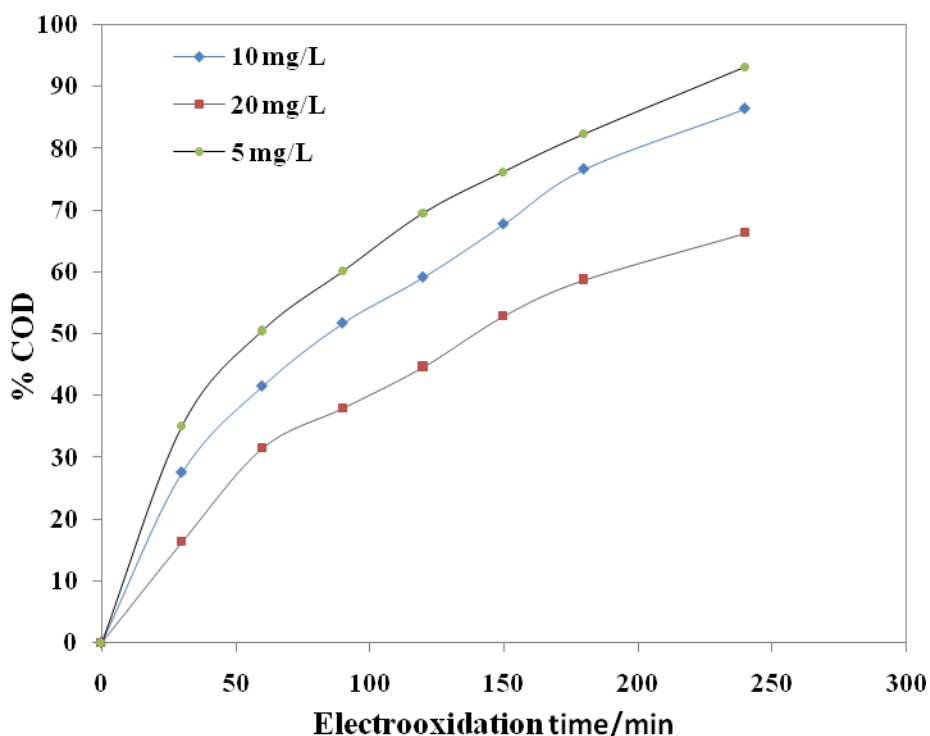


Figure 6: Direct electrooxidation at BDD anode: effect of initial concentration of 2-NBA on the %COD (80 mA.cm^{-2} , pH=6,2, and $T=25^\circ\text{C}$)

Overall 2-NBA oxidation was achieved in all cases but the time for the complete removal increased with initial pesticide concentration due to the presence of a greater amount of organics in the medium. For all the concentrations removal follows pseudo first-order kinetics and the

apparent rate constants were 45×10^{-4} , 83×10^{-4} and $112 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for the 2-NBA concentrations of 20 ppm, 10 ppm and 5 ppm, respectively.

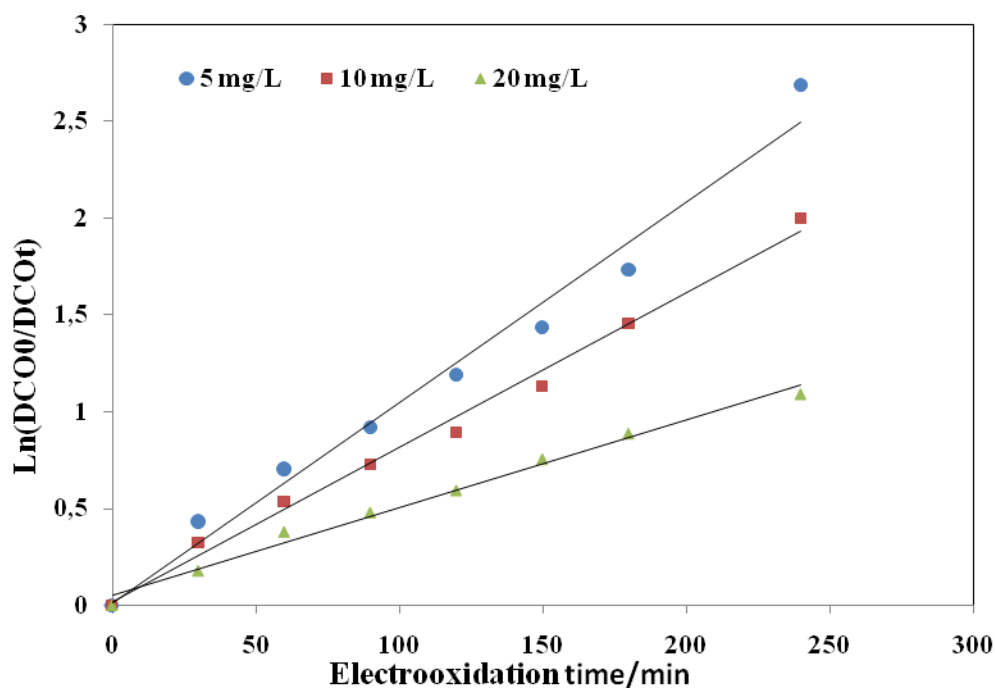


Figure 7: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 25°C, 2% NaCl at 80 mA.cm^{-2} , $\text{pH}=6,2$ for different concentration.

3.5 Effect of temperature on the degradation efficiency

In Figure 8 the % COD reduction for 2-NBA at different temperatures under current input 80 mA is presented.

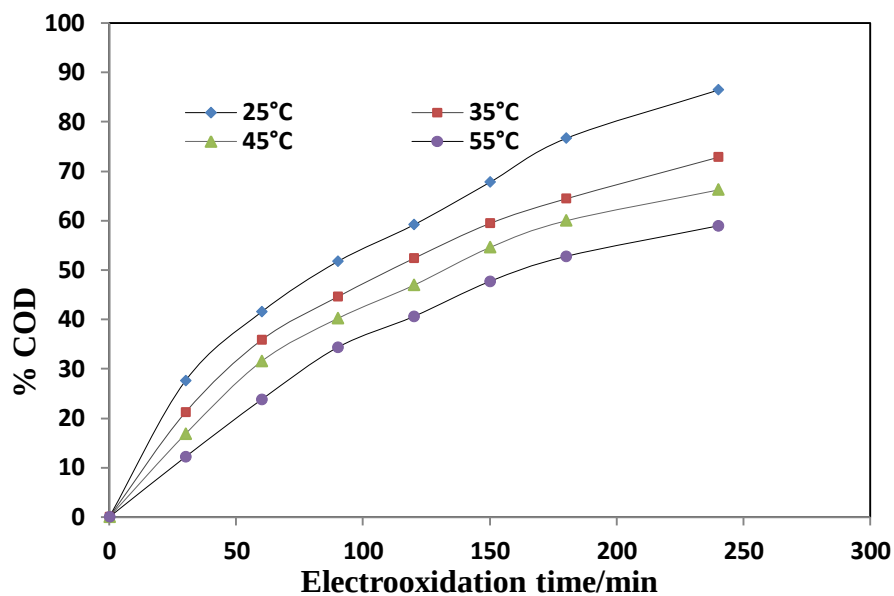


Figure 8: % COD reduction for 2-NBA 10 mg/L in 2% NaCl at 25°C at different temperatures

It is observed that for 25°C and 55°C the achieved reduction was 86% and 59% respectively. The COD of 2-NBA was observed to fall with pseudo first-order kinetics (fig.9) (ID El Mouden et al., 2010; Errami et al., 2012). The pseudo first-order constant of 2-NBA (k) varies from $83 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (25 °C) to $37 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (55 °C).

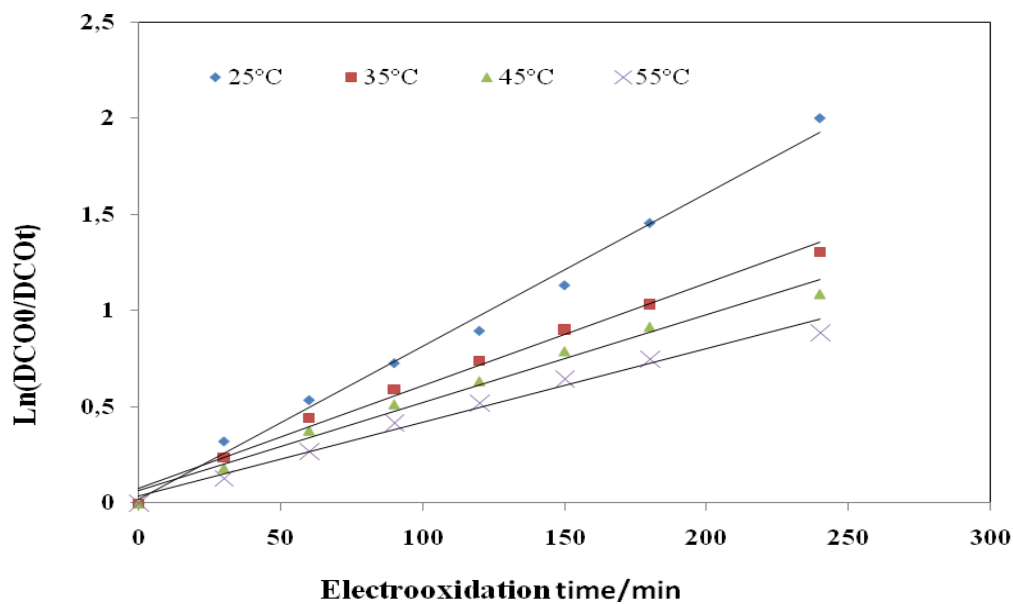


Figure. 9: Pseudo first-order plot oxidation of 2-NBA 10 mg/L in 2% NaCl at 80 mA under different temperatures.

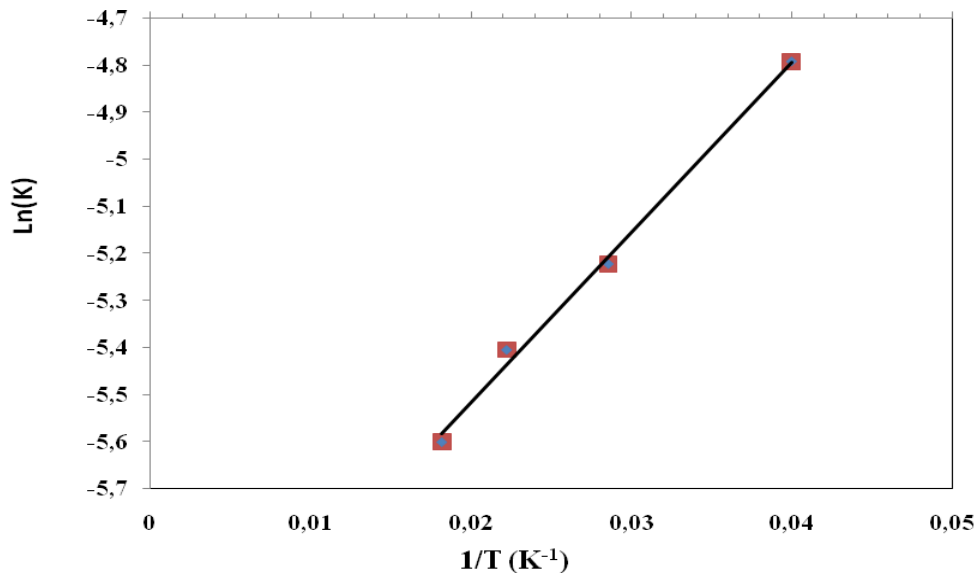


Figure 10: Arrhenius plot of 2-NBA, 10 mg/L in 2% NaCl at 80 mA at various temperatures.

The effect of temperature on the rates of constant was modelled using the Arrhenius plots, are shown in (Fig. 10). The apparent activation energies were determined by:

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

Where K is rate constant, A is constant, E_a is the activation energy, T is the temperature (K) and R is the gas law constant

The obtained activation energy (0,03kj) indicate that the electrochemical degradation is complex.

4. CONCLUSION

The main conclusions of this work can be summarized in the following points:

- BDD-anodic oxidation can be used successfully to remove almost all the COD of synthetic wastewaters polluted with 2-NBA.
- The application of electrolysis in pesticide has the ability reduce the COD. For 2% mass NaCl and 3% mass NaCl the achieved reduction was 86% and 74% respectively. For 4% NaCl was 47%.
- The COD of 2-NBA was observed to fall with pseudo first-order kinetics, on all the surface studied.
- The applied current increases the rate of electrochemical oxidation process.

- The effect of temperature shown that for 25 °C and 55 °C the achieved reduction was 86% and 59% respectively.
- The activation energy indicate that the electrochemical degradation is complex.

This preliminary study suggest that anodic oxidation with BDD electrode constitutes an excellent method for the treatment of effluents contaminated with 2-NBA.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Volubilis program MA/10/226 for supporting this work.

References

- Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Bazzi, L., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Chakir, A., 2012.** Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 3453.
- Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Assouag, A.M., Zarrok, H., Chakir, A., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., 2012.** Electrooxidation of cypermethrin pesticide: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *J. Chem. Pharm. Res.* 4(7), 3468.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A., 2008.** Electrochemical oxidation of alcohols and carboxylic acids with diamond anodes: A comparison with other advanced oxidation processes. *Electrochim. Acta.* 53(5), 2144.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A., 2007.** Electrochemical Oxidation of Wastewaters Polluted with Aromatics and Heterocyclic Compounds: A Comparison with Other AOPs. *J. Electrochem. Soc.* 154, 165.
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Chakir, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Zarrok, H., 2012.** Electrochemical combustion of insecticides endosulfan and deltamethrin in aqueous medium using a borondoped diamond anode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 4272.
- Errami, M., Salghi, R., Abidi, N., Bazzi, L., Hammouti, B., Chakir, A., Roth, E., Al-Deyab, S.S., 2011.** Electrooxidation of Bupirimate: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 4927.
- Errami, M., Salghi, R., Zougagh, M., Zarrouk, A., Bazzi, El., Chakir, A., Zarrouk, H., Hammouti, B., Bazzi, L., 2013.** Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at Boron-Doped Diamond electrode. *Res Chem Intermed* 39, 505.
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Assouag, M., Zarrok, H., Benali, O., Bazzi, El., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S., 2012.** Electrochemical degradation of imazalil and pyrimethanil by anodic oxidation on boron-doped diamond. *J. Chem. Pharm. Res.* 4(7), 3518.
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Al-Deyab, S. S., Zarrok, H., Hammouti, B., 2012.** Anodic Destruction of 4-methyl Pyrimidine Solution Using a Boron-Doped Diamond Anode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 10313.
- Hachami, F., Salghi, R., Errami, M., Bazzi, L., Hormatallah, A., Chakir, A., Hammouti, B., 2010.** Electrochemical oxidation of methidathion organophosphorous pesticide. *Phys. Chem. News.* 52, 106.
- Id El Mouden, O., Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Assouag, M., Zarrok, H., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., 2012.** Electrochemical degradation of difenoconazole on BDD electrodes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.* 4, 3437.
- Id El Mouden, O., Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Hammouti, B., 2013.** Oxidation of the Pesticide Dicofol at Boron-Doped Diamond Electrode. *Journal of Chemical Acta.* 39, 505.
- Iniesta, J., Michaud, P., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C., 2001.** Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta.* 46, 3573.
- Kapaka, A., Foti, G., Comninellis, C., 2007.** Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta.* 53(4), 1954.
- Kraft, A., 2007.** Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2(5), 355.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., 2003.** Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mat.* 103, 247.
- Mericas, D., Wagoner, B., 1994.** Balancing safety and the environment. *Water Environ. Technol.* 12(1), 38.
- Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., 2006.** Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35(12), 1324.
- Marselli, B., García-Gómez, J., Michaud, P.A., Rodrigo M.A., Comninellis, C., 2003.** Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochem. Soc.* 150, 79.
- Michaud, P.A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., Comninellis, C., 2003.** Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Electrochem.* 33(2), 151.
- Nasr, B., Abdellatif, G., Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2005.** Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol, and catechol on boron-doped diamond anodes. *Environ. Sci. Technol.* 39(18), 7234.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001.** Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507(1-2), 206.

Panizza, M., Cerisola, G., 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta.* 51(2), 191.

Panizza, M., Kapalka A., Comninellis, C., 2008. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta*, 53(5), 2289.

Quiroz Alfaro, M.A., Ferro, S., Martinez-Huitle C.A., Vong, Y., 2006. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Brazil. Chem. Soc.* 17(2), 227.

Rodrigo, M., Michaud, P., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.* 5, 148.

Salghi, R., Errami, M., Hammouti, B., Bazzi, L., 2011. Pesticides in the Modern World-Trends in Pesticides Analysis. Edited by Margarita Stoytcheva. Published by In Tech p.71.

Article n°4:

Electro-oxydation de 2-nitrobenzaldehyde: Etude comparative entre les anodes SnO₂ et le diamant dopé au bore.



Scholars Research Library

Der Pharmacia Lettre, 2013, 5 (3):304-309
(<http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>)



Electrooxidation of 2-nitrobenzaldehyde: A comparative study of SnO₂ and boron doped diamond anodes

H. Bouya^{1,2}, R. Salghi^{1,*}, M. Errami¹, A. Chakir², A. Zarrouk³, M. Assouag⁴, B. Hammouti³
and A. Chaouch⁵

¹Equipe de Génie de l'Environnement et Biotechnologie, ENSA, Université Ibn Zohr, BP1136 Agadir, Morocco

²GSMA, UMR CNRS 6089, Faculté des Sciences, université de Reims, UMR 6089, France

³LCAE-URAC18, Faculté des Sciences, Université Mohammed I^{er}, Oujda, Morocco

⁴Laboratoire des procédés de séparation, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kénitra, Morocco

⁵Laboratoire de Biotechnologie, Environnement et Qualité, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kénitra, Morocco

Résumé

Cette étude est consacrée à la comparaison de la dégradation électrochimique de 2-nitrobenzaldehyde (2-NBA) l'électrode de diamant dopée au bore (BDD) et l'oxyde d'étain (SnO_2). Nous avons étudié l'effet des paramètres tels que la densité de courant, type d'électrolyte, la concentration de 2-NBA et la température. Le 2-nitrobenzaldehyde a montré des comportements différents lors de l'application de ces condtions. La méniralisation de 2-NBA est faible pour SnO_2 , mais il est significatif sur l'électrode de BDD.

ABSTRACT

This study compared the electrochemical degradation of 2-nitrobenzaldehyde (2-NBA) on the bored-doped diamond (BDD) and SnO_2 electrode. The effect of several parameters such as current density, electrolyte type, initial 2-NBA concentration and temperature, were investigation in terms of degradation. The 2-nitrobenzaldehyde demonstrated different behaviors upon operative parameters on these two electrodes. Compared to the degradation on BDD, it performed better on SnO_2 in wide operating conditions, and was proved to be more cost-effective and more suitable for 2-NBA mineralization. The presence of NaCl promoted that the 2-NBA degradation on both electrodes, which decreased on SnO_2 but significantly improved on the BDD electrode.

Keywords: 2-nitrobenzaldehyde (2-NBA); Electro-oxidation; Boron doped diamond, SnO_2

1. INTRODUCTION

Water is essential for life. It plays a vital role in the proper functioning of the earth's ecosystems. Only about 0.01% of the total water on earth is fresh water that can be utilized in the daily life of human beings and other creatures. Therefore, the pollution of the fresh water has a serious impact on all living creatures, and can negatively affect the use of water for drinking, household needs, recreation, fishing, transportation and commerce. Pollutants in water can be classified into three categories: organics, inorganics and microorganisms. The high chemical oxygen demand (COD) of the wastewater is mainly due to organic pollutants. Various wastewater treatment methods, including common physical, chemical and biological technologies have been attempted, but verified to be either non-destructive or ineffective for the efficient removal of dye compounds. In recent years, electrochemical oxidation has been proposed as an efficient and emerging alternative for the treatment of wastewater containing toxic or refractory organic pollutants. Many processes such as Fenton oxidation, ozonation, wet air oxidation, electrochemical oxidation and their combined processes have been investigated (**Meric et al., 2004; Zhou, Lei, 2007; Zhou, He, 2008**). Among these electrochemical oxidation, has attracted ever-increasing interests for refractory pollutants abatement due to its high efficiency and environmental compatibility (**Chen et al., 2004; Zhou et al., 2005; Martínez-Huitle et al., 2009**). It has been shown that the anode material plays an important role on the electrochemical degradation of organic pollutants. The requirements for an ideal anode material include satisfactory efficiency, cost-effectiveness and stability even in extreme conditions. Various anodes have been tested and assessed for dye wastewater treatment, including ACF (**Jia et al., 1999**), Pt (**Vlyssides et al., 1999; Hamza et al., 2009**), boron-doped diamond (BDD) (**Panizza et al., 2001; Chen et al., 2006 ; Cănzăres et al., 2006 ; Wu et al., 2009 ; Balcia et al., 2009**) and SnO_2 , among which, BDD dimensionally stable is of particular interest. This paper discusses the treatment of 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA) by an electrochemical method, in laboratory scale plant using an SnO_2 and boron-doped diamond (BDD) electrode as anode.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

2-Nitrobenzaldehyde is an organic aromatic compound containing a nitro group ortho to formyl. 2-Nitrobenzaldehyde once was produced as an intermediate in the synthesis of the popular dye Indigo (**Bouya et al., 2012**). 2-Nitrobenzaldehyde is an intermediate in an early route to Indigo, a water-insoluble dye commonly used to dye jeans and other fabrics. Fig. 1 shows the chemical structure of 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA).

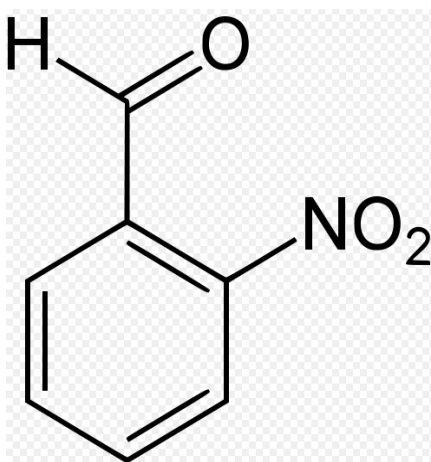


Figure 1: Chemical structure of 2-Nitrobenzaldehyde (2-NBA).

2.2. Electrolytic system

Electrochemical measurements were performed using a computer controlled by Potentiostat/Galvanostat model PGZ 100 associated to "Volta-Master 4" software. A conventional three electrodes cell (100 cm³) thermoregulated glass cell was used (Tacussel Standard CEC/TH). The anode was a square plate of SnO₂ and boron-doped diamond (BDD) electrode with effective surface area of 1 cm², whereas the cathode was a platinum electrode, and the gap between electrodes was 1cm. A saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference. Galvanostatic electrolysis was carried out with a volume of 80 cm³ aqueous solution of 0.01 mg/L. The range of applied current density was 40 to 80 mA/cm² and samples were taken at predetermined intervals during the experiment and submitted for analysis. The chemical oxygen demand (COD) is measured according to the standard methods for examination of water and wastewater (**Cãñizares et al., 2004**). All measurements were repeated in triplicate and all results were observed to be repeatable within a 5% margin of experimental error.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of supporting electrolytes

Electrolytes of chloride ions concentration on the destruction of 2-NBA has been performed in the range 1 to 3% for NaCl and were studied by BDD and SnO_2 electrode (Figs. 2 & 3).

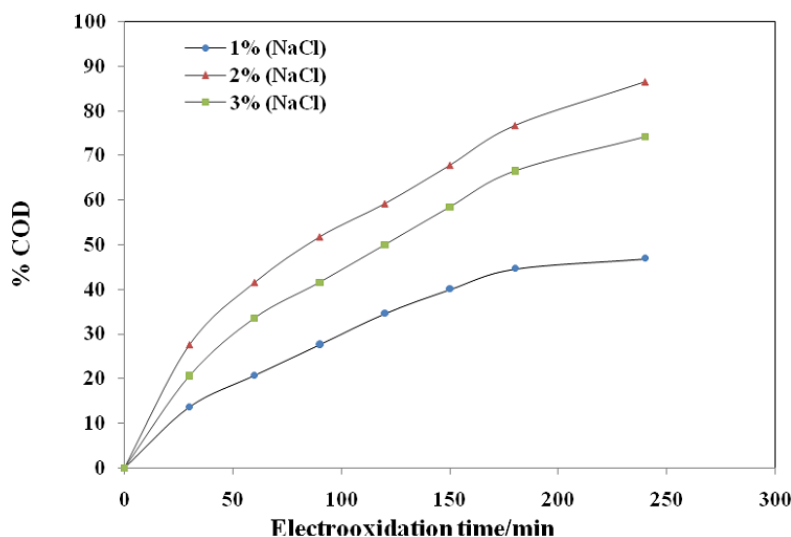


Figure 2: Electrooxidation at BDD anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10 mg.L^{-1} 2-NBA solution, 80 mA/cm^2 and $T=25^\circ\text{C}$).

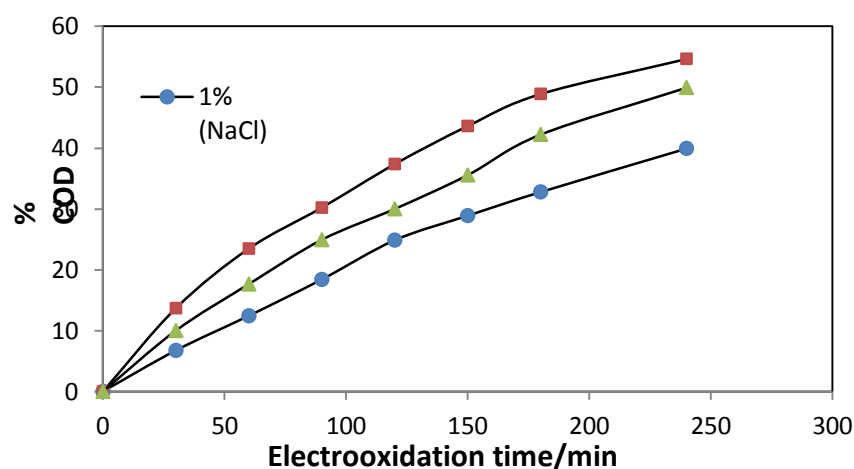


Figure 3: Electrooxidation at SnO_2 anode: effect of NaCl concentration on the % COD (10 mg.L^{-1} 2-NBA solution, 80 mA.cm^{-2} and $T=25^\circ\text{C}$).

We observed that the application of electrolysis in this compound have the ability to reduce considerably the COD (**Hachami et al., 2010; Errami et al., 2013; Errami et al., 2012**). As appears that the NaCl were the most effective conductive electrolyte for the electrocatalytic degradation of the investigated 2-NBA and COD removal while 1% NaCl electrolytes show poor results. As shown in thie Figs 2 & 3, the % COD increases with the increase of electrooxidation time but decreases with the amount of NaCl in the solution. This indicates that at low concentration of NaCl, the 2-NBA removal ratios increased with time. The presence of a low concentration of chloride ions (2% NaCl) allows inhibiting the water discharge into oxygen, and promotes hydroxyl, chloride, and oxycloride radicals formation (**Errami et al., 2011**). The increase of the NaCl concentration (> 3%) could cause a “potentiostatic buffering” by the chlorine redox system and, consequently, a decrease of the anode potential. It is also possible that the presence of competitive reactions, in particular oxygen and chloride evolution due to recombination of radicals that becomes bigger with the increasing of NaCl concentration. The balance of all of these phenomena results in an optimum of NaCl concentration, which is 2% mass of NaCl for the degradation of 2-NBA. Further increase, above this limit, causes and inversion of the trend. Possibly, when the chloride concentration becomes sufficiently high, a decrease of the anode potential takes place, due to the potentiostatic buffering by the chlorine evolution reaction. The balance of all of these phenomena results in an optimum of NaCl concentration, which is 2% mass of NaCl for the degradation of 2-NBA. The achieved reduction was 92% and 74% for 2% NaCl and 3% NaCl respectively, while for 1% NaCl was 57%. The mechanism of electrochemical mineralization can be direct, in this case there is oxidation of 2-NBA on the electrode or indirect via some mediators like chlorinated species or other radicals (**Errami et al., 2011; Hachami et al., 2010**). The effect of supporting electrolyte on the rate constant increased with decreasing concentration of NaCl and the higher reaction rate constant ($103 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) was obtained at 2% of NaCl supporting electrolyte (Table 1). This indicates that the 2-NBA molecules were easily attacked by hydroxyl radicals at lower concentration of NaCl. These results are in agreement with previously reported results (**Errami et al., 2012**). The effect of supporting electrolyte on rate constant increased with decreasing concentration of NaCl and the higher reaction rate constant ($103 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) was obtained at 2% of NaCl supporting electrolyte. This indicates that the 2-NBA molecules were easily attacked by hydroxyl radicals at lower concentration of NaCl. These results are in agreement with previously reported results (**Errami et al., 2012**).

Table1: Effect of NaCl concentration on the values of the rate constant and the % COD.

Electrode	NaCl (%)	Rates constant, K (min ⁻¹)	COD removal (%)
BDD	1	42 x 10 ⁻⁴	47
	2	103 x 10 ⁻⁴	86
	3	72 x 10 ⁻⁴	74
SnO ₂	1	21 x 10 ⁻⁴	40
	2	33 x 10 ⁻⁴	55
	3	29 x 10 ⁻⁴	50

3.2. Effect of the applied current density

The effect of current density on the electrochemical process was reported in several studies (Hachami et al., 2010; Errami et al., 2011, Errami et al., 2012). It is an important factor affecting the electrolysis kinetics. Two reaction zones of an anode can be distinguished: electrochemical reaction zone (i.e., anodic surface and diffusion layer) where direct oxidation by electron transfer and or OH occurs, and chemical reaction zone (i.e., bulk liquid) where compounds are oxidized by electro generated oxidant species. Degradation as says of 10 mg/L of 2-NBA solutions was performed using the BDD and SnO₂ electrodes at different current densities (Fig. 4 & 5).

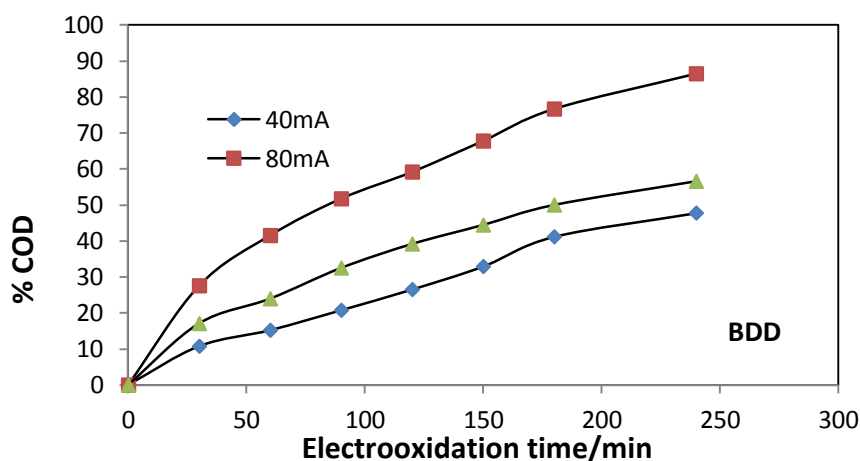


Figure 4: Electrooxidation at BDD anode: effect of applied current on the %COD (10 mg.L⁻¹ 2-NBA solution, pH=6.2, and T = 25°C)

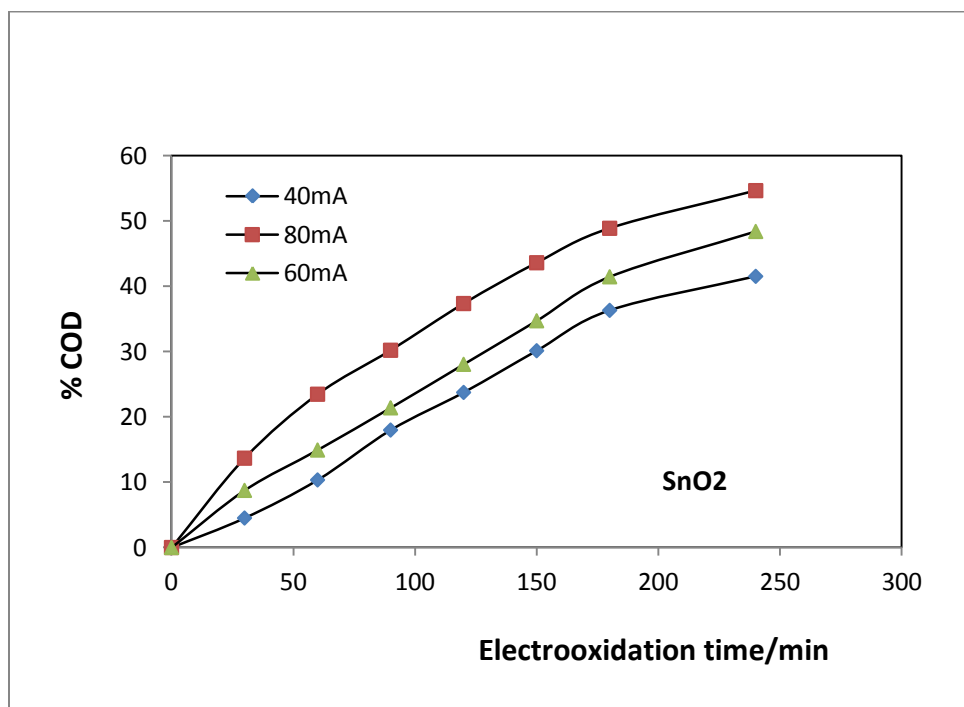


Figure 5: Electrooxidation at SnO_2 anode: effect of applied current on the %COD (10 mg. L^{-1} 2-NBA solution and $T = 25^\circ\text{C}$).

Overall, COD removal efficiency increased with increasing applied current density. As illustration, when the current is increased from 40 mA.cm^{-2} to 80 mA.cm^{-2} , % COD removal increased from 47% to 86% for BDD and from 41% to 58% for SnO_2 .

Table 2 shows the effect of applied current concentration on the values of the rate constant.

Table 2: Effect of applied current concentration on the values of the rate constant and the % COD.

Electrode	Current density (mA.cm^{-2})	Rates constant, $K(\text{min}^{-1})$	COD removal (%)
BDD	40	27×10^{-4}	47
	60	34×10^{-4}	56
	80	83×10^{-4}	86
SnO_2	40	22×10^{-4}	41
	60	27×10^{-4}	55
	80	33×10^{-4}	58

The pseudo first-order constant of 2-NBA (k) varies from $83 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 80 mA/cm^2 of BDD, $33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for 80 mA/cm^2 of SnO_2 . This is exemplified in Table 2. From these results it was calculated that the best applied current is 80 mA. cm^{-2} .

4. CONCLUSION

The electrochemical degradation of high concentration 2-NBA in sodium chloride-mediated wastewater at a BDD electrode was investigated in comparison with SnO_2 anode. This work is a first attempt to investigate the degradation of 2-NBA in the electrochemical treatment with direct electrooxidation. In 2% of NaCl, the electrochemical degradation efficiency of 2-NBA on BDD electrode was much greater than that on SnO_2 with a COD removal of 86% on BDD anode and 58% on SnO_2 anode. When comparing the performances of both anode materials, at 80 mA. cm^{-2} , the degradation efficiency is much higher for the BDD anode than that of SnO_2 anode. This means that the rate of mineralization is higher for the BDD anode. These results lead to the conclusion that the BDD electrode is the most efficient compared to SnO_2 .

References

- Balcia, B., Oturan, N., Cherrier, R., Oturan, M.A., 2009.** Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res.* 43,1924.
- Bouya, H., Errami, M., Salghi R., Bazzi, L., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Hammouti, B., Bazzi, L., Chakir, A., 2012.** Electrochemical Degradation of Cypermethrin Pesticide on a SnO₂ Anode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 3453.
- Cãñizares, P., García-Gomez, J., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2004.** Diamond Electrodes. Part II. Influence of Waste Characteristics and Operating Conditions. *J. Appl. Electrochem.* 34, 87
- Chen, X.M., Chen, G.H., 2006.** Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48, 45.
- Chen, G.H., 2004.** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11.
- Cãñizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C., 2006.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3468.
- Errami, M., Salghi, R., Zougagh, M., Zarrouk, A., Bazzi, El., Chakir, A., Zarrouk, H., Hammouti, B., Bazzi, L., 2013.** Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at Boron-Doped Diamond electrode. *Res Chem Intermed.* 39, 505.
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Assouag, M., Zarrok, H., Benali, O., Bazzi, El., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., 2012.** Electrochemical degradation of imazalil and pyrimethanil by anodic oxidation on boron-doped diamond. *J. Chem. Pharm. Res.* 4(7), 3518.
- Errami, M., Salghi, R., Zarrouk, A., Al-Deyab, S.S., Zarrok, H., Hammouti, B., 2012.** Anodic Destruction of 4-methyl Pyrimidine Solution Using a Boron-Doped Diamond Anode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 10313.
- Errami, M., Salghi, R., Abidi, N., Bazzi, L., Hammouti, B., Chakir, A., Roth, E., Al-Deyab, S.S., 2011.** Electrooxidation of Bupirimate: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 4927.
- Hachami, F., Salghi, R., Errami, M., Bazzi, L., Hormatallah, A., Chakir, A., Hammouti, B., 2010.** Electrochemical oxidation of methidation organophosphorous pesticide. *Phys. Chem. News.*, 52, 106.
- Hamza, M., Abdelhedi, R., Brillas, E., Sirés, I., 2009.** Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt a nodes. *J. Electroanal. Chem.* 627, 41.
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 87, 105.
- Meriç, S., Kaptan, D., Olmez, T., 2004.** Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere.* 54, 435.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001.** Anodic oxidation of 2-naphtol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206.
- Jia, J.P., Yang, J., Liao, J., Wang, W.H., Wang, Z.J., 1999.** Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes. *Water Res.* 33, 881.
- Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A., Papaioannou, D., 1999.** Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *J. Hazard. Mater.* 70, 41.
- Wu, M.F., Zhao, G.H., Li, M.F., Liu, L., Li, D.M., 2009.** Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 163, 26.
- Zhou, M.H., Lei, L.C., Dai, Q.Z. 2007.** Oxygen as a promoter for efficient degradation of organic pollutants by high-temperature and high-pressure electrochemistry. *Chem. Commun.* 25, 2645.
- Zhou, M.H., He, J., 2008.** Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation- A comparative study. *J. Electrochim. Acta.* 53, 1902.
- Zhou, M.H., Dai, Q.Z., Lei, L.C., Ma, C., Wang, D.H., 2005.** Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 39, 363.

Article n°5 :

Détermination des Constantes cinétiques de la photo oxydation hétérogène des pesticides, par l'ozone et par les radicaux OH dans des conditions atmosphérique : cas de bupirimate.

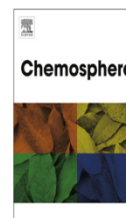
Chemosphere 134 (2015) 301–306



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions



H. Bouya^{a,b}, M. Errami^{a,b}, A. Chakir^a, E. Roth^{a,*}

^a GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims Champagne Ardenne, U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims, France

^b Equipe de Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, ENSA, Université Ibn Zohr, BP 1136, Agadir, Morocco

Résumé

Ce travail s'intéresse à l'étude de la dégradation photochimique de bupirimate. Cette dégradation a fait appel à des oxydants atmosphériques à savoir l'ozone et les radicaux OH. L'oxydation de bupirimate avec les radicaux OH a été menée avec deux références en mode relative qui sont le terbuthylazine et le (4-chlorophényle) 3,4-methanone dimethoxyphenyl) méthanone. Les expériences de l'oxydation par l'ozone ont été effectuées en mode absolu. L'interprétation de ces dernières a été faite selon des modèles des réactions hétérogènes. Par la suite les résultats trouvés pour la réaction de bupirimate avec les radicaux OH et l'ozone sont respectivement $(1,06 \pm 0,87) \times 10^{-12}$ et $(5,4 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$. La durée de vie de bupirimate est de plusieurs mois par rapport à l'ozone et de quelques jours par rapport aux radicaux OH.

Abstract

This article is concerned with the study of the photochemical degradation of bupirimate adsorbed on a quartz surface by atmospheric oxidants, namely ozone and OH-radicals. OH-oxidation experiments were conducted relative to two reference compounds, terbuthylazine and 4-chlorophenyl)(3,4-dimethoxyphenyl) methanone. Meanwhile, ozone oxidation experiments were performed in the absolute mode, and were interpreted by both, the Langmuir-Rideal (LR) and the Langmuir-Hinshelwood (LH) models of heterogeneous reactions. The obtained results show that rate constant between bupirimate and OH radical and ozone are $\text{(cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$: $(1.06 \pm 0.82) \times 10^{-12}$ and $(5.4 \pm 0.3) \times 10^{-20}$, respectively. As a consequence, the life-time of bupirimate is several months against ozone and a tenth of days against OH-radical.

Keywords: pesticide, bupirimate, kinetics, life-time, atmospheric degradation, heterogeneous reaction

1. Introduction

The intensive use of pesticides to improve and protect crops has become a common practice around the world. Depending on the mode of application as well as the meteorological conditions, up to 90 % of the applied pesticides do not reach the targeted sites (Gil and Sinfort, 2005; van der Werf and Zimmer, 1998). As a consequence, the atmosphere, surface and groundwater as well as soil might be contaminated. Once on the soil surface pesticides may undergo chemical or photo-chemical oxidation leading in the formation of metabolites that could be more hazardous than the parent pesticide. Literature regarding pesticide heterogeneous reactivity is not abundant. In fact a few heterogeneous kinetics between pesticides and atmospheric oxidant have been investigated (Palm et al., 1997; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007; Meng et al., 2010; Al Rashidi et al., 2011, 2014; Pflieger et al., 2013; Wang et al., 2013; Rashidi et al., 2014; El Masri et al., 2014; Li et al., 2014). Such research allows for the estimation of the life-times of these contaminants and the assessment of their persistence at soil/air interface or on atmospheric particles. Therefore, the assessment of the environmental fate of pesticides needs the characterization of their reactivities at solid gas interface. Moreover, the vast diversity of phyto-sanitary products, as well as the parameters influencing their soil/atmosphere degradation (physical and chemical properties, nature of the solid support, etc...), calls for an intense and comprehensive depiction of the former's kinetic and mechanistic parameters. Among pesticides, bupirimate (5-butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl dimethylsulphamate) is a fungicide belonging to the chemical family of pyrimidines (Figure 1). This compound is used in agriculture and horticulture to provide protective and curative control of fungal diseases, such as powdery mildew in glasshouse pome fruits and stone fruits. It has a low vapour pressure ($5.7 \cdot 10^{-5}$ Pa at 20°C) and is supposed to be non-volatile. It is detected in soils up to 228 mg kg⁻¹ (Plaza et al., 2012). Thus this compound can undergo various processes that can contribute to its degradation. Among these processes, oxidation by atmospheric oxidants may affect its environment degradation behavior. However, few studies have investigated its environmental fate. Bupirimate exhibits one to 3 months half time in aerobic soils and is degraded into ethirimol and de-ethyl-ethirimol (Tomlin, 2000).

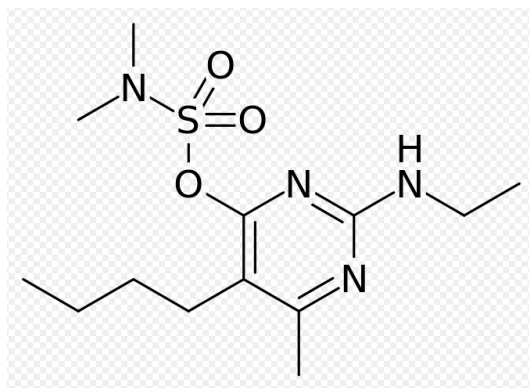


Figure 1 : *Bupirimate*

The best of our knowledge, the study of the heterogeneous oxidation of bupirimate by atmospheric oxidants such as ozone and hydroxyl radicals has not been carried out yet. Hence, in this paper, we study the abiotic photochemical degradation of bupirimate adsorbed on a quartz surface by ozone and OH-radicals. Related lifetimes give information of the persistence of this pesticide when deposited on quartz like surfaces.

2. Materials and Methods

The experimental procedure has been presented in detail in previous publications in (les 4 publications) Al Rashidi et al. (2011). Briefly, the experimental device was a 1 m long and 5 cm in diameter cylindrical photo-chemical reactor equipped with quartz windows at both extremities. A deuterium lamp provides an UV beam which crossed the reaction before being focused onto the entrance slit of AvaSpec CCD spectrometer provided by Avantes. UV-VIS spectroscopy was used to measure ozone concentration and OH-radicals precursor (HONO). Pressure inside the reactor was controlled by a 0-1000 mbar MKS Baratron capacitance monometer. The gaseous mixture flow was regulated and controlled using calibrated flow valves and maintained constant all over the experiment. The temperature inside the reactor was monitored using sensors. Experiences were conducted at 19 ± 1 °C for ozonolysis experiments and 25 ± 1 °C for OH-radicals oxidation. 10 fluorescent black lamps emitting between 300-400 nm were surrounding symmetrically the reactor and used when photolysis was necessary. Bupirimate samples were prepared by transferring 1 mL of 1 ppm standard solution into each of several 6x3x1 (Lx1xh) cm³ quartz plaques using a micro-pipette. These samples were introduced into the

reactor upon the evaporation of the dichloromethane solvent. Knowing the quartz plaques have a specific area of 56 cm² (Al Rashidi et al., 2011), the surface coverage resulting from the 1 µg bupirimate is around 66%. Analyte residues were extracted 3 times with small dichloromethane aliquots manual shaking. The final volume was brought to 10 mL. The same extraction procedure was applied to samples containing the same amount of pesticide, but not exposed to light, OH or O₃. These samples were used to assess the recovery of the extraction method employed, which was found to be (97 ± 3)%. The analysis of the pesticide residue was performed with Thermofisher-Trace-Ultra DSQII GC/MS, using the Helium alpha gas 2 provided by Air Liquid, ~~was used~~ as carrier gas at a constant flow-rate of 1 mL/min. Oven temperature was programmed to start at 50°C for 2 min and ramped with 50 °C/min to 300°C. The final temperature was hold 2 min. The mass transfer line was kept at 280°C and the ion source temperature equivalent to 280°C. The mass spectrometer was operated in the positive electron ionization mode in the selective ion monitoring (SIM) mode. The selected masses were 208.0 and 316.0 for bupirimate, 173.0 and 214.0 for terbuthylazine and 165.0 for CPMPM.

.

2.1. Heterogeneous oxidation by OH radicals:

OH-radicals were generated through the HONO photolysis at wavelengths less than 400 nm. HONO was obtained upon the addition of 10 % sulphuric acid to a solution of 0.2 M sodium nitrite in a drop-wise manner. HONO was carried into the reactor by a pure air flow. The concentrations of HONO_(g), were monitored and controlled using UV/Visible spectroscopy at $\lambda_{\max} = 354$ nm where the absorption of nitrous acid is strong with $\sigma_{\text{HONO}} = 4.87 \times 10^{-19}$ cm²/molecule (Sander et al., 2006). HONO concentrations were then calculated according to the Beer Lambert Law and were between 10¹⁶ and 10¹⁷ M cm⁻³. As we were technically unable to determine the concentration of OH radicals inside the reactor, we used a reference compound whose reaction with OH-radicals in the heterogeneous phase has a known rate constant in conditions similar to ours and in the same range order. In this study, terbuthylazine and CPMPM ((4-chlorophenyl)(3,4-dimethoxyphenyl) methanone) were chosen as references. The rate coefficients of the reactions with the reference compounds used in this study are (cm³molecule⁻¹s⁻¹):

$$k_{(\text{CPMPM}+\text{OH})} = (1.9 \pm 1.1) \times 10^{-12} \text{ (Al Rashidi et al., 2014)}$$

$$k_{(\text{terbuthylazine}+\text{OH})} = (1.5 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ (Pfleiger et al., 2013)}$$

Thus, plaques coated with either 1 µg terbuthylazine or 1 µg CPMPM were placed alongside bupirimate-coated plaques inside the reactor. At increasing reaction time, two samples, one of

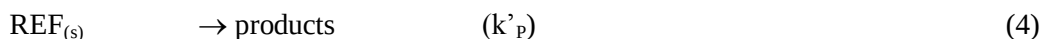
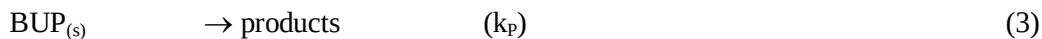
reference and the other of bupirimate, were removed from the reactor, extracted and then analyzed separately using GC/MS.

Reactions involved in the experiments were:



where k_{OH} and k_{REF} are the rate constants of the heterogeneous OH reactions of the bupirimate and the reference respectively.

Secondary reactions of first or pseudo first order such as photolysis and wall losses could be produced inside the reactor. They lead to bupirimate and reference consumption:



k_p and k'_p are the sum of the pseudo first order rate constants associated to secondary reactions related to the pesticide and the reference, respectively. A mathematical treatment of the kinetic rate equations (1) to (4) leads to the following relation:

$$\frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{[\text{BUP}]_{t_0}}{[\text{BUP}]_t} \right) = \frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{REF}}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{[\text{REF}]_{t_0}}{[\text{REF}]_t} \right) + \left(k_p - \frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{REF}}} \cdot k'_p \right) \quad (5)$$

where $[\text{BUP}]_{t_0}$ and $[\text{REF}]_{t_0}$ are the initial concentrations of bupirimate and reference at time t_0 , respectively; $[\text{BUP}]_t$ and $[\text{REF}]_t$, the concentrations of bupirimate and reference at time t .

A plot of $\frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{[\text{BUP}]_{t_0}}{[\text{BUP}]_t} \right)$ as a function of $\frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{[\text{REF}]_{t_0}}{[\text{REF}]_t} \right)$ results in a linear fit whose slope is equal

to $k_{\text{OH}}/k_{\text{REF}}$. Knowing k_{REF} , it was possible to determine k_{OH} , the rate constant of the heterogeneous oxidation of the studied compound by OH radicals.

2.2. Heterogeneous ozonolysis:

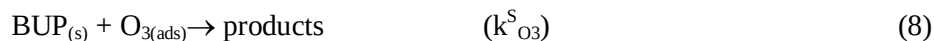
Ozone was generated from an electric discharge (400 Hz/1500 V) applied to oxygen between the copper electrodes of an ozoniser (Griggs, 1968). The gaseous mixture of ozone and oxygen was introduced into the reactor along with a diluting air flow at pressures of 450 Torr. The optical density of O₃ inside the reactors was monitored optically by UV-Vis spectroscopy, and its instantaneous concentration was calculated according to the Beer Lambert's law, knowing that $\sigma_{254} = 1.128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\text{molecule}^{-1}$ (Brion et al., 1998). In these conditions the ozone concentration was between 3.1 and 21.2 $10^{14} \text{ molecules.cm}^{-3}$ (Table 2). Ozonolysis experiments were carried out in the dark to prevent photolysis. Bupirimate coated plaques were removed from the reactor at increasing time, extracted, and analyzed by GC/MS. The normalized residual fraction of bupirimate in the solid phase, $[\text{BUP}]_t/[\text{BUP}]_{t0}$, is analysed by a pseudo-first-order kinetics:

$$\frac{[\text{BUP}]_t}{[\text{BUP}]_{t0}} = \exp(-k_{\text{obs}} \cdot t) \quad (6)$$

k_{obs} is the pseudo first order rate constant between ozone and the pesticide. As indicated in our previous publications (El Masri et al., 2014), the observed rate constant, k_{obs} , can be analyzed by two heterogeneous kinetic models:

1. The Surface Layer Reaction (SLR) or the Langmuir Hinshelwood model:

In this model O₃ is first adsorbed on the surface before reacting with the adsorbed species BUP (Pöschl et al., 2007):



K_{O_3} is the ozone-partitioning coefficient between the gas and the surface (cm^3) and $k_{\text{O}_3}^s$ the second order rate constant between both adsorbed species ($\text{cm}^2\text{.molecule}^{-1}\text{.s}^{-1}$). The development of the kinetic rate equations for the reactions (7) and (8) leads to:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{O}_3}^s \cdot [\text{SS}] \cdot K_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_g}{1 + K_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_g} = \frac{k_{\text{max}} \cdot K_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_g}{1 + K_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_g} \quad (9)$$

where [SS] is the number of adsorption sites on the surface and $k_{\max} = k_{O_3}^S \cdot [SS]$ is the maximal pseudo first order rate constant between the pesticide and the adsorbed ozone.

2. The gas immediate surface reaction (GSR) or Eley Rideal mechanism:

The gaseous ozone reacts directly with the adsorbed compound with a second order rate constant k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Pöschl et al., 2007).



So, the kinetic rate equation is given by the following relation:

$$-\frac{d[\text{BUP}]_t}{dt} = k_{O_3} \cdot [\text{BUP}]_t \cdot [\text{O}_3]_g = k_{\text{obs}} \cdot [\text{BUP}]_t \quad (11)$$

$$\text{with } k_{\text{obs}} = k_{O_3} [\text{O}_3]_g.$$

$[\text{BUP}]_t$ is the residual concentration of bupirimate in the solid phase after a time t of exposure to O_3 .

Integration of (11) leads to equation (6) and the determination of k_{obs} . k_{O_3} was thus obtained from a linear fitting of k_{obs} as a function of $[\text{O}_3]_g$.

3. Results and Discussion

3.1. Oxidation by OH radicals

The heterogeneous rate constant of bupirimate towards OH-radicals was determined relative to two reference compounds, terbuthylazine (TER) and CPMPM.

Plots of $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[\text{BUP}]_{t0}}{[\text{BUP}]_t}\right)$ as a function of $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[\text{REF}]_{t0}}{[\text{REF}]_t}\right)$ result in a linear curve and the coefficient

$R = k_{\text{OH}}/k_{\text{REF}}$ is obtained as the slope of least-squares fits of these data (Figure 1 (a) and (b) for $\text{REF} = \text{CPMPM}$ and $\text{REF} = \text{TER}$ respectively).

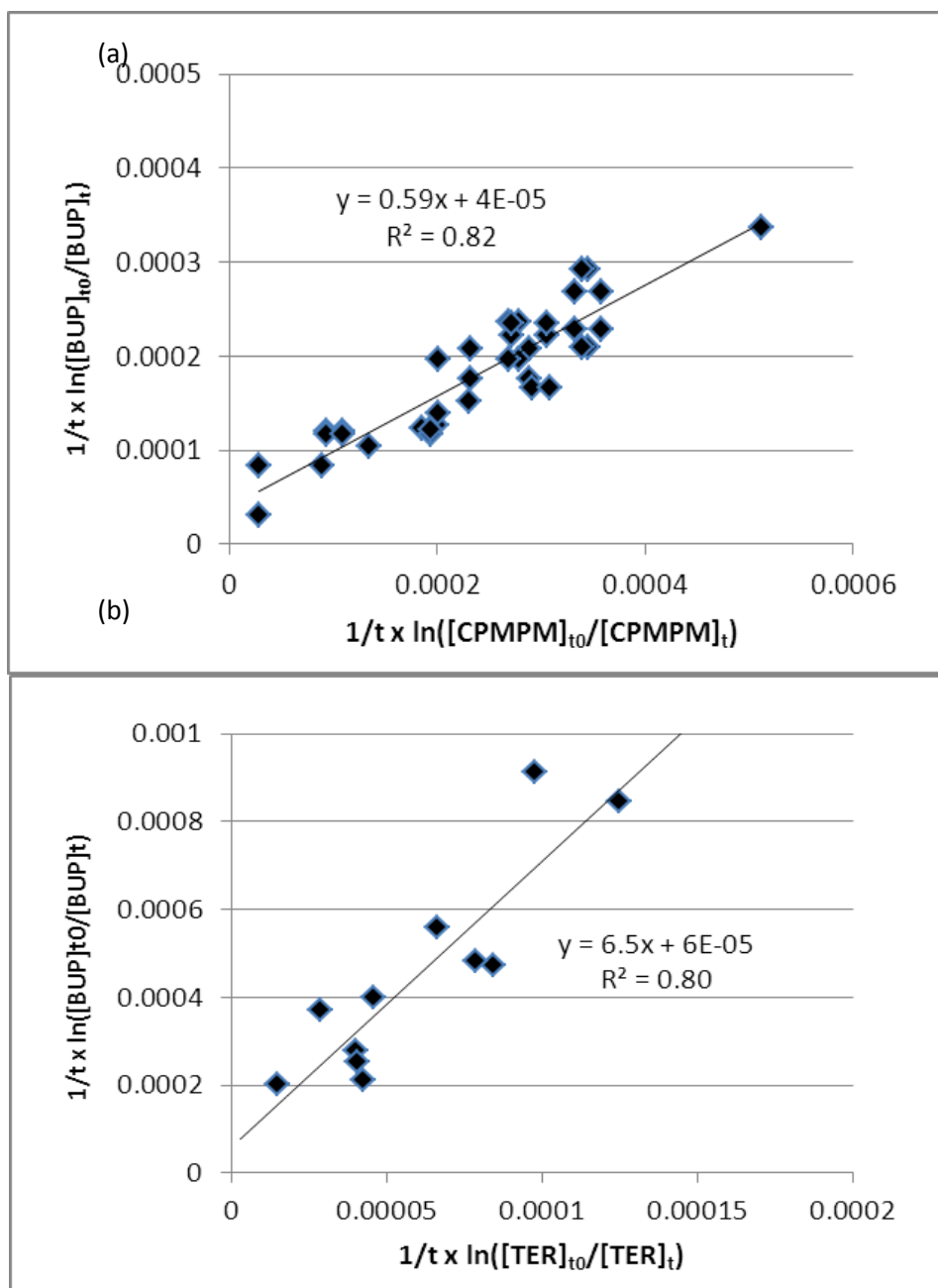


Figure 2: Plots of $\ln([BUP]_{t0}/[BUP]_t)/t$ as a function of $\ln([CPMPM]_{t0}/[CPMPM]_t)/t$ (a) or $\ln([Ter]_{t0}/[Ter]_t)/t$ (b)

As shown in Figure 2 (a) and (b), the correlation coefficient values for the linear fitted curves are 0.80 and 0.82 for terbutylazine and CPMPM used as a reference indicating that the linear model well fit the experimental data. Knowing k_{REF} , we can determine k_{OH} , the rate constant of the heterogeneous oxidation of bupirimate by OH radicals. R and the deduced k_{OH} values are given in Table 1, this results are derived from the average of 2 to 3 independent measurements. As can be

seen, both k_{OH} values determined with different references are very close: $1.14 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ relative to CPMPM against $0.98 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ relative to terbuthylazine. These determinations result in an average heterogeneous OH-radicals rate constant of $(1.06 \pm 0.82) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Table 1: *Experimental conditions and rate constants of heterogeneous OH oxidation of bupirimate*

	Number of experiments	[HONO] (molecules.cm ⁻³)	R	k_{OH} (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)
BUP/CPMPM	3	$(1.4 - 6.7) \cdot 10^{16}$	0.6 ± 0.1	$(1.14 \pm 0.68) \cdot 10^{-12}$
BUP/TER	2	$(4.1-8.9) \cdot 10^{16}$	6.5 ± 1.3	$(0.98 \pm 0.55) \cdot 10^{-13}$

The studies concerning the heterogeneous kinetics of OH-oxidation of pesticides are scarce. Rate constants presented in Table 3 for several pesticides range over two range order between 2×10^{-14} and $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Considering that the same experimental method and supporting surface were employed for all these studies, we can conclude that kinetic rate constants depend strongly on the chemical structure of the pesticide. In addition, the comparison of the rate constant obtained in this work with those obtained for others pesticides (see table 3), shows that the reactivity of bupirimate toward OH radical is relatively high. This can be explained by the fact that the chemical structure of bupirimate contains several sites susceptible to react easily with OH (OH-radicals addition on the aromatic ring and abstraction of hydrogen, present in the N-alkyl and alkyle, by OH radicals).

3.2. Oxidation by Ozone

Experiments were performed with different concentrations of ozone (Table 2). The normalized residual bupirimate fraction at exposure time t , $[BUP]_t/[BUP]_{t0}$, as a function of time for the different ozone concentrations, showed an exponential shape (Figure 2). These curves were fitted with a pseudo first order kinetic providing k_{obs} (Table 2).

Table 2: k_{obs} determined at different ozone concentrations.

$[O_3]_g$ (molecules.cm ⁻³)	k_{obs} (s ⁻¹)
$(3.1 \pm 0.7) 10^{14}$	$(2.4 \pm 0.2) 10^{-5}$
$(4.1 \pm 1.0) 10^{14}$	$(2.9 \pm 0.2) 10^{-5}$
$(4.8 \pm 0.5) 10^{14}$	$(3.9 \pm 0.2) 10^{-5}$
$(1.4 \pm 0.1) 10^{15}$	$(7.0 \pm 0.5) 10^{-5}$
$(2.1 \pm 0.2) 10^{15}$	$(11.3 \pm 0.4) 10^{-5}$

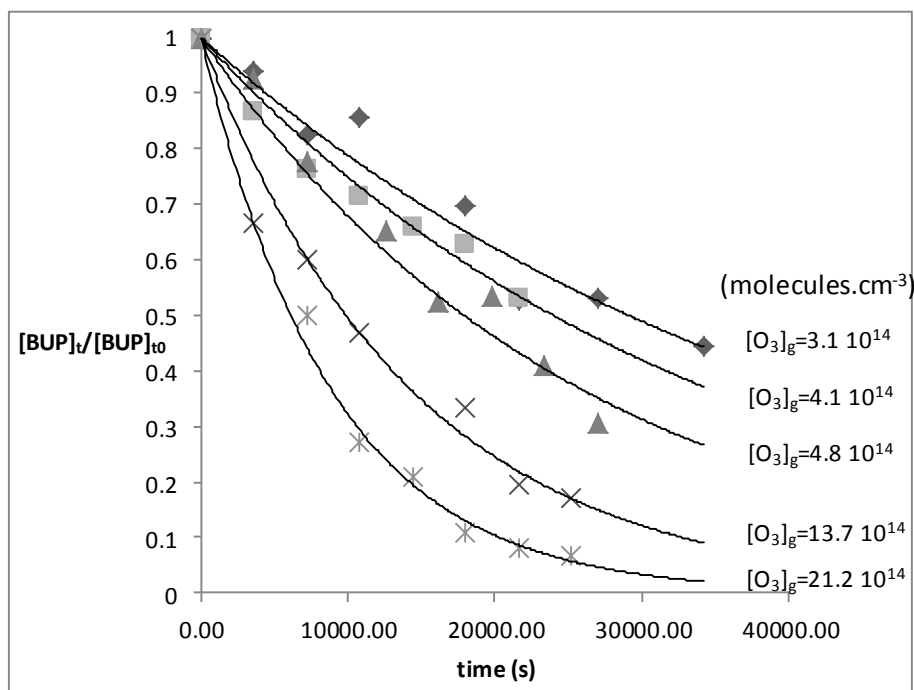


Figure 3: Variation of normalized residual pesticide fraction as a function of time at different ozone concentrations (molecules.cm⁻³).

Using the SLR model, the representation of k_{obs} as a function of $[O_3]_g$ was fitted using the non-linear-least-square fit of equation (9) (Figure 3). The ozone-partitioning coefficient between the gas and the surface (K_{O_3}) and the maximal first order reaction rate (k_{max}) were determined: $K_{O_3} = (3.5 \pm 1.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ and $k_{max} = (2.4 \pm 1.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

It has been shown that the equilibrium constant of a particular species is influenced by the nature of the adsorbing solid surface (Kwamena et al., 2004). Several studies have been conducted on silica or quartz plaques whose nature is close. The equilibrium constant of ozone obtained in these studies vary between 10^{-16} and 10^{-15} cm^3 (Table 3). In fact the adsorbed pesticide slightly modifies the surface nature and thus the affinity of O_3 with the surface (Al Rashidi et al., 2013). Concerning k_{max} , as can be seen in table 3, this parameter varies significantly proving the heterogeneous reactivity is dependent on the pesticide nature. According to the GSR model, the plot of k_{obs} as a function of ozone concentration in the gaseous phase (Figure 3) yields the second order rate constant of the heterogeneous ozonolysis of bupirimate : $k_{\text{O}_3} = (5.4 \pm 0.3) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This rate constant is relatively low and indicates that bupirimate has rather low reactivity against ozone.

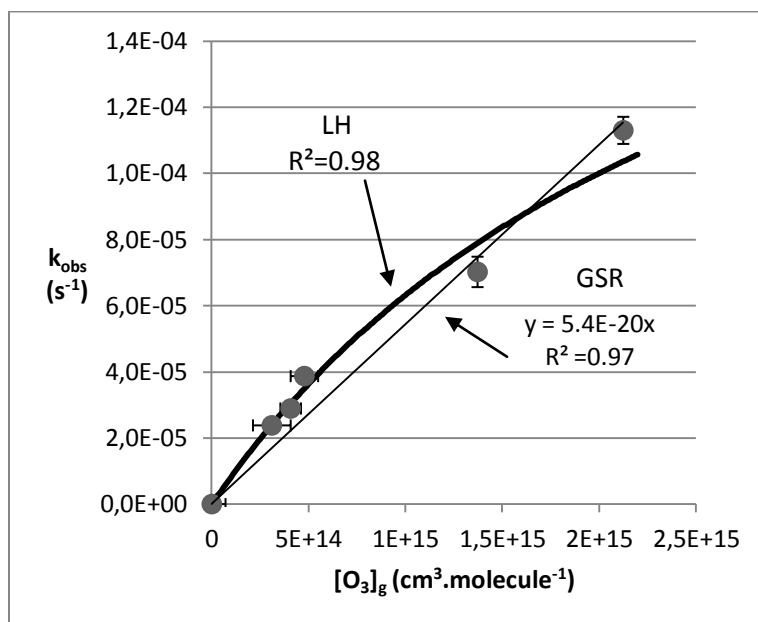


Figure 4: Representation of the variation of k_{obs} as a function of the gaseous ozone concentration fitted by the GSR and SLR models

A comparison of the curves on Figure 3 shows that within the explored range of ozone concentration it is not possible to determine which model best fit the experimental data and whether ozone first adsorb on the support or not cannot be stated regarding our results.

3.3. Bupirimate persistence

The kinetic rate constants determined in this work allow calculating, the tropospheric lifetimes, in particulate phase, against reactions with OH and ozone using the relations:

$$\tau_{Ox} = 1/k_{Ox}[Ox] \quad (10)$$

where [Ox] represents the average atmospheric concentration of the oxidant and k_{Ox} is the 2nd order rate constant of oxidation of bupirimate by either ozone or OH-radicals. Within the Langmuir-Hinshelwood model, the following equation was employed:

$$\tau_{O_3} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + K_{O_3} \cdot [O_3]_g}{k_{max} \cdot K_{O_3} \cdot [O_3]_g} \quad (11)$$

Our calculations were conducted using an average global tropospheric concentration of 1×10^6 molecule cm^{-3} for OH radicals and an average value of ozone concentration in the northern hemisphere equivalent to 7×10^{11} molecule cm^{-3} (Vingarzan, 2004). The values obtained are shown in Table 3. These results show that life-time of bupirimate is of several month relative to ozone and only a tenth of days with respect to OH-radicals. Therefore, the latter oxidant is the principal degradation route of bupirimate at the interface soil/atmosphere or on an atmospheric particle. With a lifetime around a few days, the reaction of OH radicals with bupirimate may compete with other degradation process, in the interface soil/air, such as biotic transformation. In addition, this relatively short lifetime indicates that, bupirimate is reactive and non-persistent in atmospheric particle.

Table 3: Kinetic rate constants and life-times of bupirimate compared to other pesticides

		Ozonolysis						OH-Oxidation		
Compound	Support	LH Mechanism			ER Mechanism					
		$k_{\max} (s^{-1})$	$K_{O_3} (cm^3)$	τ_{O_3}	k_{O_3}	τ_{O_3}	Reference	k_{OH}	τ_{OH}	Reference
					$cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$			$cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$		
<i>Bupirimate</i>	quartz plaques	$(2.4 \pm 1.1) 10^{-4}$	$(3.5 \pm 1.7) 10^{-16}$	5 months	$(5.4 \pm 0.3) 10^{-20}$	7 months	This work	$(1.06 \pm 0.82) 10^{-12}$	11 days	Present study
<i>Difenoconazole</i>	quartz plaques	$(4.9 \pm 0.5) 10^{-5}$	$(9.1 \pm 1.0) 10^{-16}$	9 months	$(2.6 \pm 0.4) 10^{-20}$	15 months	This work	$(7.1 \pm 0.8) 10^{-14}$	6 months	Al Rashidi et al., 2011
<i>Folpet</i>	quartz plaques	$(1.9 \pm 0.9) 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.9) 10^{-16}$	12 months	$(2.6 \pm 0.2) 10^{-20}$	15 months	Al Rashidi et al., 2013	$(1.6 \pm 0.9) 10^{-13}$	71 days	Al Rashidi et al., 2014
<i>Z-Dimethomorph</i>	quartz plaques	$(2.8 \pm 1.4) 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.6) 10^{-15}$	38 days	$(1.7 \pm 0.5) 10^{-19}$	70 days	Al Rashidi et al., 2013	$(2.0 \pm 1.1) 10^{-14}$	19 months	Al Rashidi et al., 2014
<i>Chlorpyrifos</i>	quartz plaques	$(9.4 \pm 3.0) \times 10^{-4}$	$(1.7 \pm 0.6) \times 10^{-16}$	2.5 months	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-19}$	3.3 months	El Masri et al., 2014	$(5.8 \pm 4.0) \times 10^{-12}$	2 days	El Masri et al., 2014
<i>Terbutylazine</i>	Silica	–	–	–	$< 0.5 \times 10^{-19}$	> 8 months	Pflieger et al., 2013	$(1.5 \pm 0.8) 10^{-13}$	3 months	Pflieger et al., 2013

³ calculated for $[O_3] = 40ppb$

⁵ calculated for $[OH] = 10^6 \text{ molecules/cm}^3$

4. Conclusion

This work provides new experimental kinetic data on the study of heterogeneous bupirimate oxidation by ozone and OH radicals and ozone at room temperature. The reaction with OH radicals was investigated using relative method, whereas ozone reactivity was carried out using an absolute rate method. Surface Layer Reaction (SLR) and gas immediate surface reaction (GSR) approach were used in the determination of the kinetic constants. Both models were found to yield similar results, meaning that within the monitored range of ozone concentration, it is not possible to determine whether ozone first adsorb on quartz surface or directly react with the deposited pesticide. Experimentally determined rate constants are relatively small against ozone but greater against OH-radical. The atmospheric particle lifetimes of the studied compound was calculated with respect to ozone and OH radicals using rate coefficients determined in this study. Among these two atmospheric oxidants, bupirimate is principally removed by OH radicals in ten days. This calculated lifetime suggests that, firstly the persistence of bupirimate in atmospheric particle is relatively low and secondly, when comparing with microbial removal of bupirimate in soil of 30 to 90 days, we may conclude, bupirimate removal by OH-radicals is an important elimination process of this compound that should not be ignored.

References

- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., and Salghi, R., 2011.** The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., and Roth, E. 2014.** Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: A kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* 82, 164.
- Al Rashidi, M.J., Chakir, A., and Roth, E. 2013.** Heterogeneous Ozonolysis of Folpet and Dimethomorph: A Kinetic and Mechanistic Study. *J. Phys. Chem. A* 117, 2908.
- Brion, J., Chakir, A., Charbonnier, J., Daumont, D., Parisse, C. and Malicet, J., 1998.** Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350-830 nm region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 30, 291.
- European Food Safety. 2010.** Authority Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance bupirimate European Food Safety Authority 2EFSA Journal. 8(10), 1786
- Gil, Y. and Sinfort, C., 2005.** Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmospheric Environment* 39, 5183.
- Griggs, M., 1968.** Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions. *Journal of Chemical Physics*, 49, 857.
- Palm, W.-U., Elend, M., Krueger, H.-U. and Zetzsch, C., 1997.** OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environmental Science and Technology*, 31, 3389.
- Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. 2013.** Heterogeneous Oxidation of Terbuthylazine by “Dark” OH Radicals under Simulated Atmospheric Conditions in a Flow Tube. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6239.
- Plaza-Bolanos, P., Padilla-Sanchez, J.A., Garrido-Frenich, A., Romero-Gonzalez, R., Martinez-Vidal, J.L., 2012.** Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study, *J. Environ. Monit.*, 14, 1182.
- Pöschl, U., Rudich, Y., and Ammann, M. 2007.** Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions—Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmospheric Chem. Phys.* 7, 5989.
- Sander, S.P., Friedl, R.R., D.M., Golden, Kurylo, M.G., Moortgat, G.K., Keller-Rudek, H., Wine, P.H., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., Huie, R.E. and Orkin, V.L., 2006.** Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 15. JPL Publication. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007.** Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry* 111, 11682.
- Tomlin, C.D.S., 2000.** The Pesticide Manual, twelfth ed. British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- Van der Werf, H.M.G. and Zimmer, C., 1998.** Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue. *INRA, Le Courier de l'Environnement*, 34.
- Vingarzan, R., 2004.** A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38, 3431.

***CHAPITRE IV : ETUDE
CINETIQUE DE LA PHOTOLYSE
DU
2-NITROBENZALDEHYDE ET SA
REACTION AVEC LES RADICAUX
OH***

I. Etude bibliographique

Le 2-nitro-benzaldéhyde (o-NBA) est l'un des composés nitro-aromatiques le plus étudié depuis plusieurs années, en terme de décomposition. Cependant toutes, ces études ont été réalisées en solution. Par ailleurs, comme, la photosensibilité de ce composé est très élevée, la majorité de ces études concernent sa décomposition par voie photochimique **Ciamician et al., 1901 ; George et al., 1980 ; Yip et al., 1989 ; Laimgruber et al., 2005 ; Heinz et al., 2008**. Sur le plan atmosphérique, le 2-NBA est classé comme composé organique semi volatil. Il peut se former dans l'atmosphère en tant que polluant secondaire, suite à la photo-oxydation du toluène dans un milieu riche en NO_x (**Dumdei et al., 1984**). En outre, ce composé peut être émis directement dans l'atmosphère par différentes sources anthropiques. En fait le 2-NBA est utilisé dans diverses applications à savoir : la synthèse d'indigo utilisé dans l'industrie des tanneries, la préparation des pesticides, des matériaux non linéaires, des produits pharmaceutiques; **Sainz-Díaz et al., 2002**. Les études de dégradation atmosphérique de ce composé sont inexistantes. Trois études effectuées en phase gazeuse concernent des études de photolyse et de spectroscopie ont été trouvées dans la littérature. **Xiang et al., 2009**, ont déterminé le spectre d'absorption de 2-NBA dans le domaine spectral 285-400 nm au moyen de la technique CRDS. Les résultats obtenus montrent que ce composé absorbe fortement dans cette région. Ils ont aussi réalisé des études de photolyse à 308 nm et à 351 nm. Leurs résultats font ressortir que la photolyse peut être la principale voie d'élimination atmosphérique de ce composé. **Cheng et al., 2009** ont étudié la photolyse dans le domaine spectral 350-400 nm pour montrer que ce composé pourrait être une source de potentiel de formation OH, non seulement de son cétène intermédiaire, mais aussi de ses produits de fin de photolyse notamment l'acide nitroso- benzoïque. Ces travaux ont été réalisés par la technique 'single photon' fluorescence induite par laser. Par ailleurs des calculs théoriques ont été associés à ces études afin de proposer des mécanismes réactionnels montrant la formation des radicaux OH. **Leyva et al., 2011** ont réalisé des études théoriques et expérimentales des spectres d'absorption UV / Visible des trois isomères (ortho, meta, para) de nitrobenzaldéhyde (NBA). Ces auteurs ont aussi réalisé des calculs théoriques utilisant les méthodes MS-CASPT2 / CASSCF et les méthodes de CC2. Les résultats de ces calculs ont permis d'identifier et d'analyser les différentes bandes observées expérimentalement.

Nos travaux concernant, le devenir atmosphériques de 2-NBA, ont été motivés par le fait que les études, en phase gazeuse de ce composé sont rares et limitées uniquement à sa photolyse. Ainsi, afin d'améliorer nos connaissances en terme de dégradation atmosphériques de 2-NBA et d'enrichir les bases des données pour la chimie atmosphérique, nous avons choisi de réaliser les études suivantes :

- La détermination du spectre d'absorption UV-Visible de ce composé.
- Etudes mécanistiques de sa photolyse

- Étude cinétique de la réaction de ce composé avec les radicaux OH à différentes température et en relative.

II. Détermination de spectre d'absorption UV-Visible

L'intérêt de ces déterminations, section efficace d'absorption UV-Visible, est de compléter les banques des données spectroscopiques utilisées pour mesurer la concentration de ce composés in-situ (laboratoire ou terrain) d'une part et d'autres part, ces données associées aux mesures de rendement quantique, nous permettent de calculer la constante de photodissociation atmosphérique de composé. Les mesures des sections efficaces d'absorption dans l'UV-visible de ce composé a été faite à l'aide de dispositif expérimentale décrit au chapitre II, section II.1.

II. 1 Conditions expérimentales et résultats

Les mesures ont été effectuées dans un domaine de condition expérimentale relativement varié. L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau IV.1

Table IV-1: Les conditions expérimentales utilisées pour déterminer le spectre d'absorption UV-Visible de 2-NBA

Experimental conditions			
compound	P (Torr)	T (K)	Optical path (cm)
2-NBA	0.13-0.012	349-358	100, 50, 20

Avant de commencer nos mesures le composé est purifié plusieurs fois sous vide. Les mesures ont été réalisées en mode statique selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II, section II.1.1 dans le domaine de longueur d'onde 200-360 nm. Lors des expériences, le domaine spectral exploré a été découpé en plusieurs régions adjacentes d'intervalle de 15 à 30 nm avec un chevauchement de 5 nm. Chaque région a été enregistrée dans des conditions spécifiques dans lesquelles la densité optique varie de 0.05 à 2. Ainsi, pour chaque mesure, les conditions expérimentales (domaine spectral, trajet optique, T, pression) ont été choisies afin de réaliser l'expérience, dans les conditions de la linéarité de la loi de Beer Lambert. De la relation (II-6) on extrait la section efficace d'absorption. Il est important de noter que Le 2-NBA est un composé semi volatil, sa pression de vapeur à température ambiante est de l'ordre de 3 mTorr. De ce fait sa concentration mesurée dans la cellule peut être faussées par sa condensation sur les parois et les fenêtres optique. Pour minimiser ce phénomène nous avons choisi de travailler à haute température et avec des pressions largement inférieures à sa pression de vapeur saturante. Le spectre d'absorption de 2-NBA est présenté sur les Figure IV.1. Les mesures rapportées constituent la moyenne d'un grand nombre de spectres enregistrés. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau de l'annexe (A.2) pour des intervalles de 0.2 nm. Chaque valeur de section efficace du tableau de l'annexe II est la moyenne de 4-6 mesures indépendantes afin de réduire les incertitudes sur ce paramètre. La reproductibilité des spectres enregistrés est relativement correcte. La variation entre

plusieurs expériences varie de 10% à 35%. Une variation de 25 à 35% est observée dans le domaine 200-220 nm, de 220 à 300 la variation ne dépasse pas 15% en dessus de 300 nm une variation de 20% est observée. La principale source d'erreur est la mesure de la pression, estimée de 15% sur le calcul de la concentration. Le degré de pureté du composé étudié, peut aussi contribuer dans les incertitudes de nos mesures, ce paramètre est minimiser par les procédures de purification sous vide, sa contribution est estimé d'environ 5%. Les autres sources d'erreurs, calibration de la longueur d'onde, l'instabilité de la température et la longueur du chemin optique entraînent une erreur ne dépassant pas 1 %.

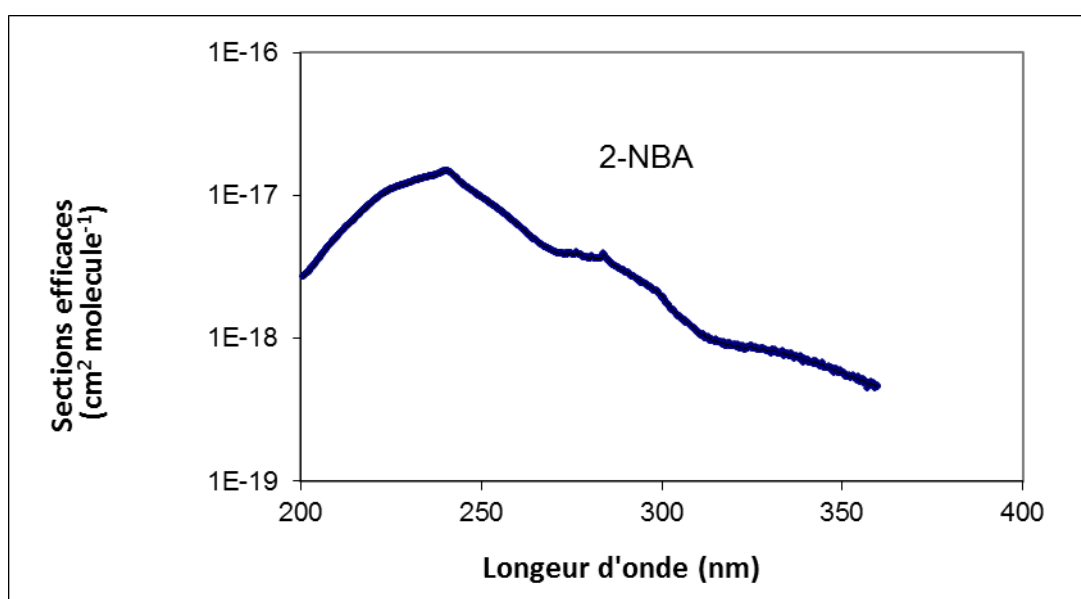


Figure IV.1 : *Spectre d'absorption UV-Visible de 2-NBA*

II.2 Caractéristiques générales des spectres obtenus:

Les spectres d'absorption enregistré pour le 2-NBA est un continuum non structuré pour une résolution de 0,1 nm dans le domaine spectral 200-360 nm. On observe clairement deux bandes d'absorption intenses. La première très intense est localisée entre 200 à 260 nm, le maximum est situé à 245 nm avec une absorption de l'ordre de $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$. La deuxième transition intense situé entre 260-320 nm, dont le maximum est aux alentours de 290 nm, on observe une absorption de l'ordre de $6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$. Une absorption non négligeable est observée au-delà de 320 nm, dépassant $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$. En se basant sur les calculs théoriques effectués par **Leyva et al., 2011**, on peut attribuer la première bande à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ impliquant les deux groupes : nitro et le noyau aromatique. La deuxième bande peut être attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement arène. Au-delà de 320 nm, l'absorption est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ impliquant le groupe nitro et le chromophore carbonyle du groupement formyle CHO. Cependant cette transition est complétement noyée dans la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (**Leyva et al. 2008**).

II. 3 Comparaison avec la littérature

Deux études ont été trouvées dans la littérature concernant la détermination du spectre son spectre UV-visible en phase gazeuse de 2-NBA. **Xiang et al., 2009**, ont utilisé la technique CRDRS (cavity ring-down spectroscopy) pour déterminer le spectre d'absorption de 2-NBA dans le domaine spectral 285-400 nm à température ambiante. **Leyva et al., 2011** ont mesuré le spectre UV visible de ce composé à 357 K, dans la région spectrale 200-400 nm, au moyen spectrographe classique à basse résolution. Par ailleurs le faisceau de mesure qui traverse la cellule est un faisceau poly-chromatique. La figure IV.2 compare le spectre d'absorption d 2-NBA obtenu dans ce travail avec ceux trouvés dans la littérature. Cette comparaison montre, que nos déterminations sont supérieures à celles déterminées. **Xiang et al., 2009**, un écart de 70 à 80 % et observé. Quant aux données de **Leyva et al., 2011**, les données de ces auteurs sont supérieures aux nôtres. En dessous de 255 nm nos valeurs sont 2 à 5 fois inférieures à celles de **Leyva et al., 2011**, au-delà de 260 nm, nos déterminations sont relativement en accord avec celles **Leyva et al., 2011**, une différence qui varie de 10% à 45% est observée, dans cette région spectrale, entre les deux déterminations. Ces écarts résultent principalement de la méthodologie utilisée, nature du faisceau (monochromatique ou polychromatique), la résolution spectrale, D'autres déterminations sont nécessaires pour aboutir à un faisceau de valeurs convergent.

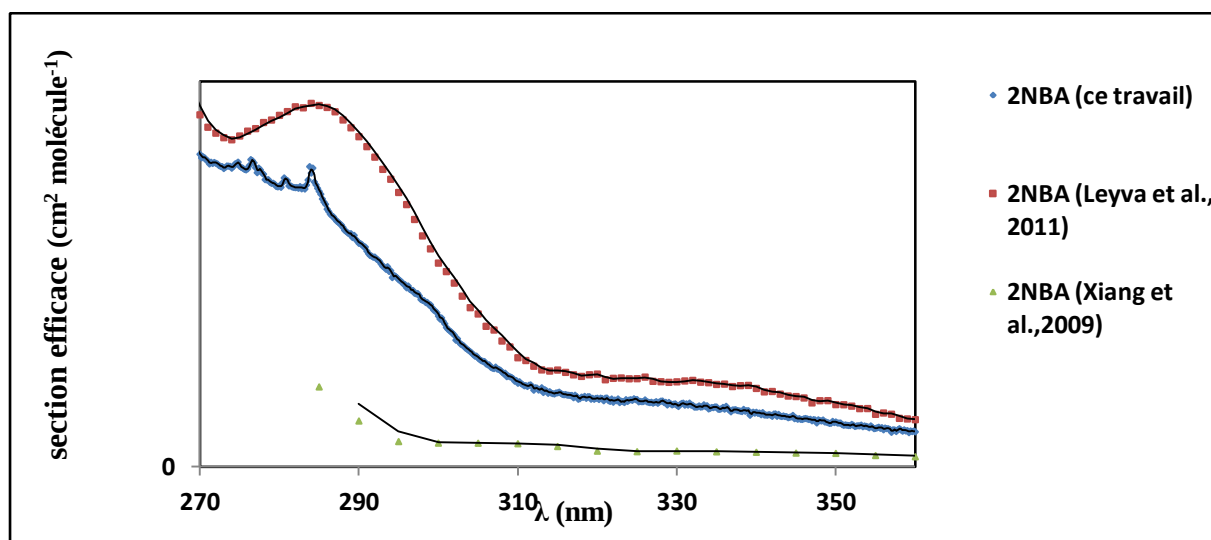


Figure IV.2 : Comparaison de spectre d'absorption de 2-NBA obtenu dans ce travail avec ceux trouvés dans littérature.

II. 4 Calcul de la constante de photodissociation

Au moyen du spectre UV-visible obtenu dans ce travail, nous avons estimé par le calcul la constante de photolyse de 2-NBA. La procédure de calcul est basée sur la relation :

$$J_p = \int \sigma(\lambda)\phi(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (\text{IV-1})$$

(J_p) est la constante de photolyse (J_p), $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde (λ) ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), $\phi(\lambda)$, le rendement quantique de photodissociation et $I(\lambda)$ le flux actinique ($\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Les valeurs de flux actiniques au niveau de la mer ont été prises à partir de la référence de **Dermerjian et al., 1980**. Dans nos calcul, le rendement quantique est supposé égale à 0.5 ($\phi(\lambda) = 0.5$) à toutes les longueurs d'onde, valeur recommandée par **Calvert et al., 2011**. Nos calculs ont été faites pour les conditions climatiques et géographiques suivantes : le 1^{er} juillet à 10 h du matin, situation météorologique sans nuage et à différents angles zénithaux θ de 20° à 50° . L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau IV.2.

Les valeurs de J_p de 2-NBA calculées sont élevées, cela est dû à la grande capacité de ce composé à absorber des rayonnements au-delà de 290 nm, domaine spectral où le rayonnement solaire atteint la troposphère. A noter que l'estimation de la constante de photodissociation est utilisée pour évaluer la contribution de la photolyse, dans les processus de dégradation de composé dans l'atmosphère.

Tableau IV-2: La constante de photodissociation J_p en fonction de l'angle zénithale

Constantes de photodissociation $J_p(\text{s}^{-1})$ avec $\phi(\lambda) = 0.5$					
Compound	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$
2-NBA	2.5×10^{-3}	2.90×10^{-3}	2.11×10^{-3}	1.76×10^{-3}	$1.30.60 \times 10^{-3}$

III. Études de photolyse de 2-NBA

Le but de ce travail est de déterminer les produits issus de la dégradation photochimique de 2-NBA. La détection de ces produits va nous permettre de proposer un mécanisme réactionnel de la photolyse de composé. Les expériences des études photolyse ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique décrite dans le chapitre II section II.2.1. La photolyse de 2-NBA s'effectue au moyen des lampes à lumière noire émettant dans la région spectrale 300-400nm avec un maximum au voisinage de 350-360 nm. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau IV.3.

L'évolution du milieu réactionnel a été suivi par les techniques d'analyses FTIR, et CG/MS/SPME, en suivant simultanément la décroissance de 2-NBA et la formation des produits de la réaction. Le suivi cinétique commence dès l'allumage des lampes photolytiques. Plusieurs expériences ont été réalisées avec et en absence de piègeur des radicaux OH. Dans ce travail nous avons utilisé le cyclohexane comme piègeur.

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales pour les études photolyse

Composé	P (bar)	T (K)	Piégeur	Source de lumière
2-NBA (1-10) ppm	1	352	Cyclohexane (10-100) ppm	Lampe lumière noire 300-400nm

III. 1 Résultats cinétiques

Les résultats expérimentaux montrent que le 2-NBA est facilement dégradable par voie photochimique dans nos conditions expérimentales. On observe une consommation de plus de 50% au bout de 60 min. Les figures IV.3a et IV.3b présentent des exemples de profil temporel de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale ($t = 0$ min). Les résultats de photolyse des figures IV.3a et IV.3b sont obtenus respectivement par analyse GC et FTIR. Dans ces conditions la constante cinétique moyenne de photolyse est de $k_{\text{photolyse}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ dans le cas des expériences sans piègeurs. Lorsqu'on additionne le cyclohexane on obtient une constante moyenne de $k_{\text{photolyse}} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ces valeurs ont été déterminées avec une incertitude de 30%. Cet erreur correspond à l'écart type des différentes déterminations. L'addition de cyclohexane désactive le milieu réactionnel à 23% cela montre que la photolyse de 2-NBA produit probablement des radicaux OH. Toutefois, cette variation reste quand même incluse dans l'intervalle d'erreur de $k_{\text{photolyse}}$.

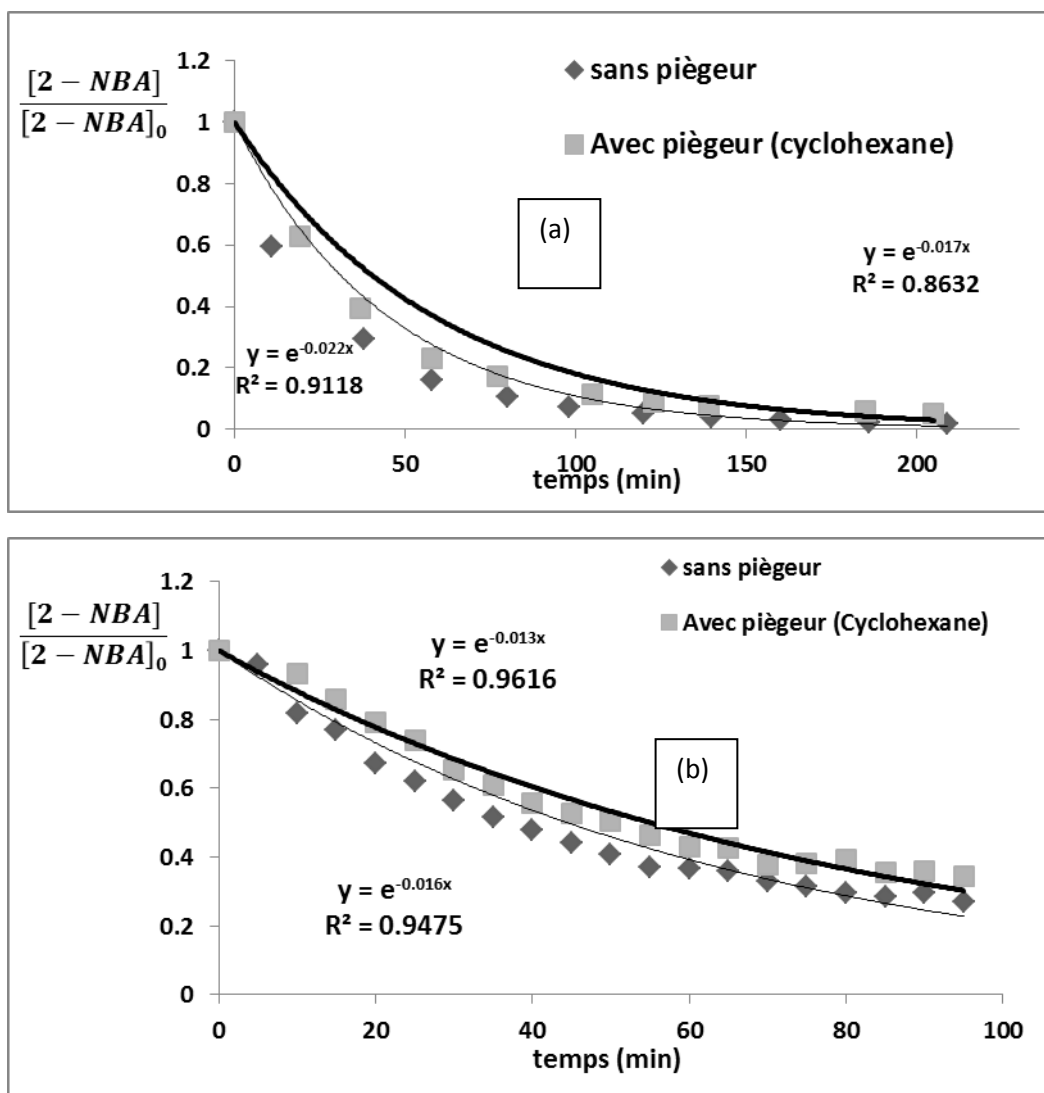


Figure IV.3 : Évolution de la quantité de 2-NBA en fonction du temps lors de sa photolyse

(a) Le suivi cinétique est réalisé par GC/MS, (b) le suivi cinétique est réalisé par FTIR

III. 2 Résultats mécanistiques de photolyse

Dans cette partie, on s'est intéressé à identifier les produits de photolyse de 2-NBA par chromatographies en phase gazeuse spectrométrie de masse. Les prélèvements des échantillons ont été effectués par SPME. Quatre produits de dégradation ont été identifiés. Ils sont par ordre d'importance quantitative : 4-nitrophénol, 2-nitrophénol, 2,4-nitrophénol et le nitrobenzène. La figure IV.4 donne un exemple de l'évolution temporelle de réactif de départ et les produits identifiés. Le tableau IV.4 présente la structure chimique des produits détectés et leur rendement de formation. Ce rendement a été estimé avec une incertitude de 40 à 80 %.

Les produits légers n'ont pas été ciblés par nos analyses car nos moyens analytiques ne les permettent pas. Parmi les produits attendus est l'acide nitrosobenzoïque, l'analyse de ce composé s'est avéré très complexe, composé fortement polaire. Néanmoins, il a été observé dans certaine expérience mais nous n'avons pas pu le quantifier. Comme mon travail de recherche au laboratoire GSMA est limité dans le temps, je n'ai pas eu le temps de mettre au point une procédure analytique pour quantifier ce produit.

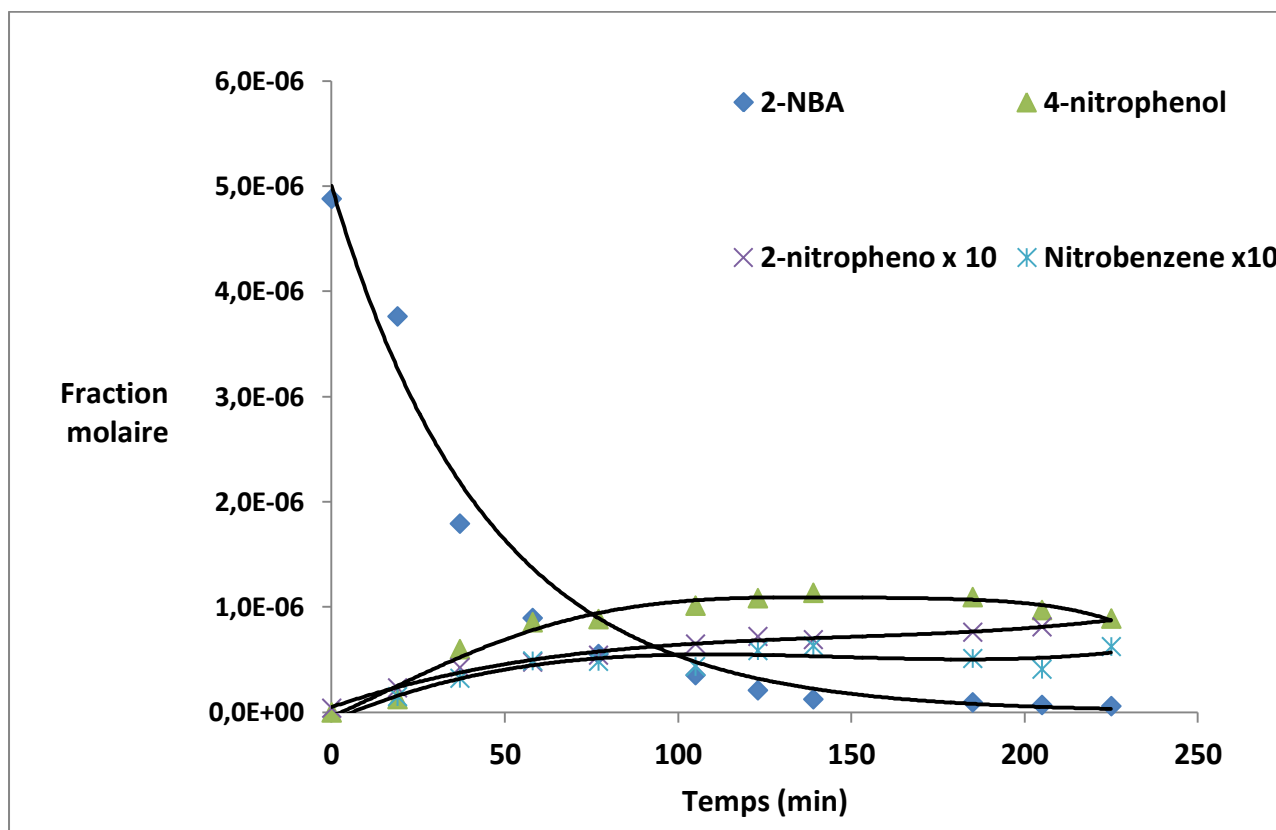
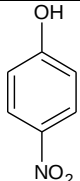
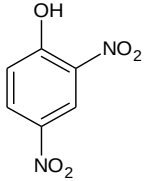
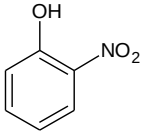
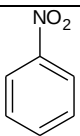


Figure IV.4 : Évolution temporelle de 2-NBA et des produits identifiés lors de la photolyse.

Tableau IV-4: Produits de la réaction de photolyse de 2-NBA et leur rendement de formation.

produit	Formule chimique	Rendement de formation (%)
4-Nitrophenol		38 ± 25
2,4-DiNitrophenol		13 ± 2.5
2-Nitrophenol		8 ± 3
Nitrobenzene		4 ± 1.4

En se basant sur les produits identifiés lors de la réaction, un mécanisme de dégradation photochimique est proposé dans les figures IV.5 et IV.6. Pour expliquer la formation des produits : Le processus de photolyse est initié par différents chemin réactionnels :

- Rupture de la liaison C-H du groupement de la fonction aldehyde pour former un radical acetyl nitro-benzene. Ce dernier se décompose rapidement pour former le CO₂ et le radical nitrophenyl.
- Rupture de la liaison C-C entre le noyau aromatique et la fonction aldéhyde pour former un radical nitro-phenyl

Le radical nitro-phenyl pourra subir une multitude de réactions : (i) réaction avec l'oxygène de l'air pour former le radical nitro-phenylperoxy. ce dernier va évoluer selon des réactions qui conduisent à la formation de 2-nitrophenol et le 2,4-dinitrophenol. (ii) réaction d'arrachement d'hydrogène pour former le nitrobenzene (iii) réarrangement suivi d'une réaction avec l'oxygène qui va conduire à la formation de 4-nitrophenol.

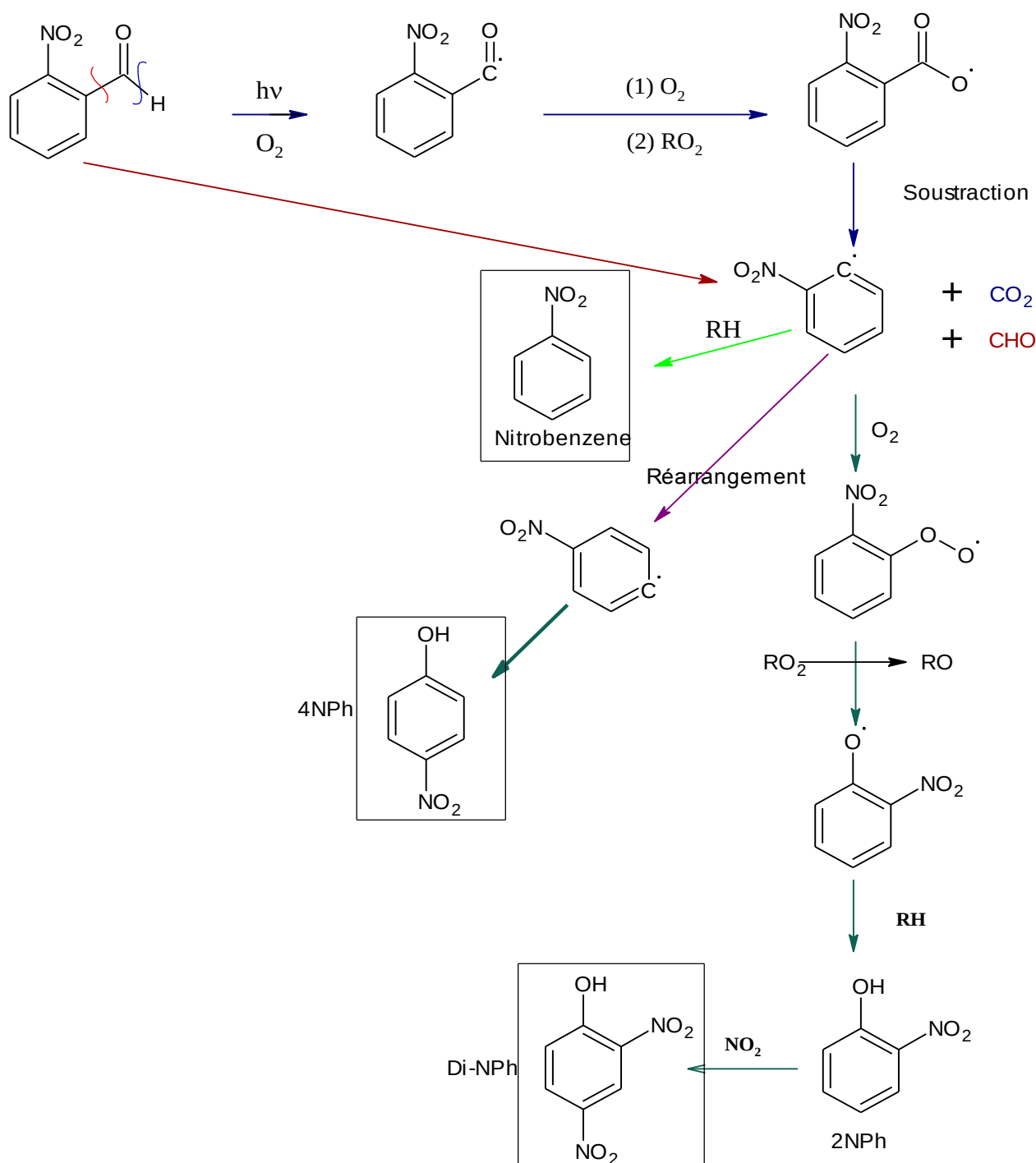


Figure IV.5 : Schéma réactionnel de photolyse de 2-NBA proposé à partir des produits de dégradation observés.

La photolyse 2-NB peut aussi se dérouler par une réaction de réarrangement intramoléculaire impliquant le transfert d'un atome d'oxygène du groupe $-NO_2$ vers la fonction aldéhyde. Cette transformation conduit à la formation de l'acide nitrosobenzoïque (figure IV.6). Ce mécanisme a été proposé depuis longtemps par **Ciamician et al. 1901**, **Pitts et al. 1965**, qui ont étudié la photolyse de 2-NBA en phase aqueuse.

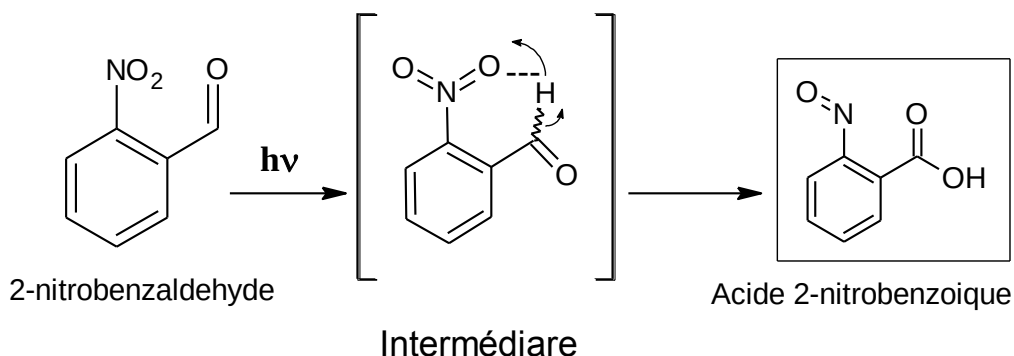


Figure IV.6 : Schéma réactionnel de photolyse de 2-NBA proposé pour expliquer la formation de l'acide 2-nitrosobenzoïque.

IV. Études cinétique de la réaction de 2-NBA avec les radicaux OH

Les études cinétiques de cette réaction ont été motivées par le fait qu'à notre connaissance, il n'y a aucune étude concernant cette réaction. Par ailleurs ces études nous permettent de déterminer la contribution de cette réaction dans la dégradation atmosphérique de ce composé et qu'elle est son importance par rapport à la photolyse. Ces études ont été réalisées dans un domaine de température compris entre 298-338 K.

IV. 1 Conditions expérimentales

Comme dans le cas des études de photolyse, les expériences ont été réalisées au moyen de la chambre de simulation atmosphérique rigide. Ce montage expérimental et le protocole expérimental sont décrits en détail dans le chapitre II. Les déterminations cinétiques ont été réalisées en mode relatif. Le système chimique utilisé pour produire les radicaux OH est la photolyse de l'acide nitreux. Nous avons utilisé trois références, dont la cinétique avec les radicaux OH est bien connue, pour effectuer nos mesures : Le benzaldéhyde, le dioxane et n-heptane. Les spectres Infra rouges de benzaldéhyde et de dioxane possèdent des bandes d'absorption qui n'interfèrent pas avec celles de 2-NBA. Dans ce cas le suivi cinétique a été réalisé par analyses IR et chromatographiques. Quant à le n-heptane le suivi cinétique a été réalisé par analyses chromatographiques. Les trois références ont été utilisées pour réaliser des mesures cinétiques à 302 K. Pour les autres températures les expériences ont été effectuées en utilisant le benzaldéhyde comme référence. Les constantes cinétiques des trois références sont : ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) :

$$k(\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})(T) = (5.33 \times 10^{-12} \exp((2020 \pm 710)/RT)) \quad (\text{Semadeni et al., 1995})$$

$$k(\text{OH} + \text{n-C}_7\text{H}_{16})(T) = 1.73 \times 10^{-12} (T/298 \text{ K})^{2.00} \exp(3380/R/T) \quad (\text{Atkinson et al. 2003})$$

$$k(\text{OH} + \text{dioxane})(T) = (4.5 \pm 2.5) \times 10^{-12} \exp(2760 \pm 910/R/T) \quad (\text{Moriarty et al. 2003})$$

Le tableau IV-5 résume les conditions expérimentales utilisées pour réaliser ces études.

Tableau IV-5 : *Condition expérimentales utilisées dans les études cinétiques de la réaction entre le 2-NBA et les radicaux OH*

2NBA + OH → produits	
Temperature (K)	308-352
Pression (Torr)	600-800
Les références	Benzaldéhyde, Dioxane, Heptane
Trajet optique (m)	56-80
[2-NBA] (ppm)	0,3 - 6
[Reference] (ppm)	0,3 - 6
spectral range (cm⁻¹)	2NBA (968-880)
	(1096-1040)
	Benzaldehyde (2833-2760)
	(2760-2700)
	Dioxane (2794-2646)
	(1484-1425)

IV.2 Résultats et discussions

IV.2 1. Résultats

Différents tests ont été réalisés pour contrôler la stabilité du milieu réactionnel en absence de lumière photolytique et aussi en absence de HONO. Ces tests montrent que les réactions aux parois sont négligeables ainsi que les réactions avec l'acide nitreux. Étant donné, que le 2-NBA est fortement

photolysable nous ainsi utilisé l'équation II-23 ci-dessous, décrite dans le chapitre II, pour exploiter nos mesures.

$$\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[2NBA]_t}{[2NBA]_{t0}}\right) = \frac{R}{t} \cdot \ln\left(\frac{[Ref]_t}{[Ref]_{t0}}\right) + (K_{2NBA} - R \cdot K_{2NBA}') \quad (II-23)$$

$[2NBA]_{t0}$ et $[Ref]_{t0}$ sont respectivement la concentration initiale ($t=0$) de 2-NBA et de la référence, $[2NBA]_t$ et $[Ref]_t$ sont respectivement la concentration résiduelle de 2NBA et la référence à un instant t , R est le rapport entre la constante cinétique de la réaction entre les radicaux OH et le 2-NBA (k_{OH}) et celle de la réaction entre les radicaux OH et la référence k_{ref} ($R = k_{OH}/k_{ref}$). Pour obtenir R , il suffit de tracer le graphique $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[2NBA]_t}{[2NBA]_{t0}}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[Ref]_t}{[Ref]_{t0}}\right)$ qui est simplement une droite dont la pente est égale au rapport R .

Les figures IV.6 et IV.7 montrent bien que ces représentations graphiques sont bien linéaires avec un coefficient de corrélation de 0,85 à 0,98. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV. 7 et IV.8. Pour une même référence, les résultats obtenus au moyen des analyses FTIR sont très proches de ceux obtenus par GC/M, on constate une différence inférieure à 15%. En outre les déterminations de la constante de vitesse utilisant différentes références sont relativement voisines l'écart ne dépasse pas 25 %.

L'erreur relative de la constante de vitesse correspond à l'écart type de plusieurs expériences. L'incertitude sur la valeur de la constante de vitesse moyenne a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur. Une erreur relative de l'ordre de 30% à 35 a été observée. La principale source d'erreur est l'incertitude sur la constante de vitesse du composé référence. A noter que ce travail représente la première étude cinétique de ce avec les radicaux OH.

Tableau IV-7 : Mesures relatives de la constante de vitesse avec différentes références

T= 308 K	Technique d'analyse			
	FTIR		GC/MS	
Référence	Rapport	$k_{OH} (x10^{-11})$ ($cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot S^{-1}$)	Rapport	$k_{OH} (x10^{-11})$ ($cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot S^{-1}$)
Benzaldehyde	3,7±0,5	4,27±0,01	4,1±0,1	4,72±0,1
Heptane	---	---	7,4±0,7	5,43±0,7
Dioxane	4,0±0,5	5,28±1,40	3,6±0,5	4,75±0,5

Tableau IV-8 : Résultats cinétique à différentes températures.

Référence	T(K)	Technique d'analyse			
		FTIR		GC/MS	
		Rapport	$k_{OH} (x10^{-11})$ (cm ³ .molécule ⁻¹ .S ⁻¹)	Rapport	$k_{OH} (x10^{-11})$ (cm ³ .molécule ⁻¹ .S ⁻¹)
Benzaldehyde	308	3,7±0,5	4,27±0,01	4,1±0,1	4,72±0,10
	323	4,2±0,2	4,75±0,01	4,1±0,5	4,65±0,10
	338	4,0±0,5	4,37±0,01	3,3±0,8	3,52±0,10
	352	3,4±0,3	3,61±0,01	3,8±0,8	4,01±0,10

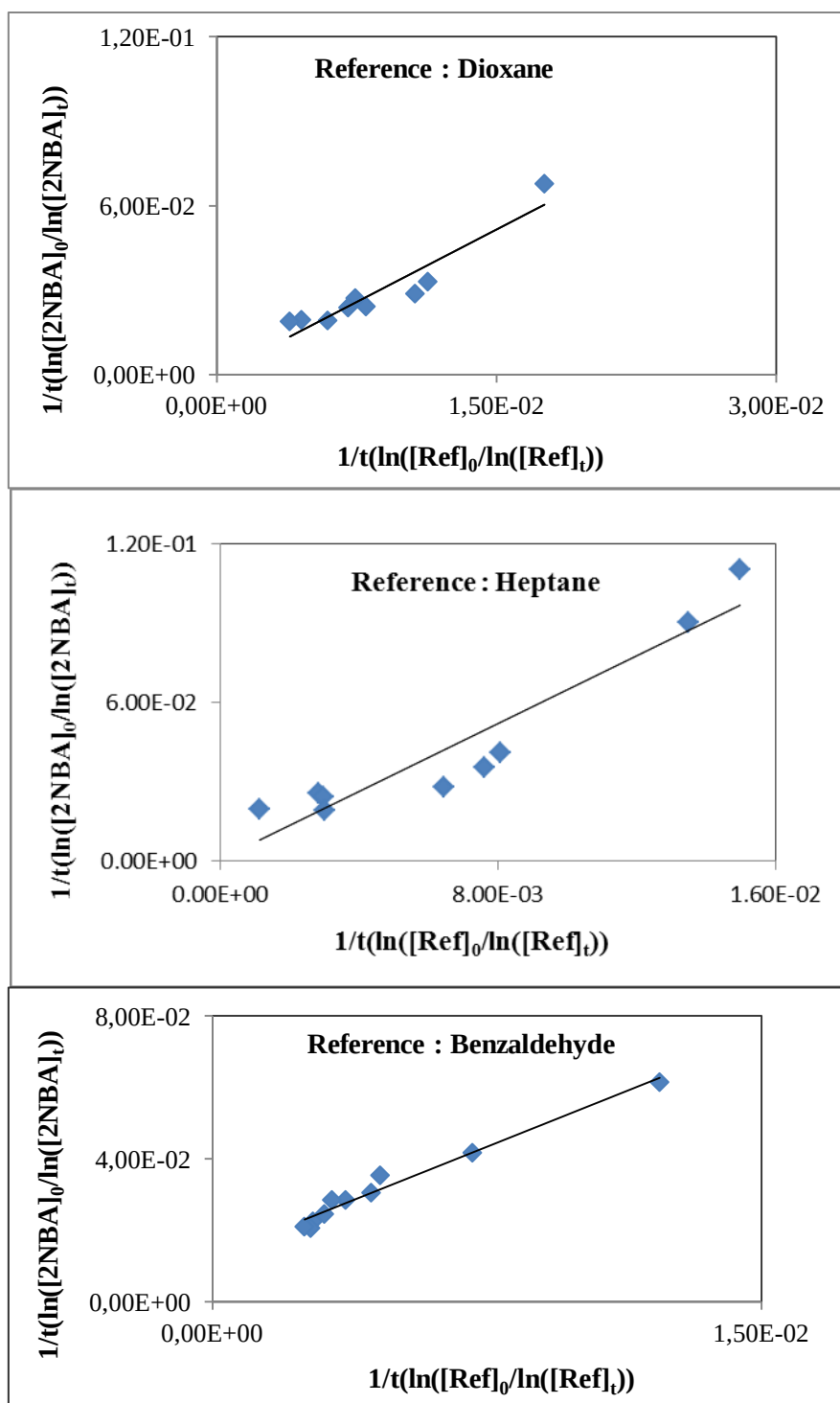


Figure IV.6 : Graphiques de la cinétique relative de la réaction entre les radicaux OH et le 2-NBA utilisant différentes références, le suivi cinétique est analysé par GC/MS.

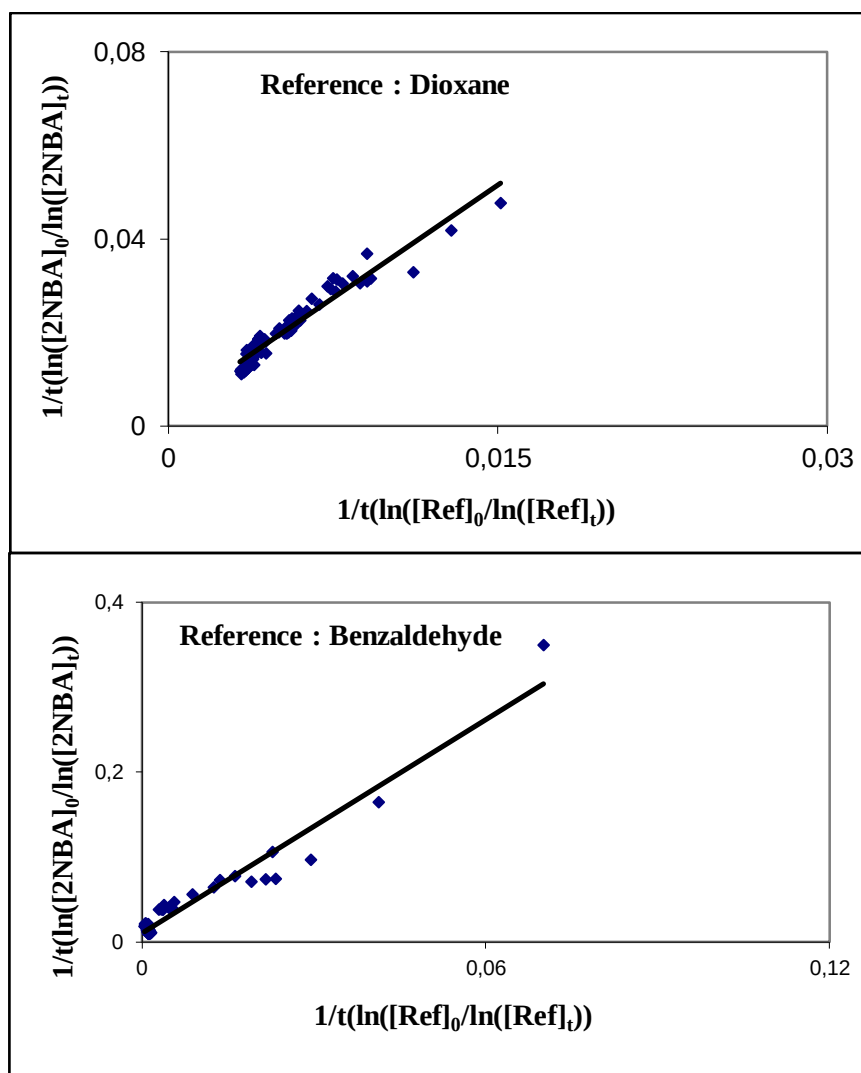


Figure IV.7 : Graphiques de la cinétique relative de la réaction entre les radicaux OH et le 2-NBA utilisant différentes références, le suivi cinétique est analysé par FTIR.

IV.2.2 Effet de la température

Les études en température montrent que la constante de vitesse de la réaction entre les radicaux OH et le 2-NBA est peu sensible à la température. Une variation de l'ordre de 25% est observée dans le domaine de température 308-352 K. L'analyse par minimisation de moindre carrée des différentes valeurs des constantes de vitesses obtenues à différentes températures, nous a permis d'établir l'expression d'Arrhenius et ainsi à la détermination de l'énergie d'activation. Dans le domaine de température 298-338 K, les relations Arrhenius obtenues sont :

$$k_{OH}(T) = (7,26 \pm 0,60) \times 10^{-12} e^{((578 \pm 92)/T)} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (suivi cinétique par GC/MS)}$$

$$k_{OH}(T) = (1,10 \pm 0,09) \times 10^{-11} e^{((440 \pm 60)/T)} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (suivi cinétique par FTIR)}$$

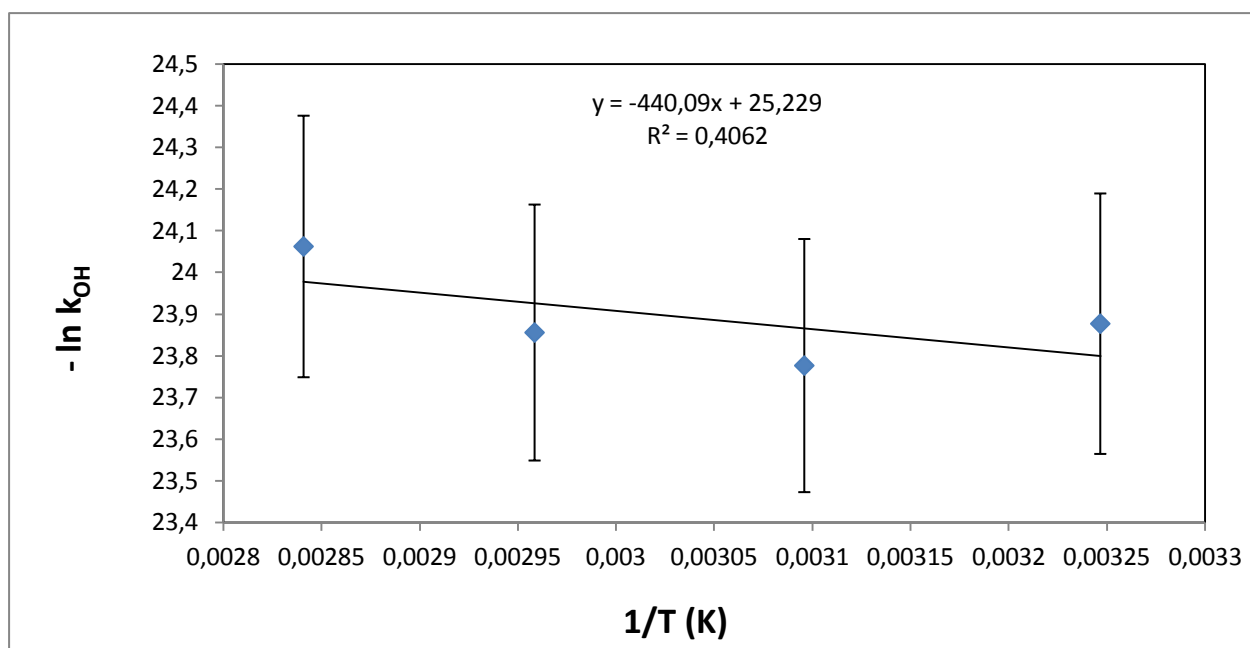


Figure IV.8 : Évolution de la constante k_{OH} ($\text{molécule}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) de vitesse en fonction de la température (suivi cinétique par FTIR)

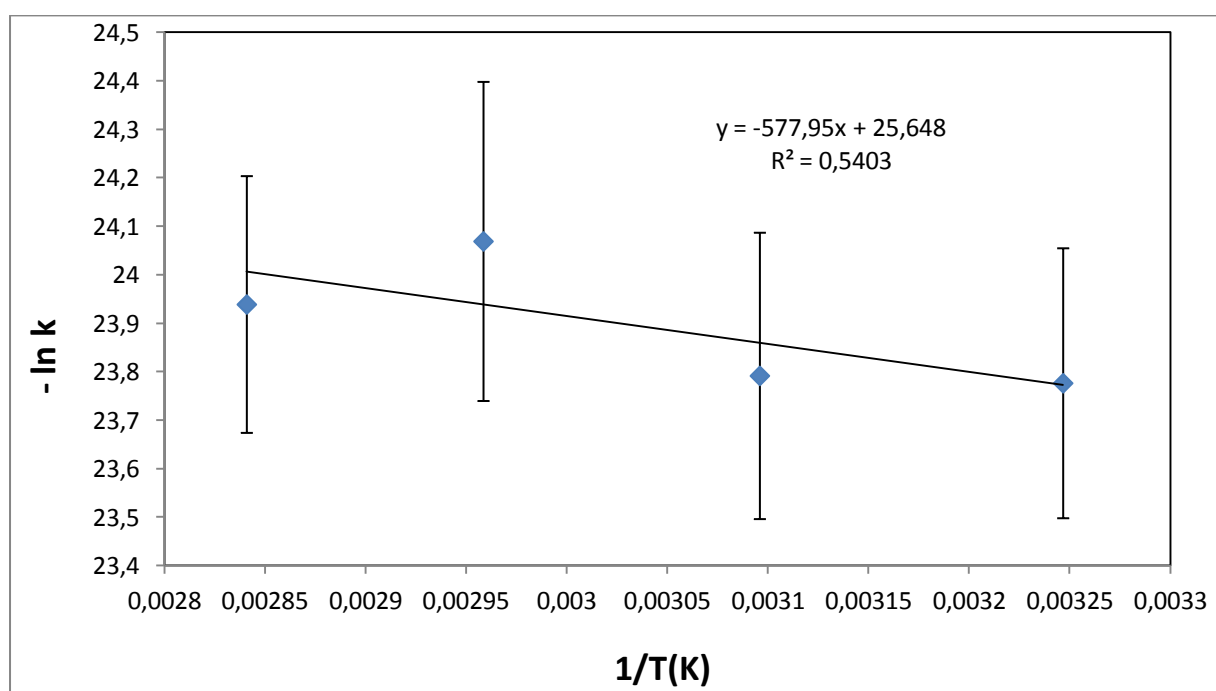


Figure IV.9: Évolution de la constante k_{OH} ($\text{molecule}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) de vitesse en fonction de la température (suivi cinétique par GC/MS)

V. Implications atmosphériques

Nous avons utilisés, les données cinétiques et spectroscopiques, obtenues dans ce travail, pour estimer les durées de vie de 2-NBA par rapport à la photolyse et par rapport à sa dégradation par les radicaux OH. Comme il a été expliqué dans le chapitre I, nous avons utilisé la relation

$\tau = 1/J_{\text{phot}}$ dans le cas de photolyse avec J_{phot} est la constante de photolyse déterminé dans la paragraphe (II.4 de ce chapitre). Dans le cas la réaction biomoléculaire du composé (2-NBA) avec les radicaux OH nous avons utilisé l'équation : $\tau = 1/k_{\text{OH}}[\text{OH}]$. Les différentes valeurs obtenues sont données dans le Tableau IV.9.

Dans ce calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 24 h d'OH égale à 1×10^6 molécule.cm⁻³ [Finlayson-Pittz et al 2000]. Les valeurs des durées de vie montrent que le 2-NBA est un polluant organique non persistant. Les deux processus de dégradation, photolyse et réaction avec les radicaux OH, contribuent efficacement à son élimination troposphérique.

Cela montre que ce composés subit rapidement une transformation photochimique non loin de sa source d'émission et ainsi impliquant ainsi une pollution photochimique locale.

Table IV.9: Le temps de vie troposphérique de 2NBA relativement à la photolyse et à sa réaction avec les radicaux OH

Compound	$\tau_{\text{photolyse}}^{(a)}$	$\tau_{\text{OH}}^{(b)}$
2NBA	7 min	5-6 h

^a valeur calculée utilisant la constante de photodissociation déterminée à angle zénithale 30°

^b valeur calculée utilisant la constante cinétique déterminée à 308 K

VI. Conclusion :

Ce chapitre rapporte les résultats obtenus concernant :

- les études de photolyse de 2-NBA : détermination de son spectre d'absorption UV-Visible et sa réaction de photolyse.
- la cinétique de sa réaction avec les radicaux OH.

Le spectre d'absorption obtenu est un continuum non structuré. Deux bandes d'absorption très intenses sont observées : La première très intense est localisée entre 200 à 260 nm. La deuxième transition intense située entre 260-320 nm. Au-delà de 320 nm, l'absorption de ce composé est non négligeable. Au moyen de ce spectre UV-visible le calcul de la constante de photodissociation atmosphérique de 2-

NBA a été effectué. Ces résultats nous ont permis de montrer que ce composé est facilement dégradable par voie photochimique dans la troposphère.

Les produits issus de la dégradation photochimique de 2-NBA ont été identifiés. Ces données nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel de la photolyse de ce composé.

Les études cinétiques de la réaction de 2-NBA avec les radicaux OH ont été réalisées en mode relatif dans la chambre de simulation et à différentes températures. Les résultats montrent que ces déterminations varient légèrement avec la température. Nos mesures cinétiques nous ont permis d'estimer la persistance atmosphérique de 2-NBA par rapport à la photolyse atmosphérique et sa dégradation atmosphérique par les radicaux OH. Ces calculs montrent que le 2-NBA est non persistant, il subit rapidement une transformation photochimique non loin de sa source d'émission impliquant ainsi une pollution photochimique locale.

Reference

- Atkinson, R., 2003.** Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2233.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M., Wallington, T.J., 2011.** *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates.* Oxford University Press, USA.
- Cheng, S.B., Zhou, C.H., Yin Dr., H.M., Sun Dr., J.L., Han Dr., K.L., 2009.** Photolysis of o-Nitrobenzaldehyde in the Gas Phase: A New OH. Formation Channel. *Chem.Phys.Chem.* 10(7), 1135.
- Ciamician, G., Silber, P., 1901.** Photochemical transformations of unsaturated nitro compounds. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34, 2040.
- Dermersjian, K.L., Schere, K.L., Peterson, J.T., 1980.** Theoretical estimates of actinic (spherical integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere. *Adv. Environ. Sci. Tech.* 10, 369.
- Dumdei, B.E., O'Brien, R.J., 1984.** Toluene's Degradation Products under Simulated Atmospheric Conditions. *Nature.* 311, 248.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 2000.** *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.*
- Heinz, B., Schmierer, T., Laimgruber, S., Gilch, P., 2008.** Excited State Processes of Nitrobenzaldehydes Probed by Ultrafast Fluorescence and Absorption Spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 199, 274.
- George, M.V., Scaiano, J.C., 1980.** Photochemistry of o-nitrobenzaldehyde and related studies. *J. Phys. Chem.* 84, 492.
- Laimgruber, S., Schreier, W.J., Schrader, T., Koller, F., Zinth, W., Gilch, P., 2005.** Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie der Photochemie von o-Nitrobenzaldehyd. *Angew. Chemie.* 117, 8114.
- Leyva, V., 2008.** Electronic states of o-nitrobenzaldehyde: a combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.* 112, 5046.
- Leyva, V., Corral, I., Schmierer, T., Gilch, P., González, L., 2011.** A comparative analysis of the UV/Vis absorption spectra of nitrobenzaldehyde. *Chem. Phys.* 13, 4269.
- Moriarty, J., Sidebottom, H., Wenger, J., Mellouki, A., Le Bras, G., 2003.** Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers and Aliphatic Diethers. *J. Phys. Chem. A.* 107, 1499.
- Pitts, J.N., Vernon, J.M., Wan, J.K.S., 1965.** A rapid actinometer for photochemical air pollution studies. *Int. J. Air Water Pollut.* 9, 595.
- Sainz-Díaz, C.I., 2002.** *Monatshefte für Chemie.* A new approach to the synthesis of 2-nitrobenzaldehyde. Reactivity and molecular structure studies. 133, 9.
- Sainz-Díaz, C.I., Hernandez-Laguna, A., 1999.** trans-2,2'-Dinitrostilbene as a precursor of onitrobenzaldehyde, a key intermediate for pharmaceuticals: reactivity and molecular structure studies. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2,* 1489.
- Sainz-Díaz, I., 2002.** A new approach to the synthesis of 2-nitrobenzaldehyde. Reactivity and molecular structure studies. *Monatshefte für chemie.* 133, 9.
- Semadeni, M., Stocker, D.W., Kerr, J.A. 1995.** The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *International journal of Chemical Kinetics.* 27, 287.
- Xiang, B., Zhu, C., Zhu., L., 2009.** Gas-phase absorption cross sections of 2-nitrobenzaldehyde and benzaldehyde in the 285–400 nm region, and photolysis of 2-nitrobenzaldehyde vapor at 308 and 351 nm. *Chemical Physics Letters.* 474, 74.
- Yip, R.W., Sharma, D.K., 1989.** The reactive state in the photo-rearrangement of ortho-nitrobenzaldehyde, *Res. Chem. Intermed.* 11, 109.

CONCLUSION ET PERSPETIVES

La qualité naturelle des eaux ainsi que de l'atmosphère peut être altérée par l'agressivité des activités humaines. La détérioration de la qualité de ces deux compartiments est due à la présence des matières organiques en grandes quantités qui doivent être réduites voire éliminées complètement. En vue de remédier à ces problèmes les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tels que les procédés électrochimiques notamment l'électro-oxydation. En parallèle, des études ont été consacrées pour le devenir de ces composés organiques dans l'atmosphère.

Une des travaux présentés dans cette thèse a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation des composés organiques à savoir le cyperméthrine et le 2-Nitrobenzaldéhyde par le procédé d'électro-oxydation. La partie électrochimique a pour objectif d'étudier l'efficacité du processus électrochimique direct pour la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques notamment les pesticides. La dégradation électrochimique de la cyperméthrine (50 mg/L) a été étudiée à l'aide de l'oxyde d'étain (SnO_2) sous les conditions expérimentales impliquant, l'effet des différents électrolytes support, du NaCl (1% à 3%), la densité de courant appliquée de 40 à 80 mA.cm^{-2} , température variant de 25 à 55 °C et à l'influence de la concentration de cyperméthrine. Les résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

L'addition de chlorure de sodium à la solution conduite à une augmentation du taux de minéralisation en raison de la participation des ions hypochlorites électro-générée dans le processus. Les résultats indiquent également que l'élimination de la DCO a été affectée par la concentration des ions chlorures et l'optimale était de 2 % NaCl.

- L'oxydation est sous contrôle de transport de masse et l'élimination de la DCO a été bien décrite par une pseudo-cinétique du premier ordre. Par ailleurs, le courant appliqué augmente le taux de processus d'oxydation électrochimique.
- L'effet de la température montre que pour 25 °C et 55 °C la réduction obtenue était de 76 % et 30 % respectivement.
- L'étude comparative entre les électrodes de DDB et SnO_2 pour la dégradation électrochimique de cyperméthrine a montré que:

- Dans 2 % de NaCl, l'efficacité de la dégradation électrochimique de la cyperméthrine sur l'électrode DDB est plus importante que celle de SnO₂ avec une élimination de la DCO de 92 % sur l'anode DDB et 76% sur l'anode SnO₂.
- Les performances de ces deux électrodes à 80 mA.cm⁻², dont l'efficacité de la dégradation est beaucoup plus élevée pour l'électrode DDB que celle de SnO₂. Cela signifie que le taux de minéralisation est plus élevé pour le DDB.
- L'oxydation sur l'électrode DDB est la plus efficace par rapport à SnO₂.

Dans un deuxième temps nous avons étudié la dégradation de 2-nitrobenzaldéhyde, les principales conclusions de ce travail peuvent être résumées comme suit :

- La cinétique de dégradation de 2-NBA est de pseudo-premier ordre.
- Le courant appliqué augmente le taux de processus d'oxydation électrochimique.
- L'effet de la température montre qu'à 25 °C, l'abattement en termes de la DCO est de 86 %.
- L'énergie d'activation indique que la dégradation électrochimique est complexe.

Cette étude préliminaire suggère que l'oxydation anodique avec l'électrode de DDB constitue une excellente méthode pour le traitement d'effluents contaminés avec 2-NBA.

En conclusion, la décontamination des eaux usées par la méthode électrochimique constitue du point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. Ce procédé a montré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques, permettant d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 80%.

Les travaux discutés dans la partie atmosphérique concernent la détermination des constantes cinétique des vitesses de la dégradation de bupirimate en phase hétérogènes par l'ozone et les radicaux OH. Les résultats obtenus montrent que les constantes cinétiques sont dans l'ordre de 10⁻²⁰ et 10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ par rapport à O₃ et OH, respectivement. Ces valeurs impliquent des temps de vie troposphérique qui varie de quelques jours par rapport OH et plusieurs mois relativement à l'ozonolyse, ce qui signifie que ces composés sont relativement persistants. Par ailleurs la comparaison de ces processus d'élimination à d'autres processus notamment l'élimination par voie microbiologique dans le sol, suggère que la dégradation photochimique de ce composé est importante.

En ce qui concerne le 2-NBA, son spectre d'absorption UV montre que ce composé a une grande capacité d'absorber les rayonnements solaires. Ce composé est alors

susceptible de se photolyser dans l'atmosphère. L'étude de réactivité en phase gazeuse avec OH et la photolyse montre que ce composé est non persistant, en phase gazeuse, il présente une durée de vie qui ne dépasse 6 heures. En outre les produits formés lors de sa photolyse sont principalement des composés nitro-phénoliques, composés aussi polluant et réactif que la molécule parente.

En perspective, nous suggérons : Sur le plan dégradation par voie électrochimique, l'identification des métabolites de dégradation des pesticides comme cyperméthrine par oxydation anodique. Cela permet de bien comprendre l'aspect mécanistique de ces processus.

Sur le plan atmosphérique, et pour bien comprendre la réactivité atmosphérique des composés organiques semi volatils, en phase hétérogène, d'autres études doivent être réalisées dans diverses conditions pour, élucider l'influence des paramètres suivants :

La température, paramètre qui pourrait influencer la cinétique et le mécanisme réactionnel. Des expériences représentatives de la température atmosphériques sont nécessaires.

La nature du support, dans l'atmosphère il existe plusieurs variétés de particules. Des études sur d'autres types de support comme des argiles, calcaire, noir de carbone sont utiles pour comprendre le rôle du support.

Le taux d'humidité, l'eau atmosphérique pourrait modifier les propriétés de surface et ainsi impacter la réactivité hétérogène des composés organiques. Il nous semblerait nécessaire donc d'étudier l'influence de l'humidité.

L'interaction avec d'autres polluants adsorbés sur le support, dans l'atmosphère, le composé organique étudié n'est la seule espèce adsorbée à la surface des particules, d'autres composés peuvent s'y adsorber. D'où des études utilisant de matrices avec plusieurs composés organiques déposés sont nécessaires pour bien comprendre la réactivité hétérogène des composés organiques en phase particulaire.

En outre, il est aussi important de déterminer la contribution des autres oxydants à savoir, les radicaux nitrates et le chlore atomique, dans la dégradation des composés organiques semi volatils, en phase hétérogène.

ANNEXE

ANNEXE I. Spectre d'émission des lampes fluorescentes

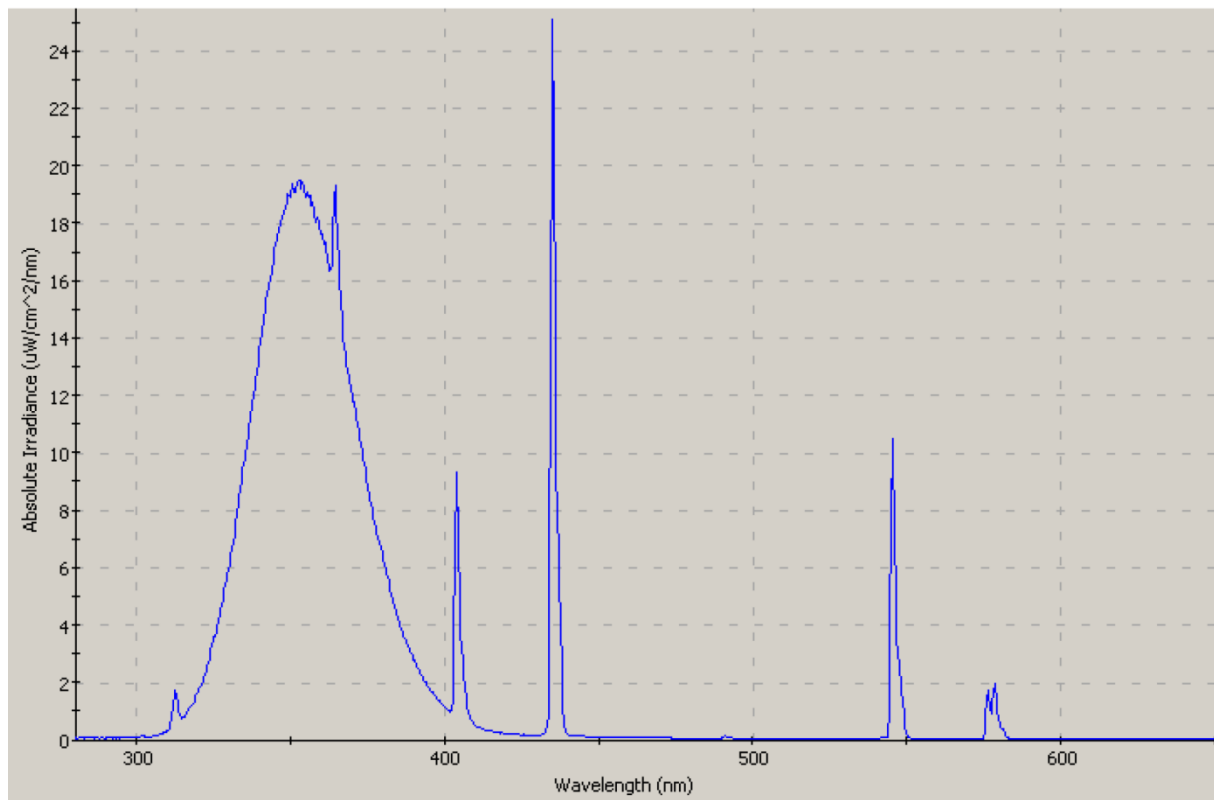


Figure A.I. Spectre d'émission des lampes fluorescentes centré sur 365 nm.

Annexe II

Sections efficaces d'absorption UV-visible (σ : cm² molécule⁻¹) de 2-NBA

$\lambda(\text{nm})$	$\sigma(10^{-18})$	$\lambda(\text{nm})$	$\sigma(10^{-19})$
250	9,73679E-18	312,6	9,98906E-19
250,2	9,69864E-18	312,8	1,00504E-18
250,4	9,60966E-18	313	1,02919E-18
250,6	9,51351E-18	313,2	9,67475E-19
250,8	9,43545E-18	313,4	1,00244E-18
251	9,4044E-18	313,6	9,88475E-19
251,2	9,32942E-18	313,8	9,57337E-19
251,4	9,25323E-18	314	9,78067E-19
251,6	9,16632E-18	314,2	9,59524E-19
251,8	9,10953E-18	314,4	9,52562E-19
252	9,01387E-18	314,6	9,48683E-19
252,2	8,94287E-18	314,8	9,61188E-19
252,4	8,87331E-18	315	9,63038E-19
252,6	8,79991E-18	315,2	9,72188E-19
252,8	8,72223E-18	315,4	9,56497E-19
253	8,65873E-18	315,6	9,43151E-19
253,2	8,59024E-18	315,8	9,38666E-19
253,4	8,52908E-18	316	9,41399E-19
253,6	8,44686E-18	316,2	9,33575E-19
253,8	8,38876E-18	316,4	9,3189E-19
254	8,28568E-18	316,6	9,28231E-19
254,2	8,25575E-18	316,8	9,29791E-19
254,4	8,19618E-18	317	8,99702E-19
254,6	8,11541E-18	317,2	9,32272E-19
254,8	8,01496E-18	317,4	9,14961E-19
255	7,97028E-18	317,6	8,79904E-19
255,2	7,90294E-18	317,8	8,87918E-19
255,4	7,82962E-18	318	9,07347E-19
255,6	7,76961E-18	318,2	9,04784E-19
255,8	7,667E-18	318,4	9,17238E-19
256	7,61076E-18	318,6	8,91875E-19
256,2	7,53594E-18	318,8	9,12791E-19
256,4	7,47921E-18	319	9,12921E-19
256,6	7,42084E-18	319,2	8,80584E-19
256,8	7,33595E-18	319,4	8,91808E-19
257	7,27497E-18	319,6	8,79573E-19
257,2	7,18699E-18	319,8	8,90619E-19
257,4	7,12404E-18	320	8,94357E-19
257,6	7,06013E-18	320,2	8,76747E-19
257,8	6,99561E-18	320,4	8,94568E-19
258	6,88921E-18	320,6	8,89524E-19
258,2	6,85363E-18	320,8	8,60425E-19

258,4	6,79797E-18	321	8,93537E-19
258,6	6,72716E-18	321,2	8,96121E-19
258,8	6,66699E-18	321,4	8,62036E-19
259	6,58725E-18	321,6	8,52417E-19
259,2	6,52599E-18	321,8	8,83396E-19
259,4	6,47926E-18	322	8,41197E-19
259,6	6,40101E-18	322,2	8,69415E-19
259,8	6,32374E-18	322,4	8,61649E-19
260	6,26419E-18	322,6	8,84321E-19
260,2	6,18675E-18	322,8	8,36774E-19
260,4	6,16121E-18	323	8,54105E-19
260,6	6,07691E-18	323,2	8,50036E-19
260,8	6,01609E-18	323,4	8,37559E-19
261	5,966E-18	323,6	8,74963E-19
261,2	5,91363E-18	323,8	8,51948E-19
261,4	5,86775E-18	324	8,68942E-19
261,6	5,80032E-18	324,2	8,74177E-19
261,8	5,72099E-18	324,4	8,65733E-19
262	5,66518E-18	324,6	8,86189E-19
262,2	5,59759E-18	324,8	8,75652E-19
262,4	5,54093E-18	325	8,7647E-19
262,6	5,49587E-18	325,2	8,46072E-19
262,8	5,41707E-18	325,4	8,51902E-19
263	5,38121E-18	325,6	8,48252E-19
263,2	5,29016E-18	325,8	8,50572E-19
263,4	5,26589E-18	326	8,71785E-19
263,6	5,23197E-18	326,2	8,48001E-19
263,8	5,17599E-18	326,4	8,41337E-19
264	5,09473E-18	326,6	8,36434E-19
264,2	5,05006E-18	326,8	8,41195E-19
264,4	4,98213E-18	327	8,29175E-19
264,6	4,95624E-18	327,2	8,38636E-19
264,8	4,92475E-18	327,4	8,48923E-19
265	4,89232E-18	327,6	8,27747E-19
265,2	4,81619E-18	327,8	8,43888E-19
265,4	4,79143E-18	328	8,55775E-19
265,6	4,73589E-18	328,2	8,5691E-19
265,8	4,70292E-18	328,4	8,36643E-19
266	4,65104E-18	328,6	8,39843E-19
266,2	4,63532E-18	328,8	8,06014E-19
266,4	4,58162E-18	329	8,38482E-19
266,6	4,54558E-18	329,2	8,22371E-19
266,8	4,50451E-18	329,4	8,07332E-19
267	4,46944E-18	329,6	8,15796E-19
267,2	4,40822E-18	329,8	8,20274E-19
267,4	4,39134E-18	330	8,00641E-19

267,6	4,39907E-18	330,2	7,85909E-19
267,8	4,35608E-18	330,4	8,11897E-19
268	4,3531E-18	330,6	8,25439E-19
268,2	4,2907E-18	330,8	8,29999E-19
268,4	4,232E-18	331	8,03202E-19
268,6	4,23539E-18	331,2	8,20238E-19
268,8	4,20081E-18	331,4	8,04134E-19
269	4,16719E-18	331,6	8,30311E-19
269,2	4,16608E-18	331,8	8,03497E-19
269,4	4,14583E-18	332	8,01495E-19
269,6	4,11621E-18	332,2	7,78474E-19
269,8	4,07716E-18	332,4	7,77806E-19
270	4,05734E-18	332,6	7,79583E-19
270,2	4,01058E-18	332,8	7,93788E-19
270,4	4,02308E-18	333	7,7828E-19
270,6	4,0096E-18	333,2	7,82138E-19
270,8	3,98006E-18	333,4	8,07738E-19
271	3,97076E-18	333,6	7,85358E-19
271,2	3,93155E-18	333,8	7,95887E-19
271,4	3,9541E-18	334	7,54026E-19
271,6	3,93798E-18	334,2	7,6309E-19
271,8	3,95103E-18	334,4	7,73105E-19
272	3,94072E-18	334,6	7,71471E-19
272,2	3,93131E-18	334,8	7,80583E-19
272,4	3,91053E-18	335	7,79205E-19
272,6	3,89994E-18	335,2	7,50714E-19
272,8	3,89696E-18	335,4	7,48516E-19
273	3,8722E-18	335,6	7,57613E-19
273,2	3,8884E-18	335,8	7,74027E-19
273,4	3,90523E-18	336	7,51795E-19
273,6	3,9031E-18	336,2	7,88456E-19
273,8	3,90043E-18	336,4	7,55635E-19
274	3,87659E-18	336,6	7,40047E-19
274,2	3,89838E-18	336,8	7,17069E-19
274,4	3,93031E-18	337	7,41006E-19
274,6	3,94003E-18	337,2	7,42849E-19
274,8	3,95524E-18	337,4	7,44542E-19
275	3,90122E-18	337,6	7,33695E-19
275,2	3,88674E-18	337,8	7,30532E-19
275,4	3,87595E-18	338	7,25604E-19
275,6	3,86065E-18	338,2	7,20712E-19
275,8	3,85467E-18	338,4	7,48681E-19
276	3,86794E-18	338,6	7,24538E-19
276,2	3,91024E-18	338,8	7,31912E-19
276,4	3,9879E-18	339	7,31855E-19
276,6	3,97308E-18	339,2	6,72437E-19

276,8	3,94595E-18	339,4	6,99976E-19
277	3,88268E-18	339,6	7,12131E-19
277,2	3,81834E-18	339,8	6,9972E-19
277,4	3,8777E-18	340	7,1128E-19
277,6	3,85449E-18	340,2	6,97281E-19
277,8	3,81507E-18	340,4	7,01291E-19
278	3,79881E-18	340,6	6,79289E-19
278,2	3,72819E-18	340,8	7,0707E-19
278,4	3,72618E-18	341	6,7608E-19
278,6	3,72823E-18	341,2	6,75305E-19
278,8	3,69384E-18	341,4	6,73222E-19
279	3,68044E-18	341,6	6,80412E-19
279,2	3,68228E-18	341,8	6,74142E-19
279,4	3,66894E-18	342	6,58576E-19
279,6	3,63949E-18	342,2	6,87707E-19
279,8	3,63438E-18	342,4	6,9001E-19
280	3,6468E-18	342,6	6,59312E-19
280,2	3,62847E-18	342,8	6,83357E-19
280,4	3,68918E-18	343	6,6098E-19
280,6	3,75073E-18	343,2	6,56222E-19
280,8	3,72524E-18	343,4	6,63813E-19
281	3,7163E-18	343,6	6,55814E-19
281,2	3,64677E-18	343,8	6,54574E-19
281,4	3,64816E-18	344	6,40743E-19
281,6	3,63322E-18	344,2	6,46164E-19
281,8	3,62714E-18	344,4	6,52794E-19
282	3,62391E-18	344,6	6,70626E-19
282,2	3,62525E-18	344,8	6,28238E-19
282,4	3,61639E-18	345	6,34509E-19
282,6	3,63779E-18	345,2	6,20832E-19
282,8	3,60911E-18	345,4	6,28962E-19
283	3,62755E-18	345,6	6,18609E-19
283,2	3,60634E-18	345,8	6,17985E-19
283,4	3,65811E-18	346	6,273E-19
283,6	3,72333E-18	346,2	6,30523E-19
283,8	3,89707E-18	346,4	6,2466E-19
284	3,81307E-18	346,6	6,17719E-19
284,2	3,8781E-18	346,8	6,20414E-19
284,4	3,69731E-18	347	6,00578E-19
284,6	3,66088E-18	347,2	6,16131E-19
284,8	3,6153E-18	347,4	6,11413E-19
285	3,57655E-18	347,6	5,72809E-19
285,2	3,53888E-18	347,8	6,13181E-19
285,4	3,47826E-18	348	6,03013E-19
285,6	3,43781E-18	348,2	5,9844E-19
285,8	3,40781E-18	348,4	6,10799E-19

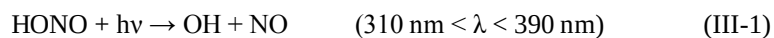
286	3,34573E-18	348,6	5,85828E-19
286,2	3,31389E-18	348,8	5,83119E-19
286,4	3,27987E-18	349	5,76369E-19
286,6	3,25908E-18	349,2	5,67075E-19
286,8	3,24523E-18	349,4	5,6916E-19
287	3,21601E-18	349,6	5,93097E-19
287,2	3,19004E-18	349,8	5,77825E-19
287,4	3,17633E-18	350	5,85445E-19
287,6	3,1537E-18	350,2	5,71662E-19
287,8	3,13907E-18	350,4	5,71461E-19
288	3,10764E-18	350,6	5,71335E-19
288,2	3,07148E-18	350,8	5,50959E-19
288,4	3,05473E-18	351	5,42542E-19
288,6	3,03644E-18	351,2	5,47608E-19
288,8	3,02306E-18	351,4	5,42626E-19
289	3,02769E-18	351,6	5,39296E-19
289,2	2,97782E-18	351,8	5,38854E-19
289,4	3,0055E-18	352	5,54439E-19
289,6	2,95323E-18	352,2	5,42689E-19
289,8	2,93081E-18	352,4	5,27186E-19
290	2,90153E-18	352,6	5,3345E-19
290,2	2,89819E-18	352,8	5,36576E-19
290,4	2,88342E-18	353	5,34919E-19
290,6	2,858E-18	353,2	5,45085E-19
290,8	2,85372E-18	353,4	5,23777E-19
291	2,8017E-18	353,6	5,33837E-19
291,2	2,76924E-18	353,8	5,28815E-19
291,4	2,74418E-18	354	5,22414E-19
291,6	2,73636E-18	354,2	5,1028E-19
291,8	2,72215E-18	354,4	5,34425E-19
292	2,72409E-18	354,6	5,16809E-19
292,2	2,69937E-18	354,8	4,98804E-19
292,4	2,68631E-18	355	5,01813E-19
292,6	2,66567E-18	355,2	5,0985E-19
292,8	2,63309E-18	355,4	5,17062E-19
293	2,60365E-18	355,6	5,03023E-19
293,2	2,59302E-18	355,8	5,11699E-19
293,4	2,56609E-18	356	4,83837E-19
293,6	2,59931E-18	356,2	5,06756E-19
293,8	2,53733E-18	356,4	4,99205E-19
294	2,54644E-18	356,6	4,97771E-19
294,2	2,45761E-18	356,8	4,88331E-19
294,4	2,48642E-18	357	4,51029E-19
294,6	2,47481E-18	357,2	4,83488E-19
294,8	2,45528E-18	357,4	4,8167E-19
295	2,43013E-18	357,6	4,61493E-19

295,2	2,41671E-18	357,8	4,84545E-19
295,4	2,39811E-18	358	4,98656E-19
295,6	2,37417E-18	358,2	4,81404E-19
295,8	2,36753E-18	358,4	4,66335E-19
296	2,32548E-18	358,6	4,83176E-19
296,2	2,34858E-18	358,8	4,68451E-19
296,4	2,30457E-18	359	4,73851E-19
296,6	2,29225E-18	359,2	4,47026E-19
296,8	2,29128E-18	359,4	4,69172E-19
297	2,25446E-18	359,6	4,60694E-19
297,2	2,24741E-18	359,8	4,68092E-19
297,4	2,25107E-18	360	4,5739E-19
297,6	2,21979E-18		
297,8	2,1738E-18		
298	2,16293E-18		
298,2	2,16013E-18		
298,4	2,13467E-18		
298,6	2,1355E-18		
298,8	2,1048E-18		
299	2,10473E-18		
299,2	2,0673E-18		
299,4	2,03663E-18		
299,6	2,02514E-18		
299,8	2,00337E-18		
300	1,95894E-18		
300,2	1,92029E-18		
300,4	1,93374E-18		
300,6	1,88979E-18		
300,8	1,85805E-18		
301	1,81098E-18		
301,2	1,78697E-18		
301,4	1,76826E-18		
301,6	1,75345E-18		
301,8	1,73353E-18		
302	1,7113E-18		
302,2	1,6459E-18		
302,4	1,66389E-18		
302,6	1,61907E-18		
302,8	1,59466E-18		
303	1,58415E-18		
303,2	1,57077E-18		
303,4	1,54407E-18		
303,6	1,53029E-18		
303,8	1,514E-18		
304	1,49681E-18		
304,2	1,48001E-18		

304,4	1,45786E-18
304,6	1,4387E-18
304,8	1,43954E-18
305	1,41253E-18
305,2	1,39386E-18
305,4	1,37992E-18
305,6	1,37214E-18
305,8	1,36933E-18
306	1,33823E-18
306,2	1,32806E-18
306,4	1,32581E-18
306,6	1,29404E-18
306,8	1,28307E-18
307	1,27744E-18
307,2	1,29732E-18
307,4	1,27139E-18
307,6	1,26658E-18
307,8	1,25542E-18
308	1,23242E-18
308,2	1,21214E-18
308,4	1,21856E-18
308,6	1,17325E-18
308,8	1,18053E-18
309	1,17114E-18
309,2	1,16297E-18
309,4	1,1478E-18
309,6	1,11469E-18
309,8	1,12257E-18
310	1,08739E-18
310,2	1,10705E-18
310,4	1,08307E-18
310,6	1,07051E-18
310,8	1,05485E-18
311	1,05671E-18
311,2	1,04571E-18
311,4	1,06169E-18
311,6	1,06667E-18
311,8	1,04436E-18
312	9,97469E-19
312,2	1,02864E-18
312,4	1,02505E-18

Annexe III

La photolyse de l'acide nitreux a été choisie comme système chimique pour produire les radicaux OH. Il s'agit de la réaction suivante :



HONO est synthétisé par ajout d'une solution de NaNO_2 (0,1 M) à une solution diluée de H_2SO_4 (15%) dans un ballon à une température de 0°C et ensuite entraîné par un débit d'air vers la CSA (Figure III-1).

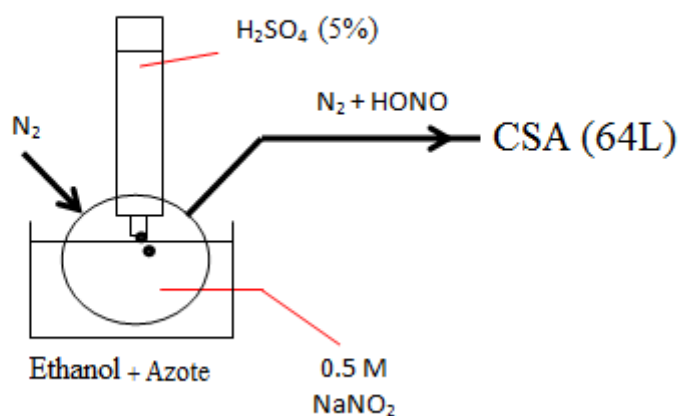
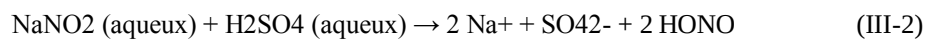


Figure III-1 : Schéma de génération des radicaux hydroxyles.

Annexe IV

Micro-extraction sur phase solide

Micro-extraction en phase solide, ou SPME (Solid Phase Micro-Extraction), est une technique de préparation des échantillons qui a été élaboré au début des années 1990 à l'Université de Waterloo par M. Pawliszyn's group. Elle implique l'utilisation d'une fibre enduite avec un solide Phase d'extraction qui extrait des différentes sortes d'analytes provenant de différents types de milieu (liquides ou gazeux). La quantité d'analyte extrait par la fibre est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon, tant que l'équilibre est atteint. Le succès repose sur le choix d'une fibre dont la nature chimique favorise l'absorption de l'analyte (Hinshaw). Par exemple, fibres de type polydiméthylsiloxane (PDMS) sont favorisées pour l'extraction de composés non polaires, tandis qu'aux analytes polaires sont extraits par des fibres de type Polyacrylate (PA). Figure A.1 présente un dispositif SPME.



Figure A.III. Dispositif pour fibre SPME manuelle

Après l'extraction, la fibre SPME est transférée vers le port d'injection d'un système analytique comme un chromatographe en phase gazeuse, où le phénomène de désorption de l'analyte prend place et l'analyse est effectuée.