



Université Ibn Zohr
Université de Reims Champagne-Ardenne
Centre des Etudes Doctorales Ibn Zohr
&
Centre des Etudes Doctorales de Reims



N° d'ordre: DCED 01/12

Formation doctorale

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

Monsieur MOHAMED ERRAMI

Pour l'obtention de grade de

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

Spécialité: Science d'Ingénieur & Qualité De L'Environnement

Devenir atmosphérique et dégradation électrochimique de bupirimate, transfert de ses métabolites dans l'atmosphère.

Financée par le projet VOLUBILIS MA/226/10

Soutenue publiquement le 05 Novembre 2012 à 16 h devant la commission

d'examen :

S. EL ISSAMI	Pr. à la Faculté des sciences d'Agadir	Présidente
M. ZAAFRANI	Pr. Habilité Faculté des Sciences d'Agadir	Rapporteur
G. POULET	Pr. à l'Université d'Orléans	Rapporteur
M. SERHANE	Pr. IAV Hassan II Complexe Horticole d'Ait Melloul.	Rapporteur
E. ROTH	MCF-HDR Université de Reims	Examinatrice
A. CHAKIR	MCF-HDR Université de Reims	Directeur de thèse
R.SALGHI	Pr. Habilité, ENSA d'Agadir	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été effectué dans le laboratoire de Mécanique, Procédés de l'Energie et de l'Environnement (**LMPEE**) de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir (Maroc) en collaboration avec Laboratoire du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (**GSMA**) à de Reims et Laboratoire de l'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (**ICARE**) CNRS d'Orléans (France).

Mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse, Monsieur **Rachid SALGHI**, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, Monsieur **Abdelkhaleq CHAKIR**, et Madame **Estelle ROTH** Maître de conférences HDR à l'UFR de Sciences université de Reims Champagne-Ardenne pour son fructueuses collaboration le long de ce travail et son aide inconditionnelle qu'ils m'ont toujours témoigné ainsi que son sympathie. Merci de m'avoir laissé « m'éclater » dans la recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Abdelwahid MELLOUKI**, Directeur de Recherche au CNRS d'Orléans, qui a assuré l'essentiel de mon encadrement dans une partie de ce travail. Merci pour son aide qui m'a permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement Madame **Souad EL ISSAMI**, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance et de mes vifs remerciements.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait le Professeur **Gillet POULET** de l'Université d'Orléans, le Professeur **Mohamed SERHANE** de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Complexe Horticole d'Ait Melloul et le Professeur Madame **Mina ZAAFARNI** de la Faculté des Sciences d'Agadir en étant les rapporteurs de ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour les précieux commentaires qu'ils m'ont apportés.

J'exprime toutes mes reconnaissances à tous les personnels du laboratoire de l'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (**ICARE**) CNRS d'Orléans (France) surtout **M. Cazaunau, B. Grosselin, V. Daele, Yuji, & M. Lendar**. Et aussi au personnel du laboratoire de l'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des

Exportation et en particulier à Monsieur **Lhoucine BAZZI** responsable du laboratoire d'Agadir.

Je tiens à remercier également, Messieurs **Lahcen BAZZI** et **Abderrahim HORMATALLAH**, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Un grand merci à **Omar IDDELMOUDNE**, **Lahcen BAMMOU** pour ses conseils qui m'ont beaucoup aidé dans la partie expérimentale de ce mémoire et pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je remercie très chaleureusement **Mathieu Cazaunau**, **Mariam EL RACHIDI**, **Liamine MESSADIA** et **Ahmed ELMASSERI** pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour mes expériences. Merci pour ses conseils qui ont contribué au bon avancement de mes travaux en France.

Mes vives et sincères reconnaissances à tous mes amis :

Laarbi KHALAL, **Yassine RIADI**, **Lahcen ELHARJANI**, **Hakim ELHARJANI**, **Jamal ELHARJANI**, **Boujemaa NASSERI**, **Mustapha OUCHEN**, **Karebache**, **Hassan OUHEMADE**, **Driss**, **Bouya**, **Ali ANJAR**, et **Hamid Boulgatte...** , et tous les personnels des **HALLE INDIEN (Orléans)**, qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Je remercie les membres du laboratoire (**LMPEE**) pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces années de thèse. Mes remerciements s'adressent également aux membres des laboratoires (**GSMA**) et (**ICARE**) pour leur accueil et leur soutien.

Je ne peux finir ces remerciements sans penser à mon cocon familial. Je pense particulièrement à mes parents, mes frères et mes amis, réel pilier dans ma vie, qui me permettent de garder les pieds sur terre et qui sont toujours là pour moi dans les bons comme les mauvais moments.

Merci d'être là, de me soutenir, de me garder et de m'écarter du droit chemin quand il le faut.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale..... 1

Chapitre I : Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides _____ 4

I. Généralités sur les pesticides _____ 5

I.1. Introduction _____ 5

I.2. Définition _____ 5

I.3. Classification _____ 6

I.4. Formulation des pesticides _____ 9

I.5. Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement _____ 11

I.5.1. Effets sur la santé _____ 11

I.5.1.a. Exposition _____ 11

I.5.1.b. Toxicité aiguë _____ 12

I.5.1.c. Toxicité chronique _____ 12

I.5.1.d. Propriétés cancérogènes des pesticides _____ 13

I.5.1.e. Troubles de la reproduction et du développement _____ 13

I.5.1.f. Troubles neurologiques _____ 13

I.5.2. Effets sur l'environnement _____ 14

I.6. Aspects réglementaires des pesticides _____ 16

I.6.1. Niveau international _____ 16

I.6.2. Au niveau européen _____ 17

I.6.3. Contraintes et législation des pesticides au Maroc _____ 18

I.7. Conclusion _____ 20

II. Les pesticides dans l'eau _____ 20

II.1. Transfert des pesticides vers les milieux aqueux _____ 20

II.2. Transfert vers les eaux souterraines _____ 21

II.3. Etat de contamination des eaux _____ 21

II.3.1. Contamination des eaux superficielles _____	21
II.3.2. Contamination des eaux souterraines _____	22
II.4. Procédés de traitement des eaux chargées en pesticides par voie électrochimique_	23
II.4.1. Procédés d'oxydation avancés _____	23
II.4.1. Oxydation électrochimique pour la dépollution _____	26
II.4.1.a. Oxydation indirecte _____	27
II.4.1.b. Mécanismes d'électro-oxydation anodique directe des Organiques. _____	30
II.5. Conclusion _____	32
III. Les pesticides dans les denrées alimentaires _____	33
III.1. Formation des résidus en production végétale _____	34
III.1.1. Nature de la molécule _____	35
III.1.2. Condition d'utilisation _____	36
III.2. Analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale _____	36
IV. Les pesticides dans l'atmosphère _____	37
IV.1. La dérive au moment des applications _____	38
IV.2. Contamination après l'application _____	38
IV.2.1. Volatilisation post-application _____	39
IV.2.2. Erosion éolienne _____	39
IV.3. Répartition de pesticides entre les différentes phases de l'atmosphère _____	40
IV.3.1. Distribution gaz/particules _____	40
IV.3.2. Distribution gaz/liquide _____	41
IV.4. Transport _____	42
IV.4.1. L'élimination des pesticides de l'atmosphère _____	42
IV.4.2. Dépôts secs _____	43
IV.4.3. Dépôts humides _____	43
IV.5. La dégradation photochimique des pesticides _____	44
IV.5.1. Temps de vie atmosphérique _____	44
IV.5.2. Les produits de dégradation _____	46
IV.5.3. Photolyse _____	46
IV.5.4. Dégradation par les principaux oxydants atmosphériques _____	47

IV.6. Réactivité atmosphérique homogène des pesticides	49
IV.7. Réactivité atmosphérique hétérogène	51
IV.7.1. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH)	52
IV.7.2. Le modèle de Langmuir-Rideal (LR)	54
IV.7.3. Synthèse bibliographique sur la réactivité hétérogène des pesticides vis à vis des radicaux OH et de l'ozone.	55
IV.7.3.a. Préparation des échantillons	55
IV.7.3.b. Dispositif expérimental et analyse	56
IV.8. Conclusion	59
V. Propriétés physico-chimiques de pesticide étudié dans ce travail	60
VI. Références	63
<i>Chapitre II : Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques</i>	71
I. Dégradation électrochimique des pesticides	72
I.1. Les électrodes	72
I.1.1. Electrode de platine	72
I.1.2. Electrode de dioxyde d'étain	73
I.1.3. Electrode de diamant dopé au bore	75
I.2. Montage de dégradation électrochimique des pesticides	77
I.3. Techniques analytiques	78
I.3.1. Analyse du pesticide par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par capture d'électron	79
I.3.1.a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse	79
I.3.1.b. Protocole d'extraction à partir de l'eau	80
I.3.1.c. Conditions chromatographiques	80
I.3.2. Analyse par spectrophotométrie UV	81
II. Détermination des résidus de pesticide dans les fruits de tomate	82
II.1. Standards analytiques, réactifs et solvants	82
II.2. Extraction liquide-liquide	82

III. Dégradation atmosphérique des pesticides	83
III.1. Etudes en phase homogène	83
III.1.1. Etudes spectroscopiques	83
III.1.1.a. Etudes à ICARE Orléans : Monochromateur couplé à une barrette de 1024 diodes.	83
III.1.1.b. Etude à Reims: Monochromateur couplé à un photomultiplicateur (PM).	85
III.2. Etudes cinétiques	86
III.2.1. Les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA)	86
III.2.1.a. La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (7,3 m3)	87
III.2.1.b. La Petite Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (200 L)	94
III.2.1.c. La Chambre de Simulation Atmosphérique de GSMA de Reims (64 L)	97
III.3. Etude Cinétique en Phase Hétérogène du Bupirimate	101
III.3.1. Dispositif expérimental	101
III.3.2. Test de photolyse	102
III.3.3. Oxydation par l'ozone	102
III.3.4. Extraction et dosage du bupirimate résiduel	103
IV. Références	104

Chapitre III : Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole chargé en bupirimate _____ **106**

I. Programme de surveillance des résidus des pesticides sur tomate durant la campagne 2009-2010. Etude cinétique de la dégradation de bupirimate.	107
I.1. Résultats et discussions	107
I.1.1. Validation de la méthode analytique	107
I.1.2. Programme de surveillance des résidus de pesticides sur tomate durant la campagne 2009-2010.	109
II. Etude de la dépollution des reliquats de pulvérisation agricole cas chargé de bupirimate par voie électrochimique.	111
II.1. Effet de la concentration de NaCl	111

II.1.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore. _____	111
II.1.2. Cas de l'électrolyse avec une anode de dioxyde de l'étain _____	114
II.2. Effet de l'intensité de courant _____	116
II.2.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore _____	117
II.2.2. Cas de l'électrolyse avec une anode de dioxyde de l'étain _____	118
II.3. Effet de la température _____	120
II.3.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore. _____	120
II.3.2. Cas de l'électrolyse avec une anode en dioxyde de l'étain _____	122
II.4. Effet de la concentration de bupirimate _____	124
II.4.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore. _____	124
II.4.2. Cas de l'électrolyse avec une anode en SnO ₂ _____	126
II.5. Discussion _____	127
II.6. Conclusion _____	135
Références _____	138
<i>Chapitre IV : Devenir atmosphérique du bupirimate en phase hétérogène _____</i>	<i>140</i>
I. Oxidation hétérogène du bupirimate par l'ozone _____	141
I.1. Conditions expérimentales _____	141
I.2. Résultats _____	142
I.3. Analyse et exploitation des résultats _____	144
I.3.1. Modèle de Langmuir Rideal _____	144
I.3.2. Modèle de Langmuir Hinshelwood _____	146
I.3.3. Langmuir Rideal ou Langmuir Hinshelwood ? _____	147
I.4. Comparaison avec la littérature (Tableau IV.6) _____	147
II. Implication atmosphérique _____	149
III. Conclusion _____	150
IV. Références _____	151
<i>Chapitre V : Devenir atmosphérique des composés hétérocycliques azotes _____</i>	<i>152</i>
I. Etude spectroscopie et cinétique des composés hétérocycliques azotés _____	153
I.1. Etude bibliographique des composés hétérocycliques azotés étudiés _____	153

I.1.1. La pyridine _____	154
I.1.2. Le pyrrole _____	155
I.1.3. La pyrimidine & le 4-Méthylpyrimidine _____	156
I.2. Conclusion _____	157
II. Spectre d'absorption UV-visible _____	157
II.1. Etudes au GSMA-Reims _____	158
II.2. Etude à l'ICARE-Orléans _____	163
II.3. Discussion _____	166
II.3.1 Caractéristiques générales des spectres obtenus: _____	166
II-3-2. Comparaison des résultats au GSMA et au ICARE. _____	168
II.3.3 Sources d'erreurs : _____	168
II.4. Calcul des constantes de photolyse et implication atmosphérique _____	169
III. Etudes cinétiques _____	170
III.1. Principe de détermination des constantes de vitesse de réaction _____	170
III.1.1. Mesures des constantes de vitesse en présence des radicaux OH _____	170
III.1.2. Mesure des constantes cinétiques de vitesse des réactions d'ozonolyse des composés étudiés _____	172
III.2. Oxydation de la pyridine par les radicaux OH et par l'ozone. _____	173
III.2.1. Oxydation de la pyridine par les radicaux OH _____	173
III.2.2. Détermination des constantes cinétiques des réactions d'ozonolyse de la pyridine _____	179
III.2.2.a. Conditions expérimentales _____	179
III.2.2.b. Cas où [Pyridine] ₀ >> ([Ozone] ₀) : _____	180
III.2.2.c. Cas où ([Ozone] ₀ >> [Pyridine] ₀) : _____	182
III.3. Oxydation de la pyrimidine et du pyrrole par les radicaux OH. _____	184
III.3.1. Conditions expérimentales _____	184
III.3.2. Résultats _____	186
III.4. Oxydation de la 4-méthyle pyrimidine avec les radicaux OH. _____	189
III.4.1. Conditions expérimentales _____	189
III.4.2. Résultats _____	191

III.5. Discussion des cinétiques d'oxydation des composés hétérocycliques azotés avec les radicaux OH	195
III.5.1. Comparaison avec les données de la littérature	195
III.5.2. Mécanisme et réactivité comparée	196
III.6. Implications atmosphériques	197
III.7. Conclusion	198
IV. Références	200
Conclusion et perspective	201

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma de principe d'une électro-oxydation a) électroxydation directe, b) électroxydation indirecte avec processus d'électro génération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électro génération irréversible de l'intermédiaire réactionnel.....	27
Figure I.2 : les principaux phénomènes pouvant intervenir dans le comportement D'un produit phytosanitaire après application.....	37
Figure I.3 : Structure chimique du bupirimate.....	62

Chapitre II

Figure II.1. Diagramme de potentiel-pH à 25°C du Platine (Pourbaix, 1974)	74
Figure II.2 Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	75
Figure II.3 Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO ₂ en milieu aqueux (Deltombe et al., 1963).....	75
Figure II.4 Image en Microscopie Electronique à Balayage d'un échantillon de diamant dopé au Bore.....	77
Figure II.5 Montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse du bupirimate.....	78
Figure II.6 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV (ICARE Orléans).....	85
Figure II.7 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV-Vis (GSMA-Reims).....	86
Figure II.8 Schéma de la Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans avec les techniques analytiques disponibles.....	88
Figure II.9 La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'ICARE d'Orléans.....	89
Figure II.10 Dispositif d'introduction des réactifs dans la grande chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE.....	90
Figure II.11 Vue schématique de l'instrument PTR-TOF-MS.....	93
Figure II. 12: Exemple de la séparation des isotopes par le PTR-TOF-MS (Lindinger et al. 1998).....	94
Figure II.13 La petite Chambre de Simulation Atmosphérique de ICARE d'Orléans.....	95
Figure II.14 Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique d'Orléans (200 L).....	95
Figure II.15 Dispositif d'introduction des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique (200L) d'Orléans.....	96
Figure II.16 La Chambre de Simulation Atmosphérique de GSMA de Reims... ..	99
Figure II.17 La chambre de simulation atmosphérique, schéma général (GSMA, Reims)	100
Figure II.18 Schéma de génération des radicaux hydroxyles.....	101
Figure II.19 Schéma du réacteur.....	102
Figure II.20 : Courbe d'étalonnage du bupirimate.....	103

Chapitre III

Figure III.1: Fréquence de substances actives détectées sur tomate durant la campagne 2009/2010.....	110
Figure III.2: Effet des ions chlorures sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230mg/L avec I (mA) = 60 et T (°C) = 25.....	112
Figure III.3: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'oxydation de bupirimate 230 mg/l à 60 mA, 25 °C et 2% NaCl.....	113
Figure III.4 : Effet de la concentration de NaCl de la variation de pH en fonction du temps d'électrolyse de bupirimate 230mg/l avec le courant imposé 60 mA et à 25°C.....	114
Figure III.5: Effet des ions chlorures sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction de temps du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec I (mA) = 60 et T (°C) 25.....	115
Figure III.6 : Cinétique de premier ordre de l'oxydation de bupirimate 230 mg/L à 60 mA, 25 °C et 2% NaCl	116
Figure III.7: Effet de courant imposé sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec 2% de NaCl et T (°C) = 25.....	117
Figure III.8 : Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à 230 mg/L à différent courant sous 2% NaCl, T = 25°C, pH=6,2.....	118
Figure III.9: Effet de courant imposé sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec 2% de NaCl, T (°C) =25...	119
Figure III.10: Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à 230 mg/L à différent courant sous 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.....	119
Figure III.11 : Evolution du taux d'abattement de la DCO au cours de l'électrolyse de bupirimate 230mg/l à différentes températures. Electrolyte : 2% de NaCl, courant imposé : 60 mA.....	121
Figure III.12: Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate 230 mg/l à 60mA , NaCl 2% à différentes températures.....	121
Figure III.13: Evolution du taux d'abattement de la DCO au cours de l'électrolyse de bupirimate 230mg/l à différentes températures. Electrolyte : 2% de NaCl, courant imposé : 60 mA.....	122
Figure III.14 : Cinétique de premier ordre de bupirimate à différentes températures, Anode : SnO ₂ (1cm ²), 60 mA, 2% NaCl, [Bupirimate] ₀ =230 mg/L, pH=6.2.....	123
Figure III.15 : Variation de la constante cinétique de premier ordre de bupirimate à 230 mg/L en fonction de la température. 60 mA, 2% NaCl, pH=6.2.....	123
Figure III.16 : Influence de la concentration de bupirimate sur la minéralisation à courant imposé (60 mA), Anode : DDB (1cm ²) , Température : 25°C, Electrolyte : 2% NaCl.....	125
Figure .17: Cinétique de premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes concentrations. Anode : DDB (1cm ²), Courant imposé : 60 mA, température : 25°C, électrolyte : 2% NaCl.....	125
Figure III.18 : Influence de la concentration de bupirimate sur la minéralisation à courant imposé : 60 mA, Anode : SnO ₂ (1cm ²), température : 25°C, électrolyte : 2% NaCl.....	126
Figure III.19 : Cinétique de premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes.....	127
Figure III.20 : Disparition de bupirimate par les deux matériaux d'anode. I : 60 mA, 2% NaCl, [Bupirimate] ₀ =230 mg/L, T = 25 °C, pH=6.2.....	128
Figure III.21 : Cinétique de pseudo premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes Anodes : BDD (1cm ²), SnO ₂ (1cm ²), courant imposé : 60 mA, température :	

25°C, pH=6.2, électrolyte : 2% NaCl.....	129
Figure III.22 : Évolution des bandes d'absorbance au cours de la dégradation du bupirimate à 230 mg/L en fonction du temps d'électrolyse à courant imposé : 60 mA, T = 25 °C, pH=6.2, électrolyte : 2% NaCl.....	130
Figure III.23 : Evolution de DCO en fonction de temps d'électrolyse du Bupirimate 230mg/L avec 2% de NaCl. Courant imposé : 60 mA, température : 25 °C.....	131
Figures III.24 : Variation de l'abattement de DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L sous différent courant imposé à 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.....	132
Figures III.25 : Variation de l'abattement de DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L sous différent courant imposé à 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6.....	133
Figure III.26 : Rendement en courant lors des électrolyses de bupirimate à 230 mg/L avec un courant imposé de 60 mA, 2% NaCl, T = 25°C, pH=6,2.....	134

Chapitre IV

FigureIV.1 structure chimique de bupirimate.....	141
Figure IV.2 : Evolution de la quantité de bupirimate résiduelle à différentes Concentrationsd'ozone.....	143
Figure IV.3 : Tracé de la constante observée en fonction de la concentration en ozone et modèle de Langmuir Rideal (trait plein) et régression linéaire non forcée par l'origine (pointillés)	145
Figure IV.4 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir Hinshelwoo.....	146
Figure IV.5 Représentation de la constante de vitesse apparente observée de réaction entre le bupirimate solide et l'ozone et exploitation selon les modèles de Langmuir Rideal LR et Langmuir Hinshelwood LH.....	147

Chapitre V

Figure V.1 . Structure moléculaire des Composés hétérocycliques azotés étudiés au cours de ce travail.....	153
Figure V.2 : Figure V.2 : Densité optique de la pyridine (a), de la pyrimidine (b), du 4-méthypyrimidine (c) mesurées au GSMA-Reims en fonction de la pression en composé dans la cellule.	160
Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-visible de la pyrimidine (a), du 4-méthypyrimidine (b), et de la pyridine (c).....	163
Figure V.4 : Spectres d'absorption UV-visible de la pyridazine (a), de la pyrimidine du pyrrole (c).....	164
Figure V.5 : Densité optique de la pyrimidine (a) et de pyridazine (b) la mesurées à ICARE Orléans en fonction de la pression en composé dans la cellule.....	165
Figure V.6 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible de la pyrimidine, du 4-méthyle pyrimidine, du pyrrole, de la pyridine et de la pyridazine.....	167
Figure V.7 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible de la pyrimidine à ICARE et au GSMA.....	168
Figure V.8 Profil de l'évolution de la concentration de la pyridine en fonction du temps au cours de l'expérience de calibration.....	174

Figure V.9 : Courbe d'étalonnage de la pyridine.....	175
Figure V.10 : Profil de l'évolution de la concentration de l'acétone en fonction de temps au cours de l'expérience de calibration.....	175
Figure V.11 : Courbe d'étalonnage de l'acétone.....	176
Figure V.12 : Réaction pyridine + OH : profils de l'évolution de la concentration de la pyridine et de l'acétone en fonction du temps.....	177
Figure V.13 : Tests de photolyse de la pyridine et de l'acétone pendant l'allumage des lampes à 254 nm.....	178
Figure V.14 : Réaction de la pyridine avec OH.....	179
Figure V.15 : Evolution de SF ₆ au cours de la réaction entre la pyridine et l'ozone.....	180
Figure V.16 : Profils temporels de la concentration en ozone au cours d'une expérience de cinétique de réaction entre l'ozone et la pyridine dans des conditions de pseudo-premier ordre relatif à la pyridine.....	181
Figure V.17 : Profils temporels de la concentration de la pyridine au cours d'une expérience de cinétique de réaction d'ozonolyse.....	182
Figure V.18: Exemple de cinétique du premier ordre relatif à l'ozone pour la réaction O ₃ + pyridine.....	183
Figure V.19 : Réaction O ₃ + Pyridine : exemple de profil du signal de la pyridine mesuré par la PTR-TOF-MS avant et après introduction de 70 ppb de pyridine (le temps initial correspond à la fin d'introduction de l'ozone (4330 ppb)).....	184
Figure V.20: Cinétique O ₃ + Pyridine : exemple de décroissances du premier ordre de la concentration de la pyridine en absence ou en présence d'ozone.....	185
Figure V.21 : Exemple de test de photolyse de la pyrimidine et des références utilisées.	186
Figure V.22 : Test de photolyse du pyrrole et de sa référence, l'isoprène pendant l'allumage des lampes.....	187
Figure V.23 : Cinétique de la pyrimidine et du pyrrole par rapport aux composés de référence utilisés pendant la réaction avec les radicaux OH (R ² > 0,993).....	188
Figure V.24 : Cinétique du Pyrrole par rapport au propène et à l'isoprène en présence des radicaux OH.....	189
Figure V.25 : Cinétique du Pyrimidine par rapport au Méthyle formate et à l'éthyle formates en présence de radicaux OH.....	190
Figure V.26 : Spectre Infra-rouge de 4MP seul et l'éthyle formate seul.....	191
Figure V.27 : Cinétique de pseudo-premier ordre de la réaction du 4-méthyle pyrimidine avec les radicaux OH à différentes température.....	193
Figure V.28 : Représentation d'Arrhenius des constantes de vitesse pour la réaction de 4-méthyle pyrimidine avec OH.....	195

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des principaux procédés de traitement des effluents industriels.....	24
Tableau I-2 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Couples redox dans la région de la décharge de l'eau).....	25

Tableau I.3 : Constantes cinétiques des réactions d'oxydation de certains pesticides par l'ozone ou par les radicaux OH en phase gazeuse (données de la littérature).....	51
Tableau I.4 : Constantes cinétiques de l'oxydation hétérogène des pesticides par l'ozone et les radicaux OH disponibles dans la littérature.....	59
Tableau I-5 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du bupirimate.....	61

Chapitre III

Tableau III-1 : Paramètres de performance de la méthode analytique utilisée.....	108
Tableau III-2: Limites Maximales des résidus des pesticides dans les fruits de tomates et fourchette de détection.....	118
Tableau III-3 : Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) pour l'oxydation du bupirimate déterminées par les anodes de DDB et SnO ₂	130
Tableau III-4 : Comparaison des résultats obtenus pour les deux anodes.....	132

Chapitre IV

Tableau IV.1: Conditions expérimentales de la réaction d'ozonolyse de bupirimate.....	142
Tableau IV.2: Constantes apparentes de réaction entre le bupirimate solide et l'ozone gazeux.....	144
Tableau IV.3 : Constantes cinétiques de l'oxydation hétérogène des pesticides par l'ozone disponibles dans la littérature.....	149
Tableau IV.4. Paramètres cinétiques de l'ozonolyse du bupirimate et temps de vie ...	150

Chapitre V

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques des composés étudiés	154
Tableau V.2: Conditions expérimentales des études spectroscopiques	158
Tableau V.3: Constantes de photodissociation J_p (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithale ..	170
Tableau V-4 Bandes d'absorption infra-rouge utilisées pour le suivi de la concentration des composés.....	190
Tableau V-5 les valeurs moyennes des constantes de vitesse obtenues à différents température pour le 4MP, et le composé de référence.....	194
Tableau V-6 Réactions composés hétérocycliques azotés + O _x : résumé des constantes de vitesse obtenues dans ce travail et comparaison avec la littérature.....	196
Tableau V-7 Durées de vie des composés étudiés vis à vis des différents oxydants en phase gazeuse et en considérant que : [OH] = 1 x 10 ⁶ molécules cm ⁻³ , et [O ₃] = 7x 10 ¹¹ molécule cm ⁻³	199

Liste des abréviations

C	Concentration
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
DT ₅₀	Durée de demi-vie
DL ₅₀	Dose létale
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
ECI	Efficacité du courant instantané
V	Volume
t	temps
M	molarité
mg	milligramme
UV	spectrophotométrie
4MP	4-méthyle pyrimidine
ppm	partie par million
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplé avec la Masse
COV	Composé organique volatiles
CSA	Chambre de Simulation Atmosphérique
BVRE	Bassins versants de recherche et d'expérimentation
CEE	directive sur l'eau potable
DGCCRF	Direction générale de concurrence et de la consommation des répressions de France
UE	Union européen
BPA	Bonnes Pratiques Agricoles
FAO	
DJA	dose journalière admissible
IARC	International Agency for Research on Cancer,
ORSB	Observatoire Régional de Santé de Bretagne,
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement,
AMIPHY	l'Association Marocaine des Négociants Importateurs et Formulateurs de Produits Phytosanitaires
LMR	
COVS	Composés Organiques Semi Volatils
ECI	Efficacité du courant instantané
CCD	Charge Coupled Device
$\sigma(\lambda)$	Sections efficaces d'absorption
PPb	partie par bilions
PTR-TOF-MS	Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry

DTGS
IRTF
MCT
PM

Deuterated Tri-glycine Sulfate
Infrarouge à Transformée de Fourier.
Mercure Cadmium Tellure
Photomultiplicateur

Introduction Générale

Les composés organiques présents dans les différentes sphères de l'environnement ont des origines très variées. Le devenir environnemental de ces composés ainsi que leur impact sur les différents écosystèmes sont très dépendants de leurs interactions avec le milieu environnant. Parmi les contaminants organiques, impliqués dans les phénomènes de pollution chimique sont les pesticides ou les composés phytosanitaires. Ces derniers sont introduits de l'environnement par l'activité anthropique, principalement en agriculture, pour améliorer les rendements de la production des cultures.

Une réglementation de plus en plus stricte, relative à l'utilisation des pesticides, s'est progressivement mise en place au cours de ces dernières années. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés sur la diminution des rejets des polluants organiques d'origine agricole avec la mise en place de nouvelles technologies propres et la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux contaminées avant leur rejet dans le milieu naturel. Tous les pays du monde étant concernés par la sauvegarde des ressources naturelles en eau douce, et en atmosphère, la protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur.

La dépollution d'eaux usées d'origine agricole peut être réalisée par différents procédés, incluant des traitements physico-chimiques et biologiques, qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie. Dans ce contexte plusieurs progrès récents dans le traitement par oxydation des pesticides contenus dans des effluents aqueux ont été réalisés. Ces méthodes de traitement reposent sur la formation d'une espèce chimique oxydante très réactive qui va transformer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biodégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ces procédés sont appelés les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ils reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles HO^\cdot qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Durant ces dernières années, on a pu constater un grand développement des méthodes électrochimiques, telles que l'oxydation anodique et l'électrooxydation, pour la destruction des polluants organiques toxiques et bio-réfractaires. Cependant l'oxydation anodique requiert généralement de fort voltage ou des électrodes en matériaux spéciaux, tels que Pt/Ti, PbO_2 dopé en SnO_2 , et le diamant dopé au bore. Cette problématique concernera le premier volet de notre étude.

Introduction Générale

Concernant la pollution atmosphérique, le nombre d'études du devenir atmosphérique des pesticides est limité par rapport au nombre d'études sur leur présence dans les eaux, les sols et dans les denrées alimentaires. Pourtant, la présence des produits phytosanitaires dans l'atmosphère, émis par les activités agricoles, peut présenter un risque direct sur l'environnement et/ou indirect si les produits formés par leur dégradation qui sont plus toxiques et plus persistants que le composé d'origine. Il est donc très important de déterminer le devenir atmosphérique de tous les composés épandus sur les cultures agricoles. En effet, les pesticides peuvent entrer dans l'atmosphère par plusieurs processus et peuvent ensuite être transférés dans les différentes phases de l'atmosphère sur des distances très éloignées de leur site d'application. Dans ce contexte, nous avons choisi de mener une étude visant à améliorer la compréhension de la réactivité atmosphérique du bupirimate et des composés hétérocycliques azotés qui sont à la base des pesticides hétérocycliques tels que la pyridine, la pyrimidine, la 4-méthyle pyrimidine, et le pyrrole.

Le premier objectif de cette thèse est donc d'étudier la faisabilité d'une méthode électrochimique directe de traitement des eaux usées chargées en pesticides (dont le bupirimate). La dépollution de ces eaux doit permettre de réduire les risques de pollution des champs par les effluents issus du rinçage du matériel agricole et montrer l'intérêt d'assister la réaction électrochimique pour améliorer son efficacité de traitement.

Le deuxième s'inscrit dans le cadre de la détermination de devenir atmosphérique d'un pesticide, le bupirimate, et celui des composés hétérocycliques aromatiques azotés, à savoir la pyridine, le pyrrole, la pyridazine, la pyrimidine et la 4-méthyle pyrimidine.

L'ensemble des expériences a été mené au sein de quatre laboratoires. L'étude électrochimique a été réalisée au LMPEE (Laboratoire de mécanique de procédé d'Énergie et d'Environnement) à l'ENSA d'Agadir et au LME (Laboratoire de Matériau et environnement) à la faculté des sciences d'Agadir. Le travail réalisé sur le devenir atmosphérique des pesticides et les composés hétérocycliques azotés a été réalisé au sein du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de Reims, dans l'équipe de Réactivité des Processus Atmosphérique (RPA) et au laboratoire de l'Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE) CNRS d'Orléans, dans l'équipe de Réactivité Atmosphérique (ERA).

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre l'École Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir de l'Université Ibn Zohr et l'Université de Reims Champagne Ardenne. Cette étude est financée par le projet volubilis N° MA//10/226.

Introduction Générale

Le présent mémoire de thèse comprend **cinque** chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la dégradation des pesticides en milieu aqueux, dans les denrées alimentaires et dans l'atmosphère. Dans le deuxième chapitre, « Techniques expérimentales et Méthode Analytique », nous détaillons les différents dispositifs expérimentaux utilisés : la méthode électrochimique pour la dégradation des pesticides en phase aqueuse par deux électrodes à savoir le diamant dopé au bore (BDD) et le SnO₂, les différents dispositifs de spectrométrie d'absorption UV/visible permettant la détermination des spectres d'absorption UV/VIS et les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA), d'ICARE à Orléans et du GSMA à Reims, utilisées dans les études cinétiques. Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats et discussions concernant l'étude de dégradation et minéralisation du bupirimate en solution aqueuse par le procédé électrochimique à l'aide d'une électrode de diamant dopée au bore et d'une électrode SnO₂.

Le chapitre quatre décrit l'ozonolyse, en phase hétérogène du bupirimate. Enfin, le dernier chapitre est réservé à l'étude cinétique de la dégradation des quatre composés hétérocycliques azotés sous l'effet des oxydants atmosphériques (O₃, OH). Ainsi qu'à la détermination de leur spectre d'absorption UV. Nous terminerons ce mémoire par une conclusion synthétique des principaux résultats.

**Chapitre I : Revue
bibliographique sur la
dégradation des
pesticides**

I. Généralités sur les pesticides

I.1. Introduction

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines et la qualité de l'air. En effet, la pollution environnementale causée par les pesticides 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.

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens (Meyer et al, 2003 ; Viel et al, 1998).

La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. Or, même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, 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. De nombreux produits phytosanitaires ont été interdits ces dernières années en raison de leurs persistances dans tous les compartiments environnementaux. Ces composés sont remplacés par des nouvelles molécules chimiques moins toxiques, mais peu de données sont disponibles sur leurs effets et leurs devenir dans l'eau, le sol, et l'atmosphère. Plusieurs études ont mis en évidence que la pollution par les pesticides touche tous les écosystèmes. Certaines études ont montré qu'il était important de connaître le devenir de certains pesticides et des produits formés au cours de leur dégradation. De plus, les pesticides consistent généralement en une formulation de plusieurs produits et il est donc très important de déterminer la toxicité et le devenir de tous les composés épandus sur les surfaces agricoles, et non uniquement ceux de la substance active qui ne représente qu'une faible quantité de produits épandus.

I.2. Définition

Les pesticides sont définis comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. Les pesticides sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

dont un petit nombre est extrait ou dérivé des plantes. Ils sont composés en général de deux types de substances :

- Une ou plusieurs matières actives qui confèrent au produit l'effet désiré.
- Un ou plusieurs additifs qui renforcent l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation.

I.3. Classification

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une grande variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activité qui rendent leur classification relativement complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose. Les produits phytosanitaires regroupent plus de 900 matières actives qui rentrent dans plus de 8800 spécialités commerciales selon l'union des industries de la protection des plantes (**IUPP, 2012**). De plus, les variétés et les quantités utilisées diffèrent en fonction du pays où ils sont utilisés. Néanmoins, les systèmes de classification sont universels.

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles chimiques qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides.

- **Les herbicides** représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes :

- Les perturbateurs de la régulation d'une hormone 'l'auxine' principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules,
- Les perturbateurs de la photosynthèse,
- Les inhibiteurs de la division cellulaire,
- Les inhibiteurs de la synthèse de cellulose,
- Les inhibiteurs de la synthèse des acides aminés.

- **Les fongicides** permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons. Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes :

- Les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- Les perturbateurs du métabolisme des glucides,

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

○ Les inhibiteurs respiratoires,

- **Les insecticides** sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction avec des effets neurotoxiques ou régulateurs de croissance.

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique des substances actives majoritaires qui composent les produits phytosanitaires. Les principaux groupes chimiques sont :

- **Les Organochlorés** sont des molécules préparées par chloration d'hydrocarbures aromatiques. Historiquement, le DDT a été le premier pesticide de synthèse mis massivement sur le marché à partir de 1945. Il a été largement utilisé dans la zone intertropicale comme insecticide tant pour l'agriculture que pour lutter contre le paludisme. Cette molécule ainsi que ses successeurs (Lindane, Dieldrine, Chlordane, Chlordecone, Perchlordecone...) est caractérisée par une forte rémanence temporelle et une faible spécificité. Ces propriétés, considérées comme des atouts au début de leur utilisation, se sont révélées être dévastatrices à long terme pour l'environnement. Les organochlorés présentent souvent une toxicité aiguë pour de nombreux animaux et végétaux autres que les insectes ciblés comme pour le phytoplancton. Leur demi-vie, de l'ordre de 10 ans ou plus, a eu pour conséquence de les voir se stocker durablement dans une grande partie de la biomasse de la planète. À des doses non-létales, les organochlorés, perturbent le système nerveux, l'appareil hépatique, la régulation hormonale et la reproduction de nombreux animaux, y compris l'homme. À long terme, la plupart de ces molécules se sont révélées être mutagènes, tératogènes et cancérigènes. D'autres organochlorés qui sont à usage industriel, contaminent l'environnement en tant que déchet ou de façon accidentelle (chlorure de vinyle, polychlobiphényles {PCB}, dioxines) (Tron, 2001; Manuel of pesticide, 2007).

- **Les organophosphorés** sont des esters obtenus en faisant réagir divers alcools avec l'acide orthophosphorique ou l'acide thiophosphorique. Ils ont remplacé les organochlorés car ils présentent une plus faible rémanence (de l'ordre de 48 heures dans l'eau) et une meilleure sélectivité vis-à-vis des insectes. Peu solubles dans l'eau, ils ne sont pas stockés dans les organismes car ils sont facilement biodégradables. Ils agissent par inhibition de l'acétylcholinestérase, de façon irréversible, au niveau des terminaisons nerveuses (Tron, 2001).

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- **Les Carbamates**, des esters de l'acide N-méthylcarbamique, sont utilisés comme insecticides, nématicides et herbicides. Leur précurseur de synthèse est l'isocyanate de méthyle. Extrêmement toxique, il a été utilisé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale. Son rejet accidentel dans l'atmosphère a été la cause de l'accident de Bhopal en Inde (3000 morts).

Les carbamates sont également des anticholinésergiques dont l'action est réversible contrairement à celle des organophosphorés. Leur demi-vie s'étend de quelques jours à plusieurs mois, voire plusieurs années dans les eaux souterraines (**Manuel of pesticide, 2007**). Ces pesticides sont solubles dans l'eau, leur toxicité est variable d'une molécule à l'autre. Par exemple, le carbamyl est peu toxique pour les homéothermes (**Tron, 2001**).

- **Les Pyréthrinoïdes de synthèse** sont dérivés de la molécule pyréthrine présente dans la fleur de pyrèthre dont l'activité insecticide était connue depuis l'époque des Perses. Les molécules de synthèse telles que le perméthrine, le cyperméthrine, le deltaméthrine sont des inhibiteurs d'estérase, ainsi que du canal sodium au niveau des membranes des neurones chez les insectes. Ces pesticides sont très puissants. Par exemple la dose active de la deltaméthrine en traitement agricole n'est que de 5 à 15 g.ha⁻¹ (**Manuel of pesticide, 2007**). Ils sont biodégradables et photoxydables. Leur rémanence est de l'ordre du mois et ils sont peu toxiques pour les homéothermes. Peu solubles dans l'eau, leur toxicité élevée pour les poïkilothermes les rend néanmoins dangereux pour les organismes aquatiques. Leur dose létale (DL₅₀) est de 0,1 ppb pour les poissons. Ils sont considérés, vis-à-vis des poissons, comme les plus toxiques de l'ensemble des pesticides. Pourtant, pyréthrinoïdes sont de plus en plus utilisés en agriculture.

- **Les Dérivés de l'urée** sont des molécules en général à usage herbicide comme le diuron, le monuron et linuron. Les deux premières se sont révélées être mutagènes et tératogènes (**Tron, 2001**). Elles agissent par perturbation de la photosynthèse. La rémanence de ces molécules est moyenne, leur demi-vie étant est de un à trois mois. Ils sont très solubles dans l'eau, extrêmement toxiques pour les plantes aquatiques, les algues et les phanérogames marines. Leur DL₅₀ est 0,1 ppb pour le phytoplancton.

- **Les Triazines** sont des molécules possédant un noyau hexagonal insaturé constitué par trois atomes de carbone et trois d'azote. Ce sont également des molécules à effet herbicide telles

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

que l'atrazine, le simazine, le prometryne et le terbutryne. Ces produits sont théoriquement peu toxiques pour les animaux homéothermes. Néanmoins, l'atrazine peut se dégrader en nitrosamine, puissant cancérigène. Pour ce qui concerne les flores et les faunes aquatiques, des effets toxiques ont été constatés à partir de concentrations de 10 à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ d'atrazine dans l'eau. La demi-vie de ces molécules peut atteindre un an dans les sols et plus de trente ans dans les eaux douces (**Manuel of pesticide, 2007**). Ce dernier facteur devrait remettre en cause l'opportunité de l'emploi des triazines (**Office of prevention, pesticides and toxic substances, 2006**).

- **Les Dicarboximides** tels que le vinchlozoline, l'iprodione et le procymidone sont des fongicides dirigés contre des champignons parasites des arbres fruitiers de la vigne et des plantes maraîchères (Oïdium, Fusarium, Botrytis...). Ces substances ont été mises sur le marché à la fin des années 1970. Leur toxicité aiguë pour les mammifères est peu élevée. Toutefois, elles sont soupçonnées de produire des atteintes irréversibles à la fertilité et des effets tératogènes chez l'homme, ainsi que d'être cancérigènes. Leur demi-vie dans la nature est de quelques semaines à trois ans selon les conditions du milieu (**Manuel of pesticide, 2007**). Ils sont signalés comme étant modérément toxiques pour les oiseaux, les poissons et les invertébrés aquatiques. En fait, les données environnementales semblent manquer pour cette catégorie de molécules (**Tron, 2001**).

- **Les Diazines** sont des molécules organiques caractérisées par la présence d'un noyau cyclique hexagonal insaturé contenant quatre atomes de carbone et deux azotes (Bromacil, Bentazone, Lenacil, Terbacil, **Bupirimate**...). Ils ont des actions herbicides et fongiques. Ils ont des propriétés voisines de celles des triazines. Leur demi-vie dans la nature est de l'ordre de 5 à 6 mois (**Manuel of pesticide, 2007**). Ils sont solubles dans l'eau et très toxiques pour les plantes aquatiques, mais peu pour les poissons. Leur toxicité n'est pas connue pour les invertébrés aquatiques (**Office of prevention, pesticides and toxic substances, 2006**).

Compte tenu de la variété des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Pour certains pesticides, la classification est difficile du fait qu'ils peuvent être utilisés contre deux, voire plusieurs groupes de parasites et qu'ils contiennent plusieurs substances actives.

I.4. Formulation des pesticides

Le pesticide est composé d'un ensemble de molécules comprenant :

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- Une ou plusieurs substances actives à laquelle sont dues, en tout ou en partie, l'effet toxique.
- Un diluant qui est une matière solide ou un liquide incorporé à une préparation et destiné à en abaisser la concentration en matière active. Ce sont le plus souvent des huiles végétales dans le cas des liquides, de l'argile ou du talc dans le cas des solides. Dans ce dernier cas le diluant est dénommé charge.
- Des adjuvants qui sont des substances dépourvues d'activité biologique, mais susceptibles de modifier les qualités du pesticide et d'en faciliter son utilisation.

Il existe de part le monde près de 100000 spécialités commerciales autorisées à la vente, composées de 900 matières actives différentes avec 15 à 20 nouvelles matières actives se rajoutant par an (**Office of prevention, pesticides and toxic substances, 2006**).

Les propriétés de pesticide découlent pour l'essentiel de la structure de sa matière active. Celle-ci présente 3 parties :

- une structure active, qui assure le pouvoir pesticide.
- des fonctions chimiques assurant la plus ou moins grande solubilité dans l'eau.
- une partie support conditionnant la solubilité dans l'huile.

Cette notion de solubilité est importante car c'est l'affinité d'un pesticide pour l'eau ou les corps gras qui vont conditionner sa pénétration dans l'organisme ciblé. La formulation d'un pesticide doit répondre à trois objectifs essentiels :

- Assurer une efficacité optimale de la matière active : Qui doit accéder dans les meilleures conditions à sa cible biochimique, c'est-à-dire y parvenir le plus rapidement possible avec le minimum de pertes. On limite ainsi sa dispersion dans l'environnement (coût écologique) et le dosage à l'hectare nécessaire (coût économique). La formulation peut également améliorer l'efficacité biologique de la molécule active par des effets de synergie, des additifs qui retardent sa dégradation, prolongeant ainsi sa durée d'action. Inversement, d'autres additifs peuvent accélérer son élimination par les plantes à protéger ou dans le sol.
- Limiter les risques d'intoxication pour les manipulateurs: Cela se traduit par la recherche d'une toxicité minimale par contact et inhalation, en prévenant les ingestions accidentelles par l'adjonction de colorant, ou de répulsif.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- Rentabiliser la matière active : l'adjuvant employé par l'utilisateur est généralement peu coûteux et facilement disponible. Divers additifs améliorent la conservation au stockage et/ou évitent la dégradation du matériel d'épandage.

I.5. Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement

Le durcissement récent de la réglementation des pesticides au niveau européen et Français n'est pas anodin. En effet, plusieurs études ont démontré la toxicité et l'écotoxicité de certaines des substances actives utilisées dans les préparations commerciales. Cette section a pour but de présenter succinctement ces différents effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement en général.

I.5.1. Effets sur la santé

L'usage des pesticides a permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que la connaissance des effets à court terme (toxicité aiguë) soit en progression, les risques à long terme (toxicité chronique) restent difficiles à apprécier. L'essentiel des travaux sur le sujet concerne les populations professionnellement exposées tels que les agriculteurs. Seules des études approfondies concernant généralement des enfants ont été réalisées sur l'exposition domestique (**Manuel of pesticide, 2007**). Par ailleurs, les experts spécifient d'emblée que les résultats des études réalisées auprès des populations à exposition professionnelle ne pourraient être extrapolés à la population générale du fait de l'importance et de la périodicité de ces expositions.

I.5.1.a. Exposition

L'exposition aux pesticides se caractérise par une multiplicité des voies d'exposition. En effet ces substances peuvent pénétrer dans l'organisme par contact cutané, par ingestion et par inhalation. Les études sur le risque sanitaire associé à l'exposition des populations humaines aux pesticides via l'atmosphère sont peu nombreuses. Les concentrations en pesticide dans l'air sont le plus souvent de l'ordre du ng.m^{-3} , très inférieures aux concentrations exerçant une toxicité aiguë sur les vertébrés (**Unsworth et al., 1999**). Il existe cependant des données sur la toxicité aiguë des substances actives par inhalation obtenues sur

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

des rongeurs lors des tests de laboratoire (Aubertot et al., 2005). Mais, les effets chroniques à long terme ne sont pas documentés.

1.5.1.b. Toxicité aiguë

La toxicité aiguë est induite par une exposition ponctuelle à une dose importante de pesticide susceptible d'entraîner des effets immédiats ou rapprochés tels que la manipulation des produits non dilués (ORSB, 2001). La toxicité aiguë des substances chimiques est évaluée à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire. La notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL₅₀) correspondant à la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités. Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observations rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison (ORSB, 2001). L'exposition professionnelle se fait essentiellement par voie cutanée et respiratoire tandis que la voie orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides. D'après le réseau de toxivigilance agricole, les produits les plus souvent incriminés sont par ordre décroissant les insecticides, les fongicides et les herbicides. Les troubles observés concernent les muqueuses et la peau dans 40% des cas. Enfin, les intoxications massives entraînant l'hospitalisation ou les décès qui peuvent être facilement repérées alors que les manifestations biochimiques sont plus difficilement identifiables.

1.5.1.c. Toxicité chronique

La toxicité chronique est induite par une exposition prolongée à de petites quantités des substances incriminées et à leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de concentration toxique (ORSB, 2001). L'étude de la toxicité chronique est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer. Bien souvent, le décalage entre l'exposition et la découverte d'une anomalie rend délicat l'établissement de la causalité. Cette toxicité est évaluée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire. L'ensemble des tests réalisés permettent de fixer la dose journalière admissible (DJA). Les maladies potentiellement liées aux expositions à long terme aux pesticides sont essentiellement étudiées dans les populations professionnellement exposées.

1.5.1.d. Propriétés cancérogènes des pesticides

Plusieurs pesticides ont été identifiés comme cancérigènes reconnus ou probables pour l'homme par différents organismes internationaux d'après des études épidémiologiques ou expérimentales (**IARC, 2003**). Pour la population professionnellement exposée, il semblerait que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers soient augmentées (**Stoppelli et al., 2005**). Il s'agirait en général de cancers peu fréquents tels que les cancers des lèvres, des ovaires, du cerveau et de la peau. Plusieurs pathologies sont suspectées chez l'enfant dont les leucémies et les tumeurs cérébrales. Celles-ci semblent associées à l'exposition de la mère au moment de la grossesse (**ORSB, 2001**). En revanche, concernant la population générale, les données demeurent controversées chez l'adulte à l'exception des lymphomes. En résumé, les connaissances demeurent insuffisantes et les études doivent être approfondies notamment sur la détermination des expositions aux pesticides et sur les mécanismes biologiques d'action des substances. Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de certains cancers, notamment en milieu agricole (**Kelley et Duggan, 2003**).

1.5.1.e. Troubles de la reproduction et du développement

Actuellement, il est envisagé qu'une exposition à des pesticides possédant la propriété de perturbateur endocrinien puisse être à l'origine d'effets adverses tels que des atteintes de la fonction reproductrice chez l'homme. Ainsi, le nématicide et le dibromochloropropane employés au cours des années 1970 dans de nombreux pays des zones tropicales et subtropicales ont donné lieu à des dizaines de milliers de cas de stérilité masculine (**Petrelli et Mantovani, 2002**). L'étude menée par **Clementi et al. (2008)** semble montrer que vivre en milieu rural, où de grandes quantités de pesticides sont appliquées, augmente le risque d'infertilité. D'autres molécules telles que le chlordécone, le carbaryl et le 2,4-D provoquent également des effets préjudiciables sur la fertilité masculine. L'association entre pesticides et malformations congénitales est envisagée par de nombreuses études qui mettent également en avant certaines répercussions sur le fœtus (**Schreinemachers, 2003**).

1.5.1.f. Troubles neurologiques

La plupart des insecticides à savoir les organochlorés, les organophosphorés, les pyréthroïdes et les carbamates, ont également des effets neurotoxiques avérés sur certains mammifères (**Costa et al., 2008**). Concernant les effets chroniques sur les êtres humains, les

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

connaissances restent lacunaires contrairement aux effets aigus. Cependant, certains herbicides seraient responsables de troubles neuropsychologiques tel que la dépression et le suicide. On suppose également certains pesticides d'être à l'origine de troubles neurodégénératifs tels que la maladie de Parkinson (**Hatcher et al, 2008**). Il existe plusieurs difficultés dans l'étude des effets des pesticides sur la santé. La première concerne le nombre de produits à considérer avec plus de 500 substances appartenant à diverses familles chimiques qui conduisent à des effets toxicologiques différents. Il faut noter que les adjuvants peuvent également être à l'origine d'effets sur la santé. Il existe peu d'informations sur l'interaction de plusieurs composés entre eux et l'on ne connaît pas encore aujourd'hui quels peuvent être les effets de tels «cocktails». La seconde difficulté est liée au caractère multifactoriel des pathologies évoquées comme les cancers. Une difficulté supplémentaire résulte de la multiplicité des voies d'exposition et des faibles niveaux de contamination observés qui rendent difficile la quantification de l'exposition de la population. Toutes les recherches bibliographiques conduisent au constat que l'évaluation des expositions est aujourd'hui une source d'erreur ou de confusion dans la majorité des études portant sur les effets des pesticides sur la santé (**ORP, 2008**).

1.5.2. Effets sur l'environnement

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les milieux : dans les eaux des rivières et des nappes phréatiques, dans l'air, dans les eaux de pluie et dans les sols. Les pesticides peuvent avoir des effets directs sur les écosystèmes des zones d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être ébranlée à travers la diminution voir la disparition de certaines populations comme celles des lombrics (**CPP, 2002**). Par ailleurs, les insecticides sont particulièrement nocifs pour les antagonistes des ravageurs cibles. Or, les arthropodes comme les coccinelles permettent souvent de limiter le recours aux insecticides et il a été clairement montré que les pyréthroïdes affectent ces insectes (**Grafton-Cardwell and Gu, 2003**). Le cas des populations d'oiseaux illustre la possibilité d'impacts indirects des pesticides, notamment via la raréfaction de la ressource alimentaire (**Aubertot et al., 2005**). Des suivis menés dans des exploitations au Danemark sur 31 exploitations conduites en système conventionnel et 31 exploitations conduites en système biologique ont mis en évidence un déclin pour 15 des 35 espèces d'oiseaux communes observées, et ce proportionnellement à la quantité de pesticides utilisés (**Laughling et Mineau, 1995**). Une récente étude a montré que les pesticides peuvent altérer les écosystèmes aquatiques et ce, à

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

des niveaux de contamination parfois inférieurs aux seuils de risque déterminés dans des systèmes artificiels (**Schäfer et al., 2007**). Les impacts négatifs peuvent se répercuter tout au long d'une chaîne alimentaire. Ainsi, les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent entraîner la destruction du phytoplancton et briser la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité du milieu (**Downing et al. 2008**). Toutefois, il est parfois délicat d'associer la présence de pesticides dans les milieux aquatiques avec des effets car d'autres facteurs peuvent aussi intervenir dans le déclin de certaines populations comme la modification des caractéristiques physiques des habitats (**Aubertot et al, 2005**). L'atmosphère est un important vecteur de dissémination des produits phytosanitaires. L'exposition via l'air concerne en principe les résidus secs et humides, ces derniers représentant probablement une voie majeure comparativement aux résidus secs (**Unsworth et al., 1999**). Il convient de rappeler ici que les concentrations en pesticides mesurées dans les eaux de pluie peuvent être de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. En considérant une précipitation de 20 mm d'une pluie à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, la quantité redéposée à l'hectare est de 0,2 g de substance (**Unsworth et al., 1999**). A cette dose, des effets directs de ces résidus peuvent se manifester pour les substances les plus toxiques. Par ailleurs, certains pesticides, particulièrement résistants comme les Polluants Organiques Persistants (POPs), se concentrent dans les régions froides du monde après avoir subi un transport atmosphérique. Ces composés s'accumulent dans l'épaisse couche de graisse indispensable à la survie de la faune autochtone (**PNUE, 2005c**). C'est ainsi que l'on trouve parmi les populations de l'Arctique, les niveaux les plus élevés des POPs enregistrés. Pourtant, elles se trouvent à des milliers de kilomètres des endroits où ces pesticides ont été émis (**PNUE, 2005c**). **Van Straalen et Van Gestel (1999)** relèvent un manque d'étude sur l'impact des pesticides sur ce type d'écosystèmes dont la vulnérabilité peut être différente de celle des régions proches des zones de traitements habituellement prises en compte dans les procédures d'évaluation du risque. Généralement, il est difficile d'identifier le ou les produits responsables d'effets néfastes et d'en expliquer le mécanisme. La difficulté réside également dans le fait qu'il faille prendre en compte des milliers d'espèces d'êtres vivants réagissant tous différemment à l'exposition au polluant (**CPP, 2002**). De plus, les effets d'interaction entre les différents composants d'une formulation ou la synergie possible résultant, par exemple, de traitements successifs effectués sur une même parcelle, ne sont pas pris en compte lors de l'homologation des substances actives (**Van der Werf, 1996**). Quant aux études réalisées, elles visent majoritairement à parer aux effets à court terme, en priorité sur les mammifères, en occultant les effets à plus long terme sur la dynamique des populations

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

environnementales (CPP, 2002). Finalement, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des pesticides, cependant, les avis divergent quant à l'importance de leurs effets sur la santé et l'environnement.

I.6. Aspects réglementaires des pesticides

Face à une augmentation rapide de la quantité des pesticides utilisés dans tous les pays de monde, les pouvoirs publics français réagissent en établissant une législation sur l'homologation des produits phytosanitaires (**Loi du 2 novembre 1943**). Celle-ci n'a cessé d'évoluer depuis 1943 et aussi résulte une transposition des directives européennes vers ce problème.

Actuellement, 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 (Marocaine).

1.6.1. Niveau international

La législation internationale se préoccupe des produits chimiques toxiques incluant les pesticides qui sont devenus préoccupants d'un point de vue sanitaire et environnemental. Ces composés sont connus sous le nom de 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,

Au niveau mondial deux textes concernent la gestion des risques liés à ces composés :

- **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.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

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**).

1.6.2. Au 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 (des nouvelles molécules soumises) 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 1^{er} 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 (15 septembre 2008) 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**.

I.6.3. Contraintes et législation des pesticides au Maroc

Le Maroc ne dispose pas d'une réglementation nationale qui permet de connaître les LMR des pesticides 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 (**El Alami Z, 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 de 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

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

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'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.

I.7. Conclusion

L'usage des pesticides s'est diversifié et répandu à travers le monde, notamment depuis la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Avec les progrès de la recherche, des centaines de nouvelles molécules ont été mises sur le marché. Néanmoins, les limites de cette lutte chimique, alors peu contrôlée, se sont rapidement manifestées par une contamination de l'environnement. Une législation de plus en plus stricte envers ces composés a donc vu le jour à différents niveaux (international, européen, national). L'homologation des substances actives dépend à présent de l'évaluation de leurs effets sur la santé, les écosystèmes et l'environnement. Toutefois, certains aspects du comportement des pesticides dans l'environnement requièrent encore des investigations comme par exemple la détermination des effets chroniques. De même, une meilleure compréhension est nécessaire pour appréhender les mécanismes de contamination de l'environnement par les pesticides et leur devenir dans les différents compartiments (eau, air, sol). Ceci est particulièrement vrai pour l'atmosphère qui est le milieu le moins documenté. Ainsi, aucun seuil réglementaire en teneur de pesticide dans l'air n'est disponible, les effets par inhalations chroniques sont peu renseignés. Pourtant, il s'avère que l'atmosphère peut être un important vecteur de dissémination des pesticides.

II. Les pesticides dans l'eau

II.1. Transfert des pesticides vers les milieux aqueux

La dérive par pulvérisation mise à part, l'eau est un des vecteurs principaux du transfert des substances phytosanitaires appliquées sur les parcelles vers les milieux aquatiques. Par conséquent, la caractérisation des voies de transfert de l'eau est indispensable à la mise en place de moyens pour limiter les risques de transferts associés de matières actives. L'eau excédentaire est susceptible de mobiliser et faire migrer les produits phytosanitaires vers les ressources en eau par infiltration, ruissellement ou écoulement hypodermique. En règle générale, l'infiltration est supposée alimenter les réserves souterraines, tandis que le ruissellement et l'écoulement hypodermique orientent l'eau vers les réseaux superficiels. A ces trois voies de circulation s'ajoute le transfert par réseau de drainage.

II.2. Transfert vers les eaux souterraines

La dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration de pesticide dans le sol, et donc sur les quantités des résidus susceptibles de migrer vers la nappe phréatique. Le transfert des pesticides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons: soit par transfert à partir de la zone de traitement provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) (**Huart et al., 1993, la France et al., 1997**), soit par élévation de la température ou du vent favorisant la volatilisation des substances ou leur dispersion au cours du traitement. Les quantités transférées dépendent donc essentiellement des conditions météorologiques qui suivent la période du traitement. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application (pré- ou post semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol) et des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matière organique, porosité, etc.). La mesure de la persistance d'un pesticide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

II.3. Etat de contamination des eaux

L'agriculture est la principale source d'apports de produits phytosanitaires à l'environnement, même s'il ne faut pas négliger les sources d'origines industrielles ou urbaines. Les pollutions peuvent être ponctuelles et/ou diffuse. Ces dernières découlent essentiellement des pratiques agricoles ; le transfert de produits hors de la parcelle suite à un événement pluvieux peut conduire à la contamination du milieu aquatique.

La présence de pesticides dans les eaux superficielles retient l'attention depuis les années 60. Au Maroc, la pollution de l'eau par ces composés est surtout suivie par l'Office national de l'Eau potable l'ONEP et le Secrétariat d'Etat Chargé de l'Environnement. En France elle est suivie conformément à la directive sur l'eau potable CEE n°80/778 et au décret n° 83-3 de 1989.

II.3.1. Contamination des eaux superficielles

La plupart des données sont recueillies à partir de réseaux de surveillance de la contamination des cours d'eau (**Detoc, 2001**) ou obtenues dans le cadre de l'étude des bassins versants de recherche et d'expérimentation (**BVRE**). Une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux par les produits phytosanitaires en France a été réalisée par **Schiavon et al., (1995)**. Il en ressort que la contamination des eaux de surface peut être très élevée, mais

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

ponctuelle. Elle est en grande partie due aux premières eaux de ruissellement après le traitement.

Au Maroc **Benbakhta et al. (2007)** ont suivi les résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bouselham (Maroc). Les concentrations des pesticides organochlorés détecté dans les palourdes varient de 9,2 à 51.72 ng/g (poids sec). Cependant la consommation de ces espèces ne pose pas actuellement de problème de santé publique.

Garmouma et al., 1997 ont travaillé sur le bassin versant du Ru de Mélarchez où les concentrations observées en triazines et phénylurées sont maximales suite à des événements pluvieux intervenant juste après les périodes d'application de ces composés. Ce phénomène a aussi été constaté sur le site Arvallis de la jaillière où, depuis de nombreuses années, les volumes de ruissellement et les concentrations en pesticides sont relevées et corrélées aux événements pluvieux (**Gouy et al., 1997 ; TCF, 1999**). Un suivi de trois petits bassins versants de quelques km² situés en Charente, dans le Rhône et le Morbihan a été réalisé par Gouy et al en 1998. Dans les trois cas, les concentrations maximales observées sont du même ordre de grandeur et souvent liées aux premiers événements pluvieux. Elles sont toutefois variables d'une année à l'autre. Le taux de transfert annuel dépasse rarement 1% de la dose appliquée.

Une étude sur la contamination des rivières bretonnes (**Gillet et al., 1994**) fait aussi apparaître l'existence d'une contamination par plusieurs familles de produits phytosanitaires.

Un suivi annuel des concentrations en produits phytosanitaires dans les canaux découverts a montré que les profils de concentrations sont en accord avec l'activité agricole et avec les différents épisodes climatiques (**Deroux, 1996**).

Le phénomène de contamination des milieux aquatiques est par ailleurs constaté dans tous les pays agricoles. Sur le sujet, de nombreuses études ont rapporté des niveaux de pollution semblables à ce que l'on peut rencontrer en France (**Wanchape, 1978 ; IRACE, 1998 ; Krenger, 1998 ; Grawford, 2001 ; Gereke et al., 2002, Neumann et al., 2002**).

Ces auteurs ont néanmoins démontré que l'effet des pollutions ponctuelles ne doit pas être négligé.

II.3.2. Contamination des eaux souterraines

Le risque de contamination quasi directe des nappes lié à un apport accidentel, le transfert par infiltration des produits phytosanitaires épandus sur les champs agricoles peuvent

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

aussi entraîner la contamination des eaux souterraines. Dans ce cas là, le risque de contamination dépend de la mobilité du pesticide elle-même fonction de leur propriétés physico-chimiques, des propriétés du sol et de la vitesse d'infiltration dans le sol (**Guimont et al., 2003 ; Smelt et al.,2003**). **Schiavon et al., 1995** ont plus particulièrement examiné le niveau de contamination en pesticides des eaux souterraines en Lorraine. Ils ont dénombré 5 matières actives fréquemment retrouvées dans ce milieu : atrazine, simazine, lindane, carbofuran et isoproturon. Dans cette étude, l'évolution des concentrations ne peut pas être facilement corrélée à la pluviométrie ou à la date d'application parce que le sol joue un rôle de réservoir pour ces produits phytosanitaires. La pollution engendrée est de fait très diffuse.

II.4. Procédés de traitement des eaux chargées en pesticides par voie électrochimique

II.4.1. Procédés d'oxydation avancés

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires pour faire face à l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement des eaux polluées ont été développées. 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. Cette technologie est appropriée pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Les avantages et les inconvénients de quelques voies de traitement des effluents sont comparés à ceux des POA dans le tableau I-1.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des principaux procédés de traitement des effluents industriels.

Procédés	Avantages	Inconvénients
Biologique	- Répandue actuellement - Economique	- Recyclage impossible - Composés bio réfractaires
Incinération	- Très efficace	- Très coûteuse énergétiquement - Charge importante ($> 50\text{g. L}^{-1}$)
Oxydation humide (O_2)	- Combustion totale - Hautes pressions	- Hautes températures
Réactif de Fenton	- Réaction catalysée	- Recyclage impossible - Coûteuse (H_2O_2)
Electrochimie	- Recyclage possible - Pas d'ajout d'agent chimique	- Prix des électrodes

L'incinération est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composé non biodégradable. Cette méthode extrêmement efficace repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à haute température. Cette voie est économiquement acceptable dans le cas des rejets fortement chargés, afin que le procédé soit excédentaire en énergie. Des méthodes électrochimiques ont été proposées pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique ou minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (POA). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui sont très réactifs et très oxydants. En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau I-2 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux (**Handbook of Chemistry and Physics, 2003**).

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Tableau I-2 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Couples redox dans la région de la décharge de l'eau).

<i>Couple Redox</i>	<i>Potentiel standard d'oxydation (V/ESH)</i>
•OH/H ₂ O	2.74
O ₃ /H ₂ O	1.50
H ₂ O ₂ /H ₂ O	1.77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1.51
HClO ₂ /HClO	1.64
Cl ₂ /Cl ⁻	1.40
O ₂ /H ₂ O	1.23

Le tableau I-2 montre que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante après le fluor ($E^\circ = 3,03$ V/ESH à 25 °C).

La toxicité d'effluents aqueux peut être diminuée en utilisant des techniques physico-chimiques d'oxydation performantes tel que l'oxygène sous pression en présence de catalyseur (Borkowski et al., 1967, Gallezot et al., 1996), le peroxyde d'hydrogène (Hatcher et Holden, 1924), l'ozone (Sotelo et al., 1989), ou encore en couplant l'action de l'un de ces deux derniers oxydants au rayonnement UV (Esplugas et al., 2002). Le traitement d'effluents pollués par des composés organiques permet une diminution de la toxicité ou une dégradation la plus complète possible des espèces organiques. Cette deuxième voie peut aussi s'exprimer en termes d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO). En effet diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme la séparation par électrofloculation (Ciardelli et Ranieri, 2001), par électrocoagulation (Khemis et al., 2006) ou l'oxydation par le réactif de fenton électrogénéré (Brillas et al., 2004). L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable (Wabner et al., 1985) est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales et permet de minéraliser intégralement la matière organique. Des opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents. Les composés les plus toxiques sont les solvants chlorés et aromatiques, les résidus de pesticides, les phénols et les biphenyl polychlorés. Dans le cas d'une minéralisation, l'électrochimie peut intervenir comme une oxydation préalable permettant de modifier la

structure moléculaire et de réduire considérablement la toxicité (Seigneur et al., 1992) et réaliser ainsi un prétraitement avant la digestion biologique (Savall et al., 1995).

II.4.1. Oxydation électrochimique pour la dépollution

L'oxydation électrochimique, basée sur le transfert d'électrons, est susceptible de s'appliquer à un nombre important de polluants dans un contexte de respect total de l'environnement. L'intérêt récent porté à l'électro-destruction des polluants organiques non biocompatibles est dû, en partie, à la souplesse d'adaptation et à la facilité d'automatisation de la technique électrochimique mais surtout à l'accroissement très net de son efficacité grâce à l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles à grande surface spécifique, au développement d'électrodes spécifiques et de cellules électrochimiques. L'électro-oxydation des composés organiques peut viser deux objectifs distincts. D'une part, la conversion électrochimique où les composés organiques non biocompatibles sont convertis en composés biocompatibles, dans le but de subir un traitement biologique. D'autre part, la combustion électrochimique conduit à l'oxydation complète des composés organiques sous forme de CO₂ et H₂O grâce à des électrodes. La réalisation d'une conversion électrochimique effectuée par une électrode idéale est caractérisée par une grande activité électrochimique pour oxyder partiellement les composés non biocompatibles, comme la plupart des composés aromatiques, en cassant leur cycle aromatique par une faible activité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation ultérieure des composés plus simples formés, tels que les acides carboxyliques aliphatiques qui sont généralement biocompatibles. Dans un processus électrochimique, les composés organiques peuvent être oxydés à l'anode mais aussi dans le compartiment cathodique de la cellule via la production à la cathode d'un agent oxydant puissant, ce qui présente un intérêt économique évident. Le réactif d'oxydoréduction, agissant comme un intermédiaire transporteur d'électron entre l'électrode et le polluant à oxyder, peut être généré électrochimiquement par un processus réversible ou irréversible. La **figure I.1** schématise ces différents mécanismes.

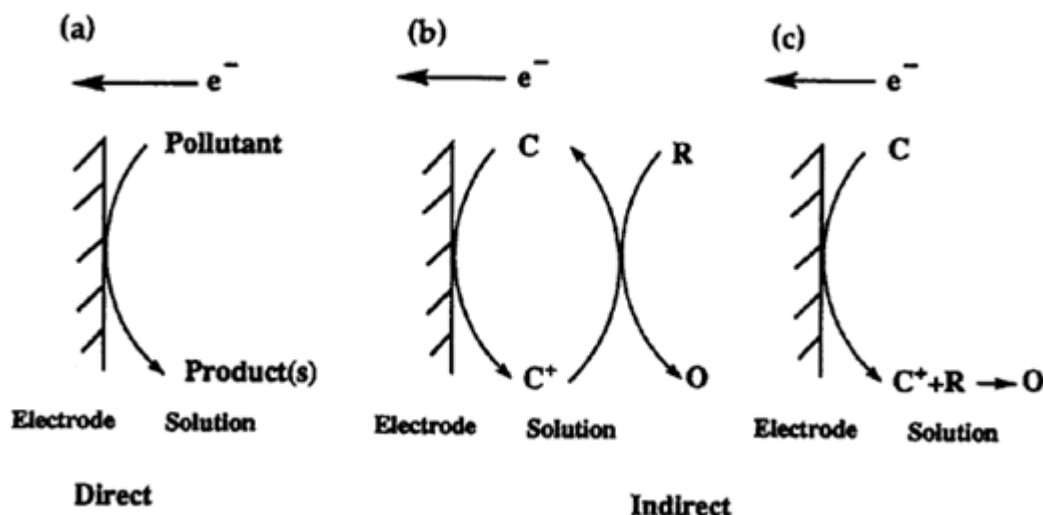


Figure I.1 : Schéma de principe d'une électro-oxydation
 a) électroxydation directe, b) électroxydation indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel, et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel. (Edellahi, 2004)

Avec C+ : espèce électro-active intermédiaire.
 R : polluant à oxyder ;
 O : produit de l'oxydation de R

II.4.1.a. Oxydation indirecte

Les méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro-génération de H_2O_2 ont été développées par (Brillas et al. 1997). Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en solution par réduction de deux 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 (I-1).



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 H_2O_2/Fe^{2+} conduit à la formation des radicaux HO^\cdot suivant la réaction classique de Fenton (I-2):



L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agent déstabilisant qui provoquent la neutralisation de charge pour la réduction des polluants. Une anode sacrificielle en Fer ou en Aluminium 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 $Fe(OH)_3$. Les taux de contamination sont réduits par oxydation avec les radicaux $HO\bullet$ et coagulation avec le précipité de $Fe(OH)_3$. Cette technique a été utilisée dans le cas du 4-chlorophenol et de l'aniline par (Brillas et al, 2003). L'électrocoagulation effectuée avec une anode de Fer et une cathode de carbone ne permet pas la dégradation des 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 par les précipités de $Fe(OH)_3$ ou de $Al(OH)_3$ et nécessite un retraitement postérieur.

- ***Oxydation indirecte à la cathode***

L'électro-oxydation des polluants organiques via des mécanismes cathodiques indirects se base sur la production de peroxyde d'hydrogène à la cathode. Ce procédé possède en effet un certain nombre d'avantages tel que l' H_2O_2 est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode dans des conditions douces par réduction de l'oxygène, injecté dans le compartiment cathodique sous forme d'air. Par ailleurs, la réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène conduit à la production d'eau, ce qui n'entraîne aucune pollution de l'effluent. Sa forme active majoritaire sera H_2O_2 ou HO_2 selon que le pH est acide ou basique. L'équilibre de la dissociation du peroxyde est exprimé par la relation (Rajeshwar et al., 1994):



- ***Oxydation indirecte à l'anode***

La principale réaction se produisant à l'anode, dans le cas d'oxydation anodique indirecte est l'oxydation d'intermédiaire des réactifs redox qui se réduiront ensuite dans la solution en oxydant les polluants organiques. Pour que les processus d'oxydation anodique

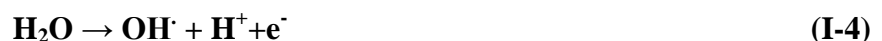
Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

indirects présentent une efficacité maximale (Rajeshwar et al., 1997, Leffrang., 1995), il est nécessaire que:

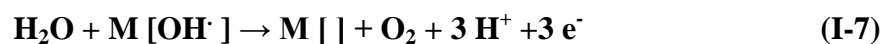
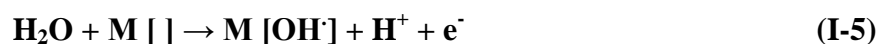
- le potentiel auquel l'intermédiaire redox oxydant est produit ne soit pas proche de celui correspondant au dégagement d'oxygène, car une grande proportion du courant ne serait pas employée pour la réaction désirée.
- la vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant soit élevée.
- la vitesse d'oxydation des polluants organiques par l'intermédiaire redox oxydant soit plus élevée que toute réaction compétitive.
- l'adsorption à la surface de l'anode des polluants soit minimale sous peine d'avoir une vitesse d'électrogénération de l'intermédiaire redox oxydant fortement ralentie.

- ***Oxydation anodique directe***

L'oxydation anodique de tous les composés organiques est théoriquement possible avant le dégagement d'oxygène dû à l'oxydation de l'eau. Cependant, en pratique la réaction d'oxydation des substances organiques étant très lente et on est confronté à une limitation d'ordre cinétique plutôt que thermodynamique. Un nombre important de travaux de recherche concernant l'oxydation électrochimique directe des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau a été publié (Comniellis et Nerini, 1995; Bonfatti et al, 2000). L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants. Cette méthode est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé (HO[•]) sur la surface de l'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. I-5) et réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Eq. I-7 ou I-6). La matière organique oxydée RO obtenue peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement renouvelés dans le milieu (Scott, 1994).



Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

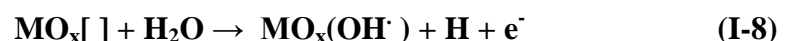
La plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées en utilisant des anodes comme Pt (Rodgers et al. 1999), PbO₂ (Feng et al, 1995), PbO₂ dopé (Polcaro et al, 1999), SnO₂ dopé (Malpass et al, 2006) et IrO₂ (Rajeshwar et Ibanez, 1997). Les travaux de Bellagamba et al, (2002) et Comninellis et al, (1995) sur l'électrodégradation du 4-chlorophénol et les acides carboxyliques ont montré que ces composés sont 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 plus importante que les oxydes métalliques. La surtension de dégagement d'oxygène est plus élevée sur DDB (Hachami et al., 2008; Brillas et al., 2005), la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode de diamant dopée au bore est plus faible que sur l'électrode de platine (Marselli et al., 2003).

II.4.1.b. Mécanismes d'électro-oxydation anodique directe des composés organiques.

- *Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type (MO_x)*

L'oxydation des molécules organiques sur les anodes (MO_x) a été développée par Comninellis, (1991); Foti et al. (1999); Pelegrino, (2002). En solution aqueuse, l'oxydation des composés organiques avec ces électrodes ne résulte pas d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

La première étape reste la production de radicaux adsorbés :

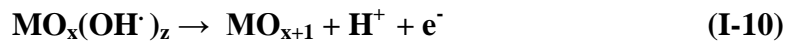


Ces radicaux peuvent être physisorbés ou chimisorbés. Les radicaux physisorbés réagissent avec les composés organiques selon l'Eq. I-9, permettant d'atteindre le stade terminal de CO₂ en régénérant la surface initiale de l'électrode.



Les radicaux chimisorbés modifient l'activité de l'électrode, les interactions qui suivent avec les composés organiques s'en voient modifiées. C'est le cas des anodes recouvertes d'oxydes d'un métal à plusieurs degrés d'oxydation :

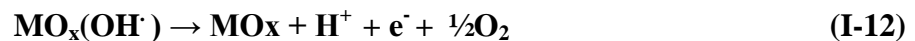
Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides



L'oxygène actif chimisorbé participe à la formation des produits d'oxydation sélective car il n'est pas possible d'atteindre le stade terminal de CO_2 . En effet, dans le cas de matériaux comme le platine, les liaisons carbone oxygène ainsi formées peuvent rester adsorbées sur les sites actifs de l'électrode, ralentissant la poursuite du processus d'oxydation des molécules organiques (**Comminellis, 1994**).



Pour la dégradation des composés organiques, une forte concentration de radicaux est nécessaire à l'anode, c'est le cas quand la vitesse de la réaction (8) est plus grande que le transfert d'oxygène dans la maille d'oxyde (9). L'efficacité de la combustion électrochimique dépend de la vitesse relative de la réaction (10) par rapport à la vitesse de dégagement de l'oxygène (I-12):



Il en résulte que les matériaux d'électrodes favorisant la chimisorption, comme le platine qui, à haut potentiel, est sous forme d'oxyde, privilégient l'oxydation sélective, ce qui ne permet pas d'atteindre le stade terminal du dioxyde de carbone. Par contre, les oxydes tels que SnO_2 ou PbO_2 permettent la minéralisation complète par l'intermédiaire des radicaux physisorbés (**Comminellis, 1994**). La force de la liaison lors de l'adsorption est déterminante pour le domaine d'activité de l'électrode, plus la force d'adsorption des radicaux augmente, plus la fenêtre de potentiel diminue (**Trasatti, 1980; Wieckowski, 1981**).

Les anodes en oxydes métalliques peuvent s'inscrire dans la catalyse homogène si les radicaux hydroxyles activent les chaînes carbonées (Eq. I-11) et laissent place à une réaction chimique avec l'oxygène actif produit à l'anode (Eq. I-12) (**Comminellis, 1994**). Les radicaux pyroxyles ainsi formés peuvent activer à leur tour de nouveaux atomes de carbone et créer de nouveaux radicaux organiques (Eq. I-13), ceci allant jusqu'au stade terminal de CO_2 . Il reste néanmoins que les radicaux hydroxyles, des oxydants puissants, semblent être les intermédiaires privilégiés permettant l'oxydation des molécules organiques.



- **Mécanismes d'électro-oxydation directe sur l'anode DDB**

L'électrode de diamant est un matériau adéquat pour la production de radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants à partir de composés inorganiques et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés organiques. En fonction du potentiel appliqué, l'oxydation de molécules organiques sur diamant dopé au bore peut être réalisée selon deux mécanismes :

- un transfert d'électrons direct dans la zone de potentiel précédant celle d'évolution de l'oxygène.

- une oxydation indirecte, par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles générés, dans la zone de potentiel d'évolution de l'oxygène. Ceci a été observé par **Iniesta et al., (2001)** lors de l'oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes de diamant dopé au bore. Selon la valeur du courant appliqué et la concentration en phénol, il est possible d'obtenir la combustion complète du phénol en dioxyde de carbone, ou l'oxydation partielle du phénol pour donner d'autres composés aromatiques tels que la benzoquinone, ou encore le catéchol. L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution.

II.5. Conclusion

La plupart des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, pour dégrader la matière organique en l'occurrence les pesticides en milieux aqueux. Les radicaux OH sont produits par plusieurs processus, et sont capable de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur non sélectivité vis-à-vis à ces polluants.

Par voie électrochimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux ou par l'oxydation de l'eau au voisinage d'une anode. L'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit un transfert d'électron

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

(oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur les pesticides en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par plusieurs paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué et la structure de pesticide.

Le traitement des polluants toxiques et/ou non biodégradables en milieu aqueux par le Procédé électro-Fenton présente un certain nombre d'inconvénients tels que l'absence de régénération du Fe^{2+} ce qui entraîne son addition en continu durant le traitement. Il s'y ajoute également la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 et la production de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pour éviter ces inconvénients et augmenter l'efficacité du traitement l'oxydation anodique directe a été choisie pour la dégradation des pesticides en milieu aqueux car ce procédé ne nécessite pas l'ajout de réactif au milieu pour favoriser la dégradation des polluants organiques persistants.

III. Les pesticides dans les denrées alimentaires

En France, les 14,3 millions d'hectares de forêts et les 18 millions d'hectares de productions végétales diverses à savoir les céréales, betteraves, pommes de terre consomment 90% des pesticides commercialisés chaque année ; ce qui représente plus de 53 500 tonnes en 2004. La France est le premier pays consommateur de ces produits de l'Union Européenne et le troisième au niveau mondial après les USA et le Japon. Le marché européen étant le deuxième au niveau mondial avec 76 100 tonnes de matières actives commercialisées en 2004. Au Maroc la région de Souss-Massa constitue une zone pilote de la production et de l'exportation des produits maraîchers. L'haricot vert destiné à l'exportation provient exclusivement des cultures sous serres avec un pourcentage de 45%.

Selon la Direction Générale de la Protection des Consommateurs de la Commission Européenne, 95% des échantillons testés ne dépassent pas la limite maximale autorisée par l'UE. Les analyses effectuées par la Direction Générale de Concurrence et de la consommation des Répressions de France (DGCCRF) ont révélé que 53% des fruits, légumes et céréales consommés en France en 2002 contiennent des résidus de pesticides, dont 9% sont non-conformes.

La culture de tomate sous serre de la région de Souss Massa est parmi les cultures les plus consommatrices des pesticides. Les dépenses phytosanitaires peuvent représenter jusqu'à

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

20% du coût total de production qui pourrait engendrer une accumulation de résidus dans les fruits de tomates, sachant que les pays importateurs de l'UE de la denrée marocaine deviennent de plus en plus exigeants en matière de résidus des pesticides.

Les résidus des pesticides dans les denrées alimentaires présentent un aspect de danger le plus préoccupant des produits phytosanitaires, en affectant la population entière, qui consomme ces aliments. Selon l'enquête réalisée par Food Marketing Institute en USA, 75% des consommateurs ont une plus grande inquiétude pour les résidus de pesticides dans les aliments, que pour le cholestérol, la matière grasse, les agents de conservation ou autres composants des aliments (**Food Marketing Institute, 1998**). Pour l'établissement des LMRs, il faut tenir compte des critères toxicologiques et agronomiques (**Beltran et al., 1989**). Pour le régime alimentaire moyen du pays considéré, et les aliments qui peuvent être traités avec le pesticide, l'application d'un facteur alimentaire permet d'obtenir un chiffre qui représente le niveau admissible de résidus d'un pesticide dans une denrée alimentaire déterminée (**FAO, 1989**). Le deuxième critère, nommé les Bonnes Pratiques Agricoles (BPA), prend en considération seulement les résidus qui restent au moment de la récolte. Pour cela, il est nécessaire de savoir l'évolution des résidus dans le temps pour chaque produit végétal.

Ces études seront d'un grand intérêt pour les pesticides récemment introduits dans le marché et pour ceux qui sont déjà commercialisés, en général ces résidus sont fréquemment trouvés dans les végétaux.

On peut donc qualifier le terme de résidus comme étant la somme de la molécule mère et de tous ses métabolites issus de sa dégradation ou de sa métabolisation. L'accumulation de résidus de pesticides est en fonction de cinq facteurs (**Cluzean et al., 1999**) :

- L'espèce cultivée
- L'organe récolté
- La toxicité et la dose d'utilisation du produit ;
- La fréquence des traitements ;
- Les conditions climatiques.

III.1. Formation des résidus en production végétale

Les produits antiparasitaires appliqués sur les parties aériennes des végétaux ou en traitement du sol évoluent quantitativement et qualitativement au cours du temps. La quantité de matière active ou de ses produits de transformation présente dans ou sur les parties consommables du végétal à la récolte constitue le résidu dont l'importance dépend tout

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

d'abord de la nature de l'antiparasitaire mais aussi d'un certain nombre de conditions extérieures à savoir : la nature de la molécule, le climat, et les conditions d'emploi de pesticide.

III.1.1. Nature de la molécule

De la nature chimique de la molécule dépend d'un certain nombre de propriétés physiques à savoir la volatilité, l'hydrosolubilité, la liposubilité et des propriétés chimiques telles que la stabilité ou au contraire la fragilité due à l'oxydation sous l'action des agents physiques ou biologiques (**Tomlin, 2002**).

Le caractère systémique d'une molécule la soustrait dans une certaine mesure à l'action des facteurs climatiques mais par contre elle se trouve soumise à l'action des enzymes de la plante traitée et l'impact final sur la persistance constitue un cas d'espèce.

L'altération de la composition chimique du composé phytosanitaire constitue normalement la voie essentielle d'élimination. Plusieurs situations existent selon que la molécule donne naissance à des métabolites dénués d'activité biologique ou au contraire toxiques. Dans ce dernier cas, la disparition de la molécule-mère ne constitue évidemment pas une disparition du résidu puisque celui-ci comprend aussi les métabolites toxiques (**Casanova et al., 1983**).

L'impact de la pluie sur un dépôt doit être variable. Rappelons-nous cependant que 1mm de pluie soit 1 litre par m² peut théoriquement solubiliser la quantité moyenne d'insecticide apportée par un traitement de feuillage si la solubilité du produit dépasse 20 ppm. En pratique, les phénomènes d'adsorption limitent considérablement la solubilité (**Casanova et al., 1983**). Dans le sol une forte pluie ou une aspersion provoque un lessivage qui limite la contamination des plantes (**Casanova et al., 1983**). Une pluie d'importance moyenne favorise le relargage des pesticides adsorbés, ce qui peut, soit augmenter la pollution des végétaux, soit permettre l'action des microorganismes du sol à accélérer la disparition du produit. Notons par ailleurs que ce sont les premières minutes de pluie qui sont les plus efficaces et que l'effet est d'autant plus important que la pluie intervienne plus tôt après le traitement. L'action du vent présente un aspect physique qui correspond au renouvellement de l'air au voisinage de la file antiparasitaire sensible sur les pesticides à forte tension de vapeur. Pour des valeurs élevées de la température, il y a disparition de pesticide mis en œuvre. La température intervient sur plusieurs mécanismes de dégradation de la matière active dont l'augmentation de la tension de vapeur, l'accroissement de la solubilité, l'accélération des réactions de dégradation biologique et indirectement la croissance des végétaux traités. De

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

même l'humidité du sol favorise à la fois la solubilisation du pesticide et l'activité des microorganismes responsables de la dégradation (**White et al., 2002**).

III.1.2. Condition d'utilisation

La formulation qui est l'adaptation d'une matière active à son usage agricole influence le devenir du pesticide sur le substrat. Plusieurs auteurs (**Bromilow et al., 1987**) estiment que le changement de mouillants et des émulsionnants peuvent affecter notablement l'ordre de grandeur des dépôts initiaux et des résidus. Les dépôts initiaux seraient plus élevés dans le cas des pulvérisations liquides que dans celui des poudrages secs et la volatilisation se trouve modifiée (**Toppet et al., 1986**).

La pénétration du pesticide à l'intérieur du substrat végétal est affectée par le type de la formulation de pesticide (**Casanova et al., 1983**). On note que, l'influence de la dose d'application du pesticide sur la persistance du dépôt est controversée. En effet, la vitesse de disparition est d'autant plus élevée que la concentration est plus faible.

III.2. Analyse des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires d'origine végétale

Les méthodes analytiques appliquées pour contrôler le taux de résidu des pesticides dans les aliments sont nommés méthodes multi résiduels (**Hollan et al., 1992**). La caractéristique fondamentale de ces méthodes est qu'ils devraient être capables de déterminer, d'une manière rapide, sûr, simple, automatisé, non polluante et économique, le plus grand nombre possible de pesticides dans un groupe de matrices, à des niveaux de parties par million, ou parties par billion (**Lehotay et al., 2001**).

En général, les méthodes multi résiduels peuvent être classées en deux groupes, : les méthodes multi résiduels qui couvre plusieurs groupes de résidu de pesticides et les méthodes multi résiduels sélectives destinées à la détermination de résidus de pesticides apparentés chimiquement comme par exemple du N-méthyle-carbamates et des acides carboxyliques (**Ahmed et al., 2001**).

Dans les deux cas, les étapes de base qui constituent l'analyse des résidus de pesticide au moyen d'une méthode multi résiduelle ou sélective sont la préparation de l'échantillon, l'extraction liquide-liquide, la purification et détermination des résidus (**Valverde et al., 1989 ; Motohashi et al., 1996**).

IV. Les pesticides dans l'atmosphère

Au moment de l'application, les pesticides sont soumis à une variété de processus physiques et chimiques qui déterminent leur devenir. La **figure I.2** résume les principaux phénomènes qui gouvernent le comportement d'un pesticide dans les différentes sphères de l'environnement : l'atmosphère, la pédosphère et l'aquasphère.

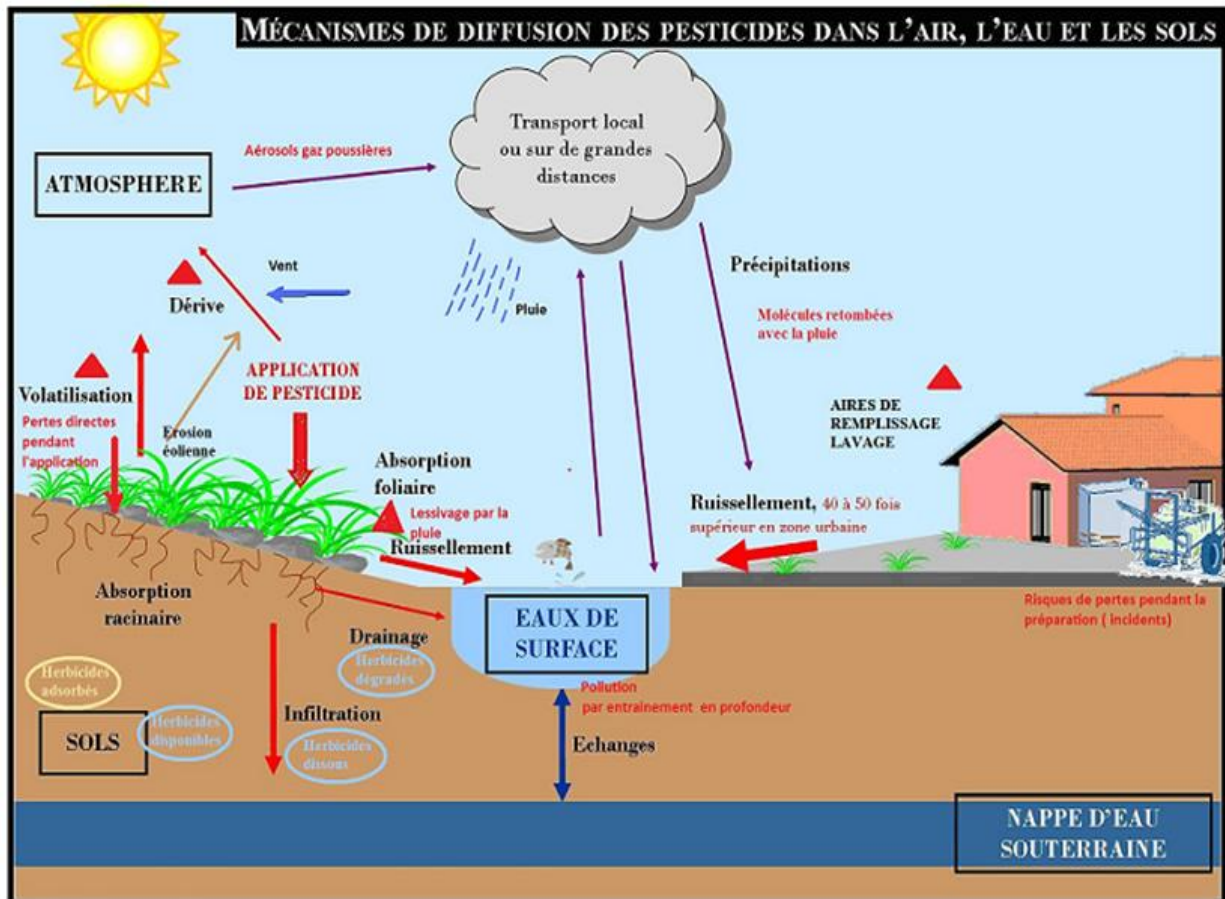


Figure I.2 les principaux phénomènes pouvant intervenir dans le comportement d'un produit phytosanitaire après application (Al Rachidi, 2012)

La plupart des études présentées dans la littérature sur les produits phytosanitaires dans l'atmosphère se focalisent généralement sur un type chimique ou quelques molécules de pesticides. Récemment plusieurs études scientifiques montrent clairement la présence de pesticides et leurs produits de dégradation dans toutes les phases de l'atmosphère. Des concentrations non négligeables de ces produits ont effectivement été mesurées dans l'air (Coupe et al. 2000) par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Mais malheureusement ces études restent insuffisantes pour connaître l'état actuel de la contamination de l'atmosphère par ces composés toxiques.

Les principales sources de la contamination atmosphérique par les pesticides sont :

- La dérive au moment des applications
- La volatilisation
- L'érosion éolienne

IV.1. La dérive au moment des applications

Cross et al. (2001) ont constaté qu'une partie des solutions de pesticides appliquées sur les cultures n'atteint pas les surfaces ciblées. La dérive au moment de l'épandage dépend fortement de la méthode d'application du pesticide sur les cultures à traiter ainsi que des conditions météorologiques. Les gouttelettes, poussières ou poudres pulvérisées contenant les pesticides sont les plus facilement mis en suspension dans l'air et sédimentent d'autant plus lentement qu'elles sont fines. La taille de ces gouttelettes peut décroître, durant le transport aérien, par la volatilisation, ce qui influence sur l'augmentation de l'effet de transport pour des longues distances de l'aérosol (**Marlière, 1999 ; Van Den Berg et al, 1999 ; Briand et al., 2002 ; Sauret, 2002**).

Le phénomène de volatilisation immédiate est en grande partie influencé par les conditions météorologiques (température, humidité, vent, ensoleillement.....) lors de l'application. Une température élevée favorise la volatilisation de pesticide. Par ailleurs, le vent, à l'inverse de la pluie, influe sur la dérive en quantité et en distance. (**Grass et al., 1994**). On peut considérer que le vent est le principal facteur de la dérive. Au Canada par exemple, si la vitesse du vent atteint 15 km.h^{-1} , l'application de pesticide par pulvérisation est interdite (**Règlement canadien 04-041, 2004**). La dispersion des produits phytosanitaires est également influencée par l'humidité relative, les radiations solaires ainsi que d'autres paramètres micro-météorologiques en relation avec la stabilité atmosphérique (**Van Den Berg et al, 1999 ; Gil et Sinfort, 2005**). Afin de limiter les pertes par volatilisation immédiate, il est conseillé d'effectuer les traitements lorsque les températures ambiantes sont fraîches (**Sauret, 2002**).

IV.2. Contamination après l'application

La deuxième source de contamination de l'atmosphère par les pesticides est la volatilisation après épandage ou l'érosion éolienne (**Glotfelty et al., 1989**). Ces deux processus de contamination sont d'ampleur variable. La volatilisation post-application domine et est la plus étudiée. Elle peut atteindre jusqu'à 90% de la concentration appliquée par l'utilisateur, et peut durer pendant plusieurs jours à quelques semaines.

IV.2.1. Volatilisation post-application

La volatilisation post-application regroupe tous les processus (évaporation, sublimation et désorption) qui mènent au transfert des pesticides de la surface traitée (sols, couvert végétal ou surface aquatique dans le cas d'application en riziculture notamment) vers la phase gazeuse de l'atmosphère après application (**Bedos et al. 2002a ; Bedos et al. 2002b**). Les mécanismes conduisant à la présence de pesticides dans l'atmosphère par la volatilisation post-application, dépendent de facteurs physico-chimiques tels que la pression de vapeur, la solubilité et la constante de Henry. Ils dépendent également de paramètres météorologiques tels que la température, l'humidité, le vent, etc.

La constante de Henry peut servir à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère à partir de la phase aqueuse du sol. **Bidleman, (1988)** a montré que les pesticides ayant une pression de vapeur élevée se volatilisent plus facilement par rapport aux pesticides ayant des pressions de vapeur moins élevée. Par ailleurs, une faible solubilité de ces composés va également conditionner leur aptitude à la volatilisation. En effet, les composés très solubles sont facilement transportés par l'eau, car ils suivent son écoulement. Ce sont donc ceux dont on retrouvera le moins de résidus dans l'atmosphère. La volatilisation est également influencée par la nature de la surface sur laquelle est adsorbé le pesticide. Plusieurs études ont montré que la volatilisation à partir du sol était moins intense en comparaison à celle qui se produit qu'à partir des feuilles (**Rüdel, 1997 ; Van Den Berg et al., 1999 ; Bedos et al., 2002b**). Ce phénomène peut s'expliquer par la meilleure circulation de l'air entre les feuilles favorisant l'entraînement des produits, mais aussi par la faible adsorption des pesticides sur les feuilles (**Rüdel, 1997 ; Bedos et al., 2002b**). Donc la volatilisation des pesticides à partir des plantes est plus élevée que celle provenant du sol dans des conditions similaires.

IV.2.2. Erosion éolienne

L'érosion éolienne est la mise en suspension dans l'atmosphère par le transport des particules fines du sol traité sur lequel les pesticides sont adsorbés ou déposés. Plusieurs facteurs influencent l'érosion éolienne, parmi eux la vitesse du vent, l'humidité du sol, la taille des particules, la nature du sol, le couvert végétal et les pratiques agricoles (**Loki et al., 2005**).

Certains facteurs peuvent limiter l'érosion éolienne comme la présence de haies ou de rangées d'arbres agissant comme brise-vent et rendant le sol moins vulnérable à l'érosion éolienne

(Cornelis et Gabriels, 2005). De meilleures pratiques agricoles, une amélioration des équipements agricoles ainsi que la stabilisation des surfaces cultivées en les arrosant d'eau réduisent l'érosion éolienne (Nordstrom et Hotta, 2004). Cependant, la part de l'érosion éolienne dans la contamination de l'atmosphère par les pesticides n'est pas la plus importante.

IV.3. Répartition de pesticides entre les différentes phases de l'atmosphère

Une fois les produits phytosanitaires dans l'atmosphère, ces produits se répartissent entre les trois phases de l'atmosphère à savoir la phase gazeuse, la phase particulaire et la phase aqueuse (Millet et al., 1997 ; Briand et al., 2002a ; Sanusi et al., 1999 ; Asman et al., 2005 ; Sauret, 2002 ; Sauret et al., 2008). Il faut noter que pour pouvoir prédire le devenir atmosphérique de ces composés, il est essentiel de savoir dans quelle phase ils se trouvent.

IV.3.1. Distribution gaz/particules

La distribution gaz/particules est importante puisqu'elle détermine le devenir atmosphérique des pesticides en influençant les dépôts secs et humides, ainsi que la dégradation photochimique et le transport dans l'atmosphère (Yusà et al., 2009). La distribution gaz/particules a été étudiée par plusieurs modèles théoriques.

On peut citer le modèle théorique de Junge (Junge, 1977), qui est le premier modèle théorique de répartition. Il a été développé principalement pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ce modèle proposé en 1977 par Junge considère que l'équilibre entre les deux phases est atteint rapidement dans l'atmosphère. Ce modèle est illustré par la relation suivante :

$$\varphi = \frac{[\text{Composé}]_{\text{part}}}{[\text{Composé}]_{\text{part}} + [\text{Composé}]_{\text{vap}}} = \frac{C_j \theta_j}{P^0 + C_j \theta_j} \quad (\text{I-14})$$

φ est la fraction du composé adsorbé sur les particules, P^0 (Pa) est la pression de vapeur saturante du composé à l'état pur, θ_j ($\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$) est la surface spécifique des particules par unité de volume et C_j (Pa cm^{-1}) est une constante qui dépend de la chaleur de condensation, du poids moléculaire du composé considéré et de la température.

$[\text{Composé}]_{\text{vap}}$ et $[\text{Composé}]_{\text{part}}$ sont respectivement les concentrations des composés HAP dans la phase gazeuse et la phase particulaire (ng m^{-3}).

Cette équation a été déterminée en utilisant l'équation de BET comme point de départ et en considérant que l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est rapidement atteint.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Le deuxième modèle a été proposé par Yamasaki et al. (1982) qui considèrent que la répartition gaz/particules met en jeu des phénomènes d'adsorption physique sur la phase particulaire et que le modèle de désorption de Langmuir est applicable dans ce cas là. Cette répartition gaz/particule peut être quantifiée à partir de l'expression suivante :

$$K_p = \frac{p}{[g] \cdot [STP]} \quad (\text{I-15})$$

où K_p ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) est le coefficient de partition gaz/particules à l'équilibre, $[g]$ et $[p]$ (en $\text{mg} \cdot \text{m}^3$) sont respectivement les concentrations du composé en phase gazeuse et particulaire et $[STP]$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) est la concentration totale de particules en suspension.

Le modèle linéaire de Langmuir est présent par la formule suivante :

$$\text{Log } K_p = A/T + B \quad (\text{I-16})$$

où T est la température A et B sont les constantes spécifiques du composé étudié.

Pour les HAP, les coefficients de corrélation de la représentation de $\text{Log } K_p$ en fonction de $1/T$ varie entre 0.57-0.9 (Jenkins et al., 1996 ; Yamasaki et al., 1982). Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par le modèle théorique de Junge. Par contre, pour certains pesticides, il n'y a qu'une faible corrélation entre $\text{Log } K_p$ et l'inverse de la température (Sanusi et al., 1999). En générale ce modèle ne permet pas d'expliquer convenablement la répartition gaz/particules de certains pesticides dans l'atmosphère.

IV.3.2. Distribution gaz/liquide

Les pesticides entrent dans la phase aqueuse atmosphérique au moment de l'épandage par la mise en suspension des gouttelettes de pulvérisation et leur entraînement par le vent.

L'équilibre entre la phase liquide et gazeuse atmosphérique est régi par la loi de Henry. Des pesticides particulaires associés à la fraction insoluble des aérosols peuvent être présents dans les gouttes et donc modifier l'équilibre gaz/liquide (Sauret, 2002). Ainsi, la concentration de pesticides dans la phase aqueuse peut parfois être plus élevée que celle prévue par la loi de Henry. D'après Seinfeld et Pandis (1998), la fraction f_x d'un composé non réactif dissout dans des gouttes d'eau des nuages peut être donnée par l'équation suivante :

$$f_x = \frac{K_{aq}}{K_{aq} + K_g} \quad (\text{I-17})$$

$[X_{aq}]$ et $[X_g]$ sont respectivement les concentrations du pesticide en phase liquide et en phase gazeuse (nombre de mole/unité de volume).

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

En considérant que l'équilibre gaz/liquide est atteint, la fraction f_x peut s'écrire sous la forme:

$$f_x = \frac{\left[\frac{K_g^{aq}}{K_g} \right]}{\left[\frac{K_g^{aq}}{K_g} \right] + \left[\frac{K_{aq} \times L_{WC}}{K_g} \right]} = \frac{H \times R \times T \times L_{WC}}{H \times R \times T \times L_{WC} + K_g} \quad (\text{I-18})$$

Avec : $K_g^{aq} = K_{aq} \times L_{WC}$

K_g^{aq} représente la concentration du pesticide dans la phase liquide rapportée à un volume d'air, L_{WC} est le contenu d'eau liquide dans les nuages (4.2×10^{-7}) (Kolb et al., 1994), H est la constante de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) et R est la constante des gaz parfaits ($0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Lorsque les valeurs f_x en phase aqueuse des pesticides sont élevées, cela implique que le dépôt par voie humide tient un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère et que des processus de dégradation photochimiques sont susceptibles de se dérouler au sein des gouttelettes.

IV.4. Transport

Le transport des pesticides dans l'atmosphère d'une région à une autre est directement lié au temps de demi vie de ces espèces, et est régi par les conditions météorologiques et les processus d'élimination (Aubertot et al., 2005; van Pul et al., 1999).

Sachant que le partage d'un composé particulier entre les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère joue un rôle important pour leur devenir, il doit être pris en considération pour prévoir le devenir des pesticides dans l'atmosphère et évaluer l'étendue de leur transfert.

Le transport des pesticides est très influencé par les conditions météorologiques. En effet, une température ambiante élevée couplée à une faible humidité favorisera le transport (Larsson et al., 1990), l'équilibre gaz/particules étant déplacé vers la phase gazeuse. Bien évidemment, des vents forts favoriseront également le transport de ces composés.

IV.4.1. Elimination des pesticides de l'atmosphère

L'élimination des pesticides dans l'atmosphère peut se faire par plusieurs processus physiques ou chimiques. La vitesse d'élimination des pesticides varie selon la phase atmosphérique dans laquelle se trouve le pesticide. L'étude de la répartition de ces composés dans les différentes phases de l'atmosphère est donc primordiale. L'atmosphère est un environnement très oxydant où la dégradation des polluants se fait en plusieurs étapes. Les

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

polluants peuvent éventuellement être complètement ou partiellement oxydés et les résidus de ces oxydants peuvent être éliminés par dépôts secs et humides. Les principaux processus d'élimination des pesticides, détaillés ci-dessous, sont les dépôts secs et humides ainsi que la dégradation photochimique et celle induite par réaction avec les oxydants atmosphériques.

IV.4.2. Dépôts secs

Les dépositions sèches comprennent les dépôts de pesticides particulaires, sous forme d'aérosol ou associés à des particules. Les pesticides présents dans l'atmosphère sous forme particulaire peuvent provenir de pesticides liés à des particules du sol érodées par le vent ou alors de pesticides sous forme gazeuse adsorbés à des particules en suspension dans l'atmosphère.

Il est possible d'estimer ces dépôts en calculant une vitesse de déposition.

$$V_d = 100(X/86400) \quad (\text{I-19})$$

où V_d est la vitesse de déposition en cm.s^{-1} , X est la déposition sèche représentée par une quantité de matière par unité de surface ($\text{ng.m}^{-2}/\text{jour}$) rapportée à la concentration du composé dans l'air ambiant (ng.m^{-3}), 86 400 est la conversion des jours en seconde et 100 la conversion des mètres en cm.

IV.4.3. Dépôts humides

L'élimination des pesticides de l'atmosphère par voie humide se fait de deux façons : par « **rain out** » qui correspond à un lessivage dans le nuage ou par « **wash out** » qui correspond à un lessivage sous les nuages. Les quantités de substances déposées au niveau du sol par les pluies sont mesurées en recueillant la pluie ou la neige. La déposition humide des aérosols (matière particulaire) est très efficace: une pluie nettoie complètement l'atmosphère pour 2 à 3 jours (**Ligoeki et al., 1985**).

Le transfert des produits phytosanitaires de l'air à la pluie se fait au niveau du nuage. Les molécules phytosanitaires sous forme libre (en phase gazeuse) ou sous forme liée (molécules fixées sur des particules fines de sol) se retrouvent impliquées dans des processus microphysiques de formation de nuages ou de brouillard. Les nuages se forment par condensation de vapeur d'eau en fines gouttelettes minuscules autour de fines particules de poussière. Il faut environ un million de ces gouttelettes minuscules pour construire une goutte

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

de pluie. Les gouttelettes des nuages incorporent les contaminants à l'intérieur des nuages (**rain-out**). Dans le cas du « **rain-out** » on assiste à un transport des pesticides.

Le « **wash out** » est le lessivage sous les nuages. Lorsque les particules entrent en collision avec les gouttes d'eau, elles s'y fixent pendant la chute et sont ainsi rabattues au sol. Le wash-out du pesticide en phase gazeuse dépend de sa répartition entre la phase gazeuse et la phase liquide.

Le phénomène de dépôt humide qui a lieu pendant les précipitations (pluie, neige, rosée ou brouillard) est plus rapide que le dépôt sec. Le taux de dépôt humide dépend de la fréquence et de l'intensité des précipitations, et de la concentration de pesticides dans l'air. La contribution de chaque dépôt humide ou sec par rapport aux dépôts totaux n'est pas bien connue aujourd'hui. Plusieurs études ont été réalisées pour évaluer les dépositions sèches et humides, mais le degré d'incertitude reste important et les estimations incertaines (**Eisenreich et al, 1981; Bidleman, 1988; Millet, 1994 ; Majewski and Capel, 1995 ; Sanusi et al, 1999**).

IV.5. La dégradation photochimique des pesticides

Il est important de déterminer la réactivité atmosphérique des pesticides afin de mieux connaître le devenir de leurs résidus dans l'air et leur durée de vie dans l'atmosphère. Cette partie s'intéresse à la dégradation des pesticides dans l'atmosphère par oxydation. L'atmosphère constitue en effet un environnement très oxydant (OH, NO₃, O₃, Cl ...) dans lequel la dégradation des composés organiques se fait par réactions successives. Cette dégradation correspond à un phénomène abiotique contrairement aux réactions microbiologiques qui peuvent avoir lieu dans l'eau ou le sol.

IV.5.1. Temps de vie atmosphérique

La dispersion des composés dans l'atmosphère à grande échelle va dépendre de la durée de leur transport, elle-même reliée à la vitesse d'élimination de ces composés dans l'atmosphère. Il est donc très intéressant de connaître leur temps de vie atmosphérique (τ_{tot}). Le temps de vie des pesticides peut être calculé par la méthode proposée par **Atkinson et al., (1999)**, et **Finlayson-Pitts and Pitts, (2000)**.

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{dep}}} + \frac{1}{\tau_{\text{chim}}} \quad (\text{I-20})$$

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Le temps de vie lié aux processus de dépôt est subdivisé en temps de vie induit par les dépôts secs et humides:

$$\frac{1}{\tau_{dep}} = \frac{1}{\tau_{sec}} + \frac{1}{\tau_{humide}} \quad (\text{I-21})$$

Le temps de vie lié aux processus chimiques rend compte de la dégradation photochimique, τ_{phot} , et de celle relative aux principaux photo-oxydants atmosphériques, τ_{OH} , τ_{O_3} , τ_{NO_3} :

$$\frac{1}{\tau_{chim}} = \frac{1}{\tau_{phot}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} \quad (\text{I-22})$$

En supposant que, la constante de vitesse de la réaction (k_x) est une cinétique de second ordre entre le pesticide étudié et le photo-oxydant considéré X, le temps de vie de ce composé relatif à une espèce oxydante X, est défini par:

$$\tau_x = \frac{1}{k_x [X]} \quad (\text{I-23})$$

Lorsque les données expérimentales sur la cinétique de certains composés organiques semi volatils ne sont pas disponibles, les estimations du temps de vie sont calculées en utilisant la méthode SAR (**Structure-Activity Relationship**). Cette méthode a été proposée par Atkinson (**Atkinson, 1986**), puis mise à jour par Kwok et Atkinson (**Kwok et Atkinson, 1995**) et par Béthel et al. (**Béthel et al, 2001**). Elle s'applique aux réactions de transfert d'atome d'hydrogène des groupements C-H et O-H, aux réactions d'addition sur les liaisons des alcènes et des alcynes, aux sur réactions d'addition sur les cycles aromatiques et aux interactions avec les groupements R-N, R-S ou R-P. La méthode SAR présente plusieurs limites, dont la plus importante est qu'elle ne peut être appliquée que pour les molécules en phase gazeuse. Sachant qu'une partie importante des pesticides existent dans la phase particulaire de l'atmosphère, les valeurs des constantes de vitesse simulées ne sont pas toujours en bon accord avec les valeurs expérimentales. Un tel écart a déjà été observé par **Scheringer et al., 2004** concernant quelque pesticides. En règle générale, les constantes cinétiques calculées par la méthode SAR sont des valeurs sur-estimées, et qui ne prennent pas en compte les paramètres et les conditions atmosphériques telles que la température et la variabilité de la concentration en oxydant (**Scheyer, 2004**).

IV.5.2. Produits de dégradation

Les produits de dégradation atmosphérique des produits phytosanitaires peuvent être plus toxiques que la molécule mère pour la santé humaine et l'environnement (**Lanyi and Dinya, 2005 ; Day et al., 1990 et 1996**). Cela peut s'expliquer par le fait que la molécule formée après dégradation représente la partie active du pesticide parent et présente ainsi une toxicité plus grande pour l'environnement. Il est donc très important d'identifier les produits de dégradation formés pour évaluer leur toxicité pour la santé de l'homme et l'environnement. Plusieurs études se sont intéressées au suivi des produits de dégradations des pesticides dans l'atmosphère tel que 1,2-dibromo-3-chloropropane, cis and trans-1,3-dichloropropane, EPTC, cycloate, α and γ -hexachlorohexan, hexachlorobenzene and phosphine (**Atkinson et al., 1997; Atkinson et al., 1999; Brubaker and Hites, 1998; Kwok et al., 1992; Tuazon et al., 1986; Tuazon et al., 1988; Tuazon et al., 1984**). Les composés identifiés ont fréquemment été trouvés dans la pluie, la neige et les brouillards. Certains ont été retrouvés dans les phases gazeuse et particulaire comme la deséthylterbuthylazine provenant de la terbuthylazine (**Sauret et al., 2000**). L'ozonolyse en phase hétérogène de la cyperméthrine et l'oxydation du dichlorvos en phase homogène par les radicaux hydroxyles engendrent la production significative de phosgène (Cl_2CO).

IV.5.3. Photolyse

Les processus photochimiques sont basés sur une interaction entre les composés et la lumière.

Lorsqu'un rayon lumineux passe au travers d'un composé chimique, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. L'absorption de rayonnement est le processus qui peut, sous certaines conditions amener à une dégradation photochimique.

La photolyse est une voie efficace d'élimination des composés organiques volatils car elle transforme tous les composés organiques semi volatils (COVS) ayant une forte capacité à absorber de la lumière située dans le domaine spectral qui dépasse 300 nm. Cette dégradation photochimique des polluants peut être partielle ou totale.

La photolyse directe des pesticides par absorption de la lumière peut être envisagée à condition que ce dernier absorbe de la lumière dans le même domaine spectral que celui de la lumière solaire dans la troposphérique (**Floesser-Muller and Schwack, 2001**).

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

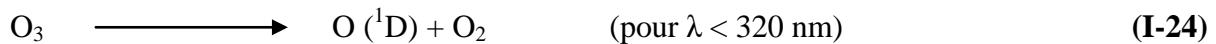
L'intensité de la dégradation des pesticides par la voie de photolyse dépend de plusieurs paramètres à savoir la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$, le rendement quantique $\phi(\lambda)$, le flux actinique $I(\lambda)$ et la nature de l'aérosol dans le cas de la phase particulaire.

IV.5.4. Dégradation par les principaux oxydants atmosphériques

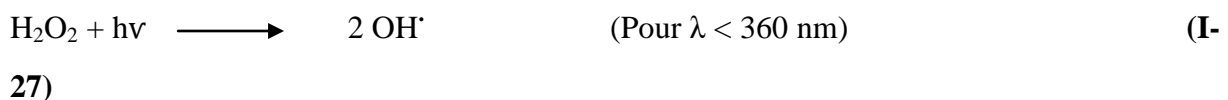
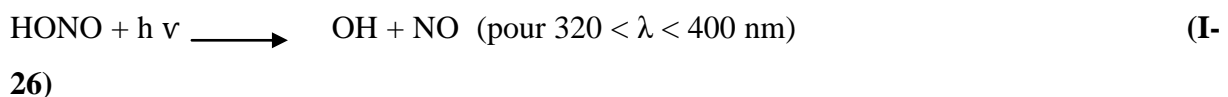
- **Radical OH :**

Les dégradations photochimiques les plus fréquemment observées sont les oxydations par les radicaux OH principalement durant le jour. Sa concentration moyenne dans l'atmosphère est estimée de 1×10^6 radicaux.cm⁻³ (pour une zone non polluée) à 2×10^6 radicaux.cm⁻³ (pour une zone polluée) sur les 24 heures (**Heard D.E. and Pilling M.J., 2003**). Pour la majorité des composés organiques en phase gazeuse ou particulaire présents dans la troposphère, les réactions avec les radicaux OH sont les processus de dégradation dominants (**Atkinson et al, 1999**). **Winer et al. (1990)** ont déterminé que le temps de vie d'un certain nombre de pesticides en phase gazeuse relativement aux radicaux OH s'élève entre 1 et 50 heures.

Les radicaux OH sont générés dans l'atmosphère par la photodissociation de l'ozone en présence de vapeur d'eau, qui peut s'écrire sous forme de réactions suivantes :



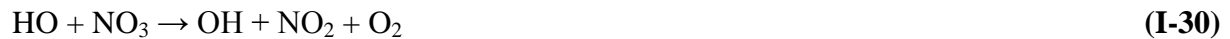
Une partie des atomes d'oxygène formés $\text{O} (^1\text{D})$ va réagir avec la vapeur d'eau dans l'atmosphère pour former les radicaux OH. Le reste est désactivé par collision avec O_2 ou N_2 . D'autres sources peuvent contribuer au bilan des radicaux OH dans une zone atmosphérique polluée. Ces radicaux sont générés à partir de la photolyse de HONO et H_2O_2 :



Les réactions de HO_2 avec NO, ou O_3 génèrent également des radicaux OH. Les radicaux HO_2 peuvent donner des radicaux OH selon les réactions suivantes :



Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides



Les radicaux HO_2 sont produits par la photo-oxydation des COVs. L'intensité des sources et des puits de OH dépend de la concentration d'oxydes d'azote (NO_x).

- **L'ozone troposphérique**

Plus de 80% de l'ozone troposphérique est formé dans la couche troposphérique par des réactions photochimique entre les COVs et les radicaux oxydants en présence de rayonnement solaire. Le reste provient du la stratosphère. Le cycle photochimique de formation de l'ozone est activé par la photolyse de NO_2 aux longueurs d'onde inférieures à 420 nm via les étapes réactionnelles suivantes:



La photolyse de NO_2 est la source la plus importante d'ozone. La durée de vie atmosphérique de l' O_3 est suffisamment longue pour qu'il puisse persister durant la nuit et être transporté sur de longues distances.

- **Le radical nitrate**

La chimie troposphérique nocturne est contrôlée en grande partie par le radical nitrate, celui se forme principalement par les voies réactionnelles suivantes:



Le jour la durée de vie de NO_3 est courte en raison de sa photolyse par les rayonnements solaires. Pendant la nuit sa concentration peut atteindre 20 ppt (Atkinson et al., 1994) et ainsi l'oxydation des composés organiques par NO_3 peut-être activée.

- **L'atome de chlore Cl**

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

L'évaporation des gouttelettes d'eau marine peut libérer dans l'atmosphère des particules solides de NaCl en suspension et du chlore moléculaire. NaCl peut réagir avec des espèces gazeuses telles que N_2O_5 et $ClONO_2$:



Les concentrations de chlore s'étalent de 10^3 à 10^6 radicaux.cm⁻³ dans la couche limite de milieu marin (Spicer et al., 1998).

Des concentrations significatives de Cl peuvent également se trouver dans l'atmosphère autour des zones industrielles où leur précurseur, Cl_2 , est largement utilisé comme dans l'industrie plastique, dans l'agroalimentaire, dans le traitement des eaux et aussi comme agent blanchisseur.

IV.6. Réactivité atmosphérique homogène des pesticides

De nombreux travaux ont été effectués pour étudier et comprendre la photooxydation des produits phytosanitaires dans l'atmosphère en particulier dans la phase gazeuse (réactivité homogène). Les études concernant la cinétique de la réactivité homogène des pesticides sont difficiles à mettre en œuvre en raison de leurs faibles pressions de vapeur. Atkinson et al. (1999) a publié une revue de ces études de recherche qui ont été effectuées avant l'année 1999. Cette revue concerne l'étude de la réactivité homogène avec OH de plusieurs pesticides tel que le bromure de méthyle, le 1,2-dibromo-3-chloropropane, le cis and trans-le 1,3-dichloropropane, le EPTC, le cycloate, le α and γ -hexachlorohexan, le hexachlorobenzene et la phosphine (Atkinson et al., 1997; Atkinson et al., 1999; Brubaker and Hites, 1998; Kwok et al., 1992; Tuazon et al., 1986; Tuazon et al., 1988; Tuazon et al., 1984). L'ozonolyse du 1,2-dibromo-3-chloropropane, des cis and trans-1,3-dichloropropane, de l'EPTC, et du cycloate en phase homogène ont été étudiées par plusieurs auteurs (Atkinson et al., 1999; Kwok et al., 1992; Tuazon et al., 1986; Tuazon et al., 1988; Tuazon et al., 1984). Récemment un certain nombre d'études sur la réactivité des pesticides avec les radicaux OH ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique (EUPHORE) de Valence en Espagne avec OH (Feigenbrugel et al., 2006; Le Person et al., 2007; Munoz et al., 2011). Hébert et al. (2000) y ont également étudié la réactivité homogène du diazinon et

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

du chlorpyrifos avec les radicaux OH à des températures supérieures à la température ambiante.

Les constantes cinétiques obtenues lors de ces travaux ont été déterminées en relatif pour la réactivité avec les radicaux OH et en absolu pour la réaction avec l'ozone. Le tableau I.5 rassemble l'ensemble des résultats obtenus lors de ces études.

D'après ce tableau la réactivité avec OH est plus grande que celle obtenues avec l'ozone. D'une manière générale, les constantes de vitesse d'ozonolyse sont de l'ordre de 10^{-19} à 10^{-20} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre, les constantes de vitesse d'oxydation avec OH sont de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-14} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette différence au niveau des valeurs des constantes cinétiques pour une même oxydante montre bien que la réactivité atmosphérique des pesticides dépend de leur structure chimique.

Jusqu'à présent, les déterminations cinétiques de la réactivité homogène des pesticides avec l'ozone et les radicaux OH comprennent celles effectués sur les thiocarbamates (**Kwok et al., 1992**), le chloropropanes (**Brubaker and Hites, 1998; Tuazon et al., 1986; Tuazon et al., 1988; Tuazon et al., 1984**), ainsi que sur d'autres pesticides tels que le chlorpyrifos (**Hebert et al., 2000**), le chlorpyrifos-Methyl (**Munoz et al., 2011**), le trifluarin (**Le Person et al., 2007**), phosphine (**Fritz et al., 1981**), le méthylbromide (**Atkinson et al., 1997**), le diazinon (**Hebert et al., 2000a; Munoz et al., 2011**) et le dichlorvos (**Feigenbrugel et al., 2006**). La plupart de ces composés comportent plusieurs groupements fonctionnels, rendant l'établissement de corrélations structure-réactivité très difficile.

Tableau I.3 Constantes cinétiques des réactions d'oxydation de certains pesticides par l'ozone ou par les radicaux OH en phase gazeuse (données de la littérature)

Composé	Ozonolyse	Oxydation avec OH	Références
	k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
<i>Propachlor</i>	$\leq (1.5 \cdot 10^{-19})$	$(1.55 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$	(Munoz et al., 2012)
<i>Trifluarine</i>	-----	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$	(Le Person et al., 2007)
<i>Dichlorovos</i>	-----	$(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$	(Feigenbrugel et al., 2006)
<i>Diazinon</i>	-----	$(3.5 \pm 1.2) \cdot 10^{-11}$ $(2.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-11}$	(Munoz et al., 2011) (Hebert et al., 2000)
<i>Chloropyrifos</i>	-----	$(7.2 \pm 1.7) \cdot 10^{-11}$	(Hebert et al., 2000)
<i>Cis-1,3dichloropropene</i>	$1.5 \cdot 10^{-19}$	$8.4 \cdot 10^{-12}$	(Tuazon et al., 1988 ; Tuazon et al., 1984)
<i>Trans-1,3-dichloropropene</i>	$6.7 \cdot 10^{-19}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	
<i>EPTC</i>	$< 1.3 \cdot 10^{-19}$	$< 3.2 \cdot 10^{-11}$	(Kwok et al., 1992)
<i>Cycloate</i>	$< 3.0 \cdot 10^{-19}$	$3.2 \cdot 10^{-19}$	(Kwok et al., 1992)
<i>Phosphine</i>		$1.6 \cdot 10^{-11}$	(Fritz et al., 1981)
<i>α-hexachlorocyclohexane</i>		$1.4 \cdot 10^{-13}$	(Brubaker and Hites, 1998)
<i>1,2-dibromo-3-chloropropane</i>	$< 3.0 \cdot 10^{-20}$	$4.3 \cdot 10^{-13}$	(Tuazon et al., 1986)
<i>Methylbromide</i>	-----	$2.9 \cdot 10^{-14}$	(Atkinson et al., 1997)
<i>hymexazol</i>	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-19}$	$(4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$	(Espallardo et al., 2011)
<i>Hexachlorobenzene</i>	-----	$2.7 \cdot 10^{-14}$	(Brubaker and Hites, 1998)

Par ailleurs, la majorité des pesticides présentent une faible pression de vapeur. De ce fait, leur étude en phase homogène est très complexe voire non réalisable avec les dispositifs expérimentaux et techniques analytiques actuels.

Pour pouvoir estimer les constantes de vitesse des composés non volatils, des études ont été réalisées en phase gazeuse sur des composés plus volatils contenant les mêmes groupements fonctionnels que les composés non volatils comme à titre d'exemple les amides (**Giesel et al., 2006**).

IV.7. Réactivité atmosphérique hétérogène

La réactivité atmosphérique hétérogène connaît depuis quelques années un grand intérêt. Ces études consistent à déterminer la réactivité des pesticides 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^{10} particules. cm^{-3} (**Roth et al., 2005**). Ces particules ont plusieurs origines et plusieurs modes de

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

formation. Ces aérosols sont le siège de réactions hétérogènes qui peuvent être une voie de dégradation d'un composé organique à la surface des particules (ou d'un support).

Les études concernant la réactivité atmosphérique hétérogène des pesticides sont relativement peu nombreuses (**Al Rashidi et al., 2011; Pflieger et al., 2011; Pflieger et al., 2009, Pflieger et al., 2009a, Pflieger et al., 2009b**) par rapport aux travaux en phase gazeuse. Ils sont cependant très importants pour l'évaluation de l'impact atmosphérique, car les pesticides sont facilement transférés dans l'atmosphère sous forme particulaire. Effectivement, les produits phytosanitaires étant des composés semi-volatils organiques (COVs) à faible pression de vapeur, une grande partie de ces produits peuvent se trouver dans la phase particulaire de l'atmosphère. Par conséquent, l'étude de la dégradation homogène de ces composés ne suffit pas à fournir une vision globale de leur devenir atmosphérique.

Lors des expériences en phase hétérogène où il y a une interaction particule-surface, l'adsorption et la désorption sont des phénomènes qui peuvent avoir lieu simultanément. L'adsorption de la molécule en phase gazeuse peut constituer la première étape de la réaction hétérogène. L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour décrire l'équilibre d'adsorption lors de l'interaction Gaz -Particule. Ce modèle est basé sur les trois hypothèses suivantes (**Seinfeld and Pandis, 1998**):

- Tous les sites d'adsorption à la surface sont équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction horizontale entre les molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites.

Ainsi, lors d'une étude de cinétique hétérogène, entre un composé en phase gazeuse et un composé en phase particulaire, les modèles de langmuir-Hinshelwood (LH) et langmuir-Rideal (LR) sont fréquemment utilisés pour décrire les vitesses de réactions bi-moléculaires à la surface d'un solide. Ces réactions se divisent en deux catégories selon qu'une (LR) ou deux (LH) molécules sont adsorbées à la surface (**Al rachidi, 2012**).

IV.7.1. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH)

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est fréquemment utilisé pour décrire la cinétique atmosphérique en phase hétérogène (**ID Elmouden, 2010, Al Rashidi et al., 2011, Al Rashidi et al., 2012, Kahan et al., 2006; Kwamena et al., 2006; Kwamena et al., 2007; Kwamena et al., 2004; Pflieger, 2009; Pöschl et al., 2001; Rosen et al., 2008; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007**). Il est basé sur certaines hypothèses fondamentales, dont les plus importantes sont les suivantes :

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- L'adsorption des molécules organiques répond au modèle d'adsorption de Langmuir.
- La vitesse de la réaction chimique est limitante, car les étapes d'adsorption - désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique.
- Le mécanisme LH propose que la réaction entre les deux espèces corresponde à une réaction biomoléculaire après leur adsorption.

Dans le cas de la cinétique atmosphérique hétérogène de pesticides avec des oxydants atmosphériques, on peut considérer que l'une des deux espèces, le pesticide **P**, est déjà déposé sur la surface de la particule. Dans le cadre du modèle de LH, on suppose que les molécules des espèces oxydantes **X** (OH, O₃, ...) s'adsorbent sur les sites libres avant de réagir avec **P**. La vitesse de la réaction est donc dépendante de la concentration de **X** et du nombre de sites libres sur la surface.

La réaction d'adsorption sur la surface peut s'écrire :



Avec K_x constante de partage de X entre la phase solide et la phase gazeuse.



La vitesse surfacique de la réaction est :

$$V_s = k_{II}^s \cdot [X]_{ads} [P]_s \quad (\text{I-41})$$

$[X]_{ads}$ et $[P]_s$ sont respectivement les concentrations surfaciques en molécule/cm² et k_{II}^s la constante cinétique d'ordre 2 en molécule⁻¹.cm².s⁻¹.

$$\text{avec } [X]_{ads} = \theta_x \cdot [SS] \quad (\text{I-42})$$

θ_x est le taux de recouvrement de la surface par l'oxydant X et $[SS]$ représente le nombre total de sites d'adsorption en terme de concentration surfacique (cm⁻²). A l'équilibre, le paramètre θ_x est donné par la relation de Langmuir :

$$\theta_x = \frac{K_x \cdot [X]_g}{1 + K_x [X]_g} \quad (\text{I-43})$$

A partir des équations précédentes, on en déduit l'expression de la constante de vitesse observée du pseudo premier ordre k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{k_{II}^s \cdot [SS] \cdot K_x \cdot [X]_g}{1 + K_x [X]_g} = \frac{k_{max} \cdot K_x \cdot [X]_g}{1 + K_x [X]_g} \quad (\text{I-44})$$

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

avec $k_{\max} = k_{II} \cdot [SS]$, la constante de vitesse maximale qui peut être obtenue à de très grandes concentrations de réactif X.

L'équation (I-44), peut être réarrangée comme suit:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{\max} k_x} \frac{1}{[X]_g} + \frac{1}{k_{\max}} \quad (I-45)$$

Pour la détermination de k_{\max} , il suffit de tracer $1/k_{obs}$ en fonction de $1/[X]_g$. On obtient une droite dont la pente est $1/(k_{\max} k_x)$ et l'ordonnée à l'origine $1/k_{\max}$.

IV.7.2. Le modèle de Langmuir-Rideal (LR)

Le modèle de Langmuir-Rideal (LR) (ou Eley-Rideal) a été utilisé par plusieurs auteurs dans la littérature pour traiter la cinétique hétérogène entre l'ozone gazeux et un pesticide en phase solide (ID Elmouden, 2010, El Rashidi et al., 2011 ; El Rashidi et al., 2012 ; Palm et al., 1999; Palm et al., 1997; Pflieger et al., 2009b). Ce modèle est basé sur l'hypothèse qu'un seul des deux réactifs (P_s) est adsorbé à la surface avant la réaction. La deuxième molécule (X) présente en phase gazeuse peut directement réagir avec le composé P_s se trouvant dans la phase particulaire. Ainsi ce modèle présente une expression cinétique relativement simple qui ne dépend que du taux de recouvrement et de la pression du réactant en phase gazeuse.



La vitesse de la réaction s'écrit alors : $V_r = k_{II} \cdot \theta_P \cdot [X]_g$ (I-47)

θ_P est donné par l'isotherme de langmuir :

$$\theta_B = \frac{K_P \cdot [P]_g}{(1 + K_X [X]_g + K_P [P]_g)} \quad (I-48)$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$V_r = \frac{k_{II} K_P \cdot [P]_g \cdot [X]_g}{(1 + K_X [X]_g + K_P [P]_g)} \quad (I-49)$$

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Si on considère que le composé P_s se trouve très majoritairement en phase condensée, et que la quantité d'ozone adsorbée à la surface est faible.

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_s = -d[P]_s/dt = k_{II} \cdot [P]_s [X]_g = k_{obs} \cdot [P]_s \quad (I-50)$$

Avec $k_{obs} = k_{II} [X]_g$

Dans ce cas, le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration de $[X]_g$ est une droite de pente k_{II} .

IV.7.3. Synthèse bibliographique sur la réactivité hétérogène des pesticides vis à vis des radicaux OH et de l'ozone.

Les études de la dégradation atmosphérique des pesticides en phase homogène ne suffisent pas à nous donner une vision globale sur leur devenir atmosphérique. En effet, pour compléter cette vision, il est important de connaître le devenir de ces composés en phase hétérogène. Aussi, l'objectif des études expérimentales est-il de caractériser les paramètres cinétiques de l'oxydation d'un composé organique en phase condensée. Il existe différents protocoles expérimentaux dont la description est composée des étapes principales suivantes :

- La préparation des échantillons
- Les dispositifs expérimentaux et analyse

IV.7.3.a. Préparation des échantillons

La première étape consiste essentiellement à adsorber ou déposer l'analyte sur une surface solide. La plupart des auteurs ont choisi les particules de silice (SiO_2) comme un matériau de support pour la préparation d'échantillon des pesticides en phase condensée car la silice est un constituant important de la poussière minérale atmosphérique (**Usher et al., 2003**). Généralement la procédure de préparation des échantillons consiste à mélanger une quantité connue de silice avec un pesticide dans un volume défini de solvant organique tel que l'acétonitrile et dichlorométhane dans un bain à ultrasons. Les échantillons sont ensuite évaporés puis séchés. Les particules sont ainsi enrobées de pesticides et peuvent être exposées directement à des espèces atmosphériques oxydantes sous atmosphère contrôlée.

Les travaux de **Palm et al., (1999)**; **Palm et al., (1997)**; **Palm et al., (1998)** ; **Pflieger et al., (2011)** ont utilisé cette procédure de préparation des aérosols.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Pflieger et al. (2009b), ont réalisé leurs études de la dégradation des pesticides à l'aide de deux réacteurs à écoulement placés en parallèle. Les parois internes des réacteurs sont enduites par des particules sur lesquelles le pesticide à étudier est adsorbé par transfert gaz-solide. Les particules de silice enrobées sont alors exposés aux oxydants (O_3 et OH) qui sont présents dans le flux gazeux traversant le réacteur. Les constantes cinétiques de dégradation du pesticide adsorbé sont déterminées par analyse de la concentration de pesticides restants après différents temps d'exposition. La présence de deux réacteurs permet de déterminer la quantité de pesticide initialement déposée sur les particules (réacteur A) et celle restante après la dégradation (réacteur B). Les expériences sont réalisées en régime à écoulement permanent pour renouveler constamment le flux d'oxydant.

Gan et al, (2010) et Yang et al. (2010) ont développé une méthode de production d'aérosols organiques par nucléation homogène. Ils 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. **Gan et al, (2010) et Yang et al. (2010)** ont choisi l'acide azélaïque ($C_9H_{16}O_4$) 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 (**Gan et al, 2010; Yang et al, 2010**). Les aérosols contaminés sont ensuite entraînés dans la chambre de réaction où ils sont exposés à des oxydants atmosphériques.

Une autre méthode a été utilisée pour la préparation des échantillons de pesticides. Il s'agit d'une déposition de ces composés sur des surfaces solides (**Al Rashidi et al, 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007; Segal-Rosenheimer et al., 2011**). Après évaporation du solvant organique non réactif, une couche mince de pesticide solide est formée puis exposée directement à l'oxydant atmosphérique choisi. Cette méthode a été utilisée par **Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007), Segal-Rosenheimer et al. (2011)** pour la dégradation hétérogène de la Cyperméthrine et par **Al Rashidi et al. (2011, 2012)** pour l'ozonolyse et l'oxydation avec les radicaux OH du Difenconazole, du Diméthomorphe et du Folpel.

IV.7.3.b. Dispositif expérimental et analyse

Les dispositifs expérimentaux utilisés généralement pour la dégradation hétérogène des pesticides sont des réacteurs construits dans des matériaux non réactifs tels que le Téflon, le pyrex, etc. Ce réacteur est équipé de lignes d'introduction des espèces oxydantes ou des

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

échantillons (Al Rashidi et al., 2011; Gan et al., 2010; Palm et al., 1999; Palm et al., 1997; Palm et al., 1998; Pflieger et al., 2009b; Yang et al., 2010). Dans le cas d'ozonolyse, l'ozone est généré soit par la photolyse de l'oxygène à 185 nm (Pflieger et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007; Segal et al-Rosenheimer, 2011) soit par un générateur d'ozone (une décharge électrique de l'oxygène) (Al Rashidi et al., 2011; Gan et al., 2010; Pflieger et al., 2009b; Yang et al., 2010).

La régénération des radicaux OH a été effectuée de différentes manières : par photolyse du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone, du dioxyde d'azote, ou du nitrite de méthyle en présence de NO (Palm et al, 1999; Palm et al, 1997; Palm et al., 1998), de l'acide nitreux (Al Rashidi et al, 2011) ou par ozonolyse d'un alcène (Pflieger, 2009)

Les techniques d'analyse les plus utilisées pour l'identification et la quantification des pesticides en phase hétérogène sont la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS) (Al Rashidi et al, 2011; Palm et al, 1999; Palm et al, 1997; Pflieger et al, 2009b) ou la chromatographie à haute performance en phase liquide (HPLC). Segal-Rosenheimer et al. (2010) et Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) ont travaillé avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour analyser les films minces de pesticides déposés sur le ZnSe.

Les résultats expérimentaux d'ozonolyse en phase hétérogène d'un pesticide sont pour la plupart traités et analysés avec les deux modèles de cinétique hétérogène:

- Le modèle de Langmuir-Rideal (LR)
- Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH)

La majorité des études d'oxydation des pesticides par les radicaux OH a été effectuée en mode relatif (Al Rashidi et al., 2011; Palm et al., 1999; Palm et al., 1997; Palm et al., 1998). Pour extraire les paramètres cinétiques de la réaction entre le pesticide et les radicaux OH Pflieger et al., (2009) ont mesuré indirectement les radicaux OH au moyen d'un traceur.

Le tableau I.4 rassemble les constantes cinétiques de l'oxydation hétérogène des pesticides par l'ozone et les radicaux OH disponibles dans la littérature.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

Tableau I.4 Constantes cinétiques de l'oxydation hétérogène des pesticides par l'ozone et les radicaux OH disponibles dans la littérature

Composé	Support	Ozone			OH	Référence
		LH	LR	k_{O_3}		
		$k_{max} (s^{-1})$	$K_{O_3} (cm^3)$		$k_{OH} (cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1})$	
		$(cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1})$				
Difenoconazole	plaques quartz	$(4.9 \pm 0.5) 10^{-5}$	$(9.1 \pm 1.0) 10^{-16}$	$(2.6 \pm 0.4) 10^{-20}$	$(7.1 \pm 0.8) 10^{-14}$	(Al Rashidi et al., 2011)
Z-Dimethomorph	plaques quartz	$(2.8 \pm 1.4) 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.6) 10^{-15}$	$(1.7 \pm 0.5) 10^{-19}$	$(2.0 \pm 0.2) 10^{-14}$	Al Rashidi, 2012
E-Dimethomorph		$(2.7 \pm 1.0) 10^{-4}$	$(1.9 \pm 0.9) 10^{-15}$	$(2.1 \pm 0.8) 10^{-19}$	$(1.7 \pm 0.3) 10^{-14}$	
Folpet	plaques quartz	$(1.9 \pm 0.9) 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.9) 10^{-16}$	$(2.6 \pm 0.2) 10^{-19}$	$(1.6 \pm 0.1) 10^{-13}$	Al Rashidi, 2012
Bromoxynil	SiO ₂				$(2.5 \pm 0.4) 10^{-11}$	(Palm et al., 1998)
Alachlore	silice	$\leq 0.5 \times 10^{-19}$				Pflieger, 2009
Simazine	SiO ₂				$(9.7 \pm 1.4) 10^{-12}$	(Palm et al., 1998)
Isoproturon	SiO ₂				$(5.6 \pm 1.1) 10^{-12}$	(Palm et al., 1998)
Cyperméthrine	ZnSe	$(7.06 \pm 1.0) 10^{-4}$	$(4.7 \pm 1.7) 10^{-16}$			Segal-Rosenheimer ,2007 Segal-Rosenheimer et Dubowski et al., 2011
		$(1.0 \pm 0.4) 10^{-3}$	$(5 \pm 2) 10^{-16}$			
Z-pyrifenox	SiO ₂				$(2.8 \pm 0.1) 10^{-11}$	(Palm et al., 1999)
E-pyrifenox					$(3.4 \pm 0.1) 10^{-11}$	
Terbutylazine	Silice (aerosil R812)	$\leq 0.5 \times 10^{-19}$			$(1.5 \pm 0.1) 10^{-13}$	(Pflieger, 2009)
		$\leq 5 \times 10^{-19}$			$(1.1 \pm 0.2) 10^{-11}$	(Palm et al., 1999)
Trifluraline	Silice (aerosil R812)	$(4.6 \pm 7.4) 10^{-4}$	$(2.4 \pm 4.2) 10^{-16}$	$(1.05 \pm 0.06) 10^{-19}$		(Pflieger, 2011) (Pflieger, 2009b)
		$(1.1 \pm 0.9) 10^{-4}$	$(3.4 \pm 3.6) 10^{-16}$	$(2.9 \pm 0.10) 10^{-19}$		
Pirimiphos-methyl	Acide azélaïque			$(2.0 \pm 0.3) 10^{-17}$		(Yang et al., 2010)
Vinclozolin	Acide azélaïque			$(2.4 \pm 0.4) 10^{-17}$		(Gan et al., 2010)

Le tableau I.4 montre que les pesticides examinés à ce jour présentent une faible réactivité envers l'ozone avec des constantes cinétiques k_{O_3} de l'ordre de 10^{-20} à $10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque ces données sont traitées par le modèle de LH, d'après ce tableau, les valeurs de k_{max} varient sur deux ordres de grandeur, soit de $4,9 \times 10^{-5}$ à $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Pour un même pesticide déposé sur la même surface on trouve des déterminations de k_{max} avec

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

30% d'écart comme c'est le cas pour la cyperméthrine (Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007; Segal-Rosenheimer et al, 2011) jusqu'à 300% pour la trifluraline (Pflieger et al, 2011; Pflieger et al, 2009b). Cela montre que les valeurs k_{max} sont, dans une certaine mesure, influencées par la technique expérimentale utilisée. De ce fait, il est très difficile d'établir des corrélations entre ces valeurs et d'autres paramètres tels que la nature chimique de l'analyte ou le matériau de support.

Concernant la constante d'équilibre, K_{O_3} les valeurs obtenues pour différents analytes adsorbés sur le matériau de supports différents (silice, acide alésaique ou quartz) varient sur un ordre de grandeur. Le partage de l'ozone entre le solide et le gaz est influencé par la nature de la surface sur laquelle le pesticide est déposé. Théoriquement le partage de l'ozone entre la phase solide et la phase gazeuse devrait être indépendant de la nature du pesticide. Cependant, pour un même support, Rashidi et al. (2011, 2012) ont trouvé des valeurs variant d'un ordre de grandeur. Il semblerait que le pesticide, faisant partie intégrante de la surface du solide, la modifie influençant ainsi le coefficient de partage de l'ozone.

Les résultats exprimés dans la littérature concernant la réactivité des pesticides vis à vis des radicaux OH, montre qu'elle est beaucoup plus élevée en comparaison de celle relative à l'ozone. Dans le cas de l'oxydation des pesticides par les radicaux OH, les constantes cinétiques sont de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$. Ces données montrent que la nature chimique du composé phytosanitaire et les propriétés de la surface supportant le pesticide sont les principaux facteurs pouvant avoir un impact sur la cinétique de cette réaction.

IV.8. Conclusion

Après l'application des produits phytosanitaires sur les cultures une grande quantité se disperse partout dans l'environnement. En raison du potentiel toxique de ces composés, il est nécessaire de connaître leur devenir environnemental.

Ces processus de dispersion sont très divers, liés entre eux et dépendent de nombreux facteurs. Il est d'autant plus difficile d'estimer les taux de contamination réels de ces composés dans l'environnement. Jusqu'à maintenant, la majorité des travaux réalisés dans ce domaine portent sur leur dispersion et leur dégradation dans les sols et les eaux. Plus récemment, l'étude de leur devenir atmosphérique mobilisé la communauté scientifique. Après plusieurs études de mesure des pesticides sur le terrain, ces résultats ont montré un vrai décalage entre les temps de vie théoriques et expérimentaux témoignant d'une mauvaise

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

connaissance des processus de dégradation des pesticides dans l'atmosphère. Or une estimation concernant la dégradation photochimique des pesticides (en phase homogène et en phase hétérogène) sont requises lors de la procédure d'homologation des substances actives. Et une mauvaise détermination des paramètres cinétiques peut avoir de lourdes conséquences sur l'autorisation de mise sur les listes d'homologation, et le marché d'une substance active.

Les études actuelles montrent globalement une différence significative entre les vitesses de dégradation en phase homogène et hétérogène. Des nombreux travaux ont expliqué cette différence par l'influence de la nature des particules. Par contre les données font défaut en réactivité hétérogène même si celle-ci est étudiée depuis quelques années, notamment sur les HAP.

En conclusion sur la compréhension du devenir atmosphérique des pesticides, il est très important de tenir compte de leur réactivité dans les différentes phases atmosphériques. Ainsi, ce travail se porte sur l'étude du devenir des pesticides dans l'atmosphère (réactivité hétérogène atmosphérique) qui consiste à déterminer les paramètres cinétiques des réactions de bupirimate avec l'ozone.

V. Propriétés physico-chimiques de pesticide étudié dans ce travail

Le bupirimate ($C_{13}H_{24}N_4O_3S$) est un fongicide du groupe des pyrimidines utilisé dans la lutte contre une grande variété d'organismes fongiques, surtout l'oïdium, qui s'attaquent à de nombreuses cultures de fruits et de légumes. Le bupirimate est dégradé dans le sol par hydrolyse, par action microbienne et, dans une moindre mesure, par voie photochimique pour donner l'éthirimol. Sa persistance dépend du pH, du type de sol, de la température, de la teneur en eau et de la population microbienne (**Fitzpatrick et al., 2001**). Des études sur le terrain ont indiqué une demi-vie de 63 jours dans le sol (**Soler et al., 2005**).

II.3.3.1. Structure chimique

La figure I.4 représente la structure chimique de la Bupirimate. Il s'agit 5-butyl-2-(éthylamino)-6-méthyl-4-pyrimidinyl dimethylsulfamate qui fait partie de la famille des pyrimidines.

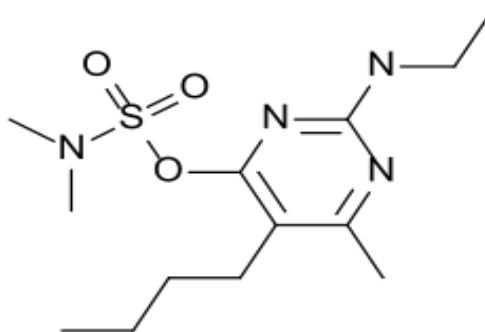


Figure I.3: Structure chimique du bupirimate.

II.3.3.2. Propriétés physico-chimiques et toxicité de bupirimate

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du bupirimate faisant l'objet de cette étude est présenté dans le Tableau I-1.

Tableau I-5: Propriétés physico-chimiques.

Formule brute	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S
Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	316.42
Solubilité - dans l'eau à 20°C (mg l ⁻¹)	13.06
Point de fusion (°C)	46.9
Coefficient de Partage octanol / eau (Log P) à pH7, 20°C	3.9
Constante de dissociation (pKa) à 25°C	4.4
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0.057
Constante de Henry à 25°C (Pa m ³ mol ⁻¹)	1.35

- **Coefficient de partage**

Le coefficient de partage octanol/eau est un paramètre de mesure de polarité d'un composé. Il mesure la distribution à l'équilibre de ce composé entre l'eau et le n-octanole. Ce dernier est un solvant apolaire choisi pour sa polarité similaire à celle des membranes biologiques. Ce coefficient reflète donc la capacité d'un composé à pénétrer passivement dans les organismes vivants. Le coefficient de partage octanol/eau du bupirimate est de 516 cm³/g. Ce paramètre, noté K_{OC}, représente le potentiel de rétention de cette substance active sur la matière organique du sol. La mobilité de la matière active est réduite par son absorption sur les particules du sol.

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- **Toxicité**

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

- la dose létale provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux (DL50). La toxicité aiguë du bupirimate par voie orale DL50 est 4000 (mg kg⁻¹)

- la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité de produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires. La dose journalière acceptable (DJA) du bupirimate pour l'homme est de l'ordre de 2 mg/kg/j.

- les concentrations létales 50 (CL50) dont l'ordre de grandeur est indiqué ci-après, sont observées :

- CL50 sur poissons : 1 mg/L
- CL50 sur daphnies : 7.3 mg/L
- CL50 sur algues : 50 mg/L

VI. Références

- Agenda annuel de l'AMIPHY**, Association Marocaine de négociants, Importateurs et Formulateurs des produits Phytosanitaires. *Imprimerie Kettani*. (2002).
- F.E. Ahmed**, *Trends in Analytical Chemistry*, 20, (2001) 649.
- R. Andreozzi**, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*, 53, (1999) 51.
- W.A.H. Asman**, A. Jorgensen, R. Bossi, K.V. Vejrup, B.B. Mogensen, M. Glasius, Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere*, 59, (2005) 1023.
- R. Atkinson**, R. Guicherit, R.A. Hites, W.U. Palm, J.N. Seiber, and P. De Voogt, Transformations of pesticides in the atmosphere: A state of the art *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, (1999) 219.
- R. Atkinson**, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, 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*, 26, (1997) 521.
- R. Atkinson**, J. Arey, Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102, (1994) 117.
- J.N. Aubertot**, J.M. Barbier, A. Carpentier, J.J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini M. Voltz (éditeurs), Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France). (2005).
- J.N. Aubertot**, J.M Barbier., A., Carpentier, J.J., L.Gril Guichard, P.Lucas, S.Savary, I. Savini, M. Voltz (éditeurs), Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. *Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref* (France). (2005).
- http://www.inra.fr/l_institut/expertise/expertises_realisees/pesticides_agriculture_et_environnement
- C. Barberá**, Pesticidas Agrícolas, Ed. Omega, Barcelona, España. 4^{ème}Ed, (1989) 603.
- C.Bedos**, P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. *Agronomie*, 22, (2002a) 35.
- C. Bedos**, P. Cellier, R. Calvet, E.,Barriuso, B. Gabrielle., Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, 22, (2002b) 21.
- S. Beernaerts**, P. Debongie, C. Devleeschouwer, A. Delvaux, And Pussemier, Réduction de la présence de résidus de produits phytosanitaires dans un petit bassin agricole belge. *Ingénieries d'état*, (2001) 135.
- C. Bliefert**, R. Perraud. Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. *Editions DeBoeck Université*, Paris, (2001) 477.
- R. Bellagamba**, P.A. Michaud, C. Comminellis, N. Vatisstas, Electro- combustion Of polyacrylates with boron-doped diamond anodes, *Electrochemistry Communications*, 4, (2002) 171.
- M.V. Beltran Barbisa**, and R. Coscollá Ramón, Residuos de plaguicidas en Manual para la utilización de productos fitosanitarios, *Consejería de Agricultura y Pesca*, Generalitat Valenciana, (1989).
- B. Benbakhta**, M. Fekhaoui, A. El Abidi, L. Idrissi, et P. Lecorre. Résidus de pesticides organochlorés chez les bivalves et les poissons de la lagune de Moulay Bousselham. *Afrique SCIENCE 03*, (2007) 146.
- H.L. Bethel**, J. Arey, and R. Atkinson, Products of the OH-initiated reaction of 3-hexene-2,5-dione. *Environmental Science and Technology*, 35, (2001) 4477.
- T.F. Bidleman** Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, 22, (1988) 361.
- F. Bonfatti**, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, De Battisti, A Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. *J Electrochem Soc*, 147, (2000) 592.
- B. Borkowski**, The catalytic oxidation of phenols and other impurities in evaporated effluents, *Wat. Res.*, (1967) 367.
- O. Briand**, F. Bertrand, R. Seux, M. Millet, Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of The Total Environment*, 288, (2002) 99.
- E. Brillas**, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, et J.A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron doped diamond electrode,

- Chemosphere*, 58 (2005) 399.
- E. Brillas**, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, et C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*, 49, (2004) 4487.
- R. H. Bromilow**, R. L. O. Rigitano, G. G. Briggs, K. Chamberlain, *Pestic. Sci.*, 19, (1987) 85.
- Bulletin Officiel Royaume du Maroc**, page 533, 15 Mai (1997).
- W.W. Brubaker**, and R.A. Hites, OH reaction kinetics of gas-phase α - and γ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. *Environmental Science and Technology*, 32, (1998) 766.
- M. Casanova**, L. André, M. Hascoet, Les produits antiparasitaires à usage agricole, Ed. Lavoisier, Paris, (1983).
- J.J. Carey**, C.S. Christ et S.N. Lowery. *Brevet US*, (1995).
- H.H. Cheng**, Pesticides in soil environment. An overview en “Pesticides in the soil environment: Process, impacts and modelling”, *Cheng Ed SSA Inc, Madison, Wisconsin*, (1990).
- S. Chiron**, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez and E. Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: State of the art. *Wat Res*, 34, (2000) 366.
- G. Ciardelli** et N. Ranieri, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Wat. Res*, 35, (2001) 567.
- M. Clementi**, G.M Tiboni., R. Causin., C. La Rocca, F. Maranghi, F. Raffagnato, R. Tenconi, Pesticides and fertility: an epidemiological study in Northeast Italy and review of the literature. *Reproductive Toxicology*, (2008) 26, 13–18.
- S. Cluzeau**, C. Paternelle, Index phytosanitaire, Ed. Acta Association de Coordination Technique Agricole, France, (1999).
- C. Comninellis**, Oxidation of organics by intermediates of waster discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, (1999) 228.
- C. Comninellis**, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica acta*, 39, (1994) 1857.
- L.G. Costa**, G. Giordano, M. Guizzetti, A. Vitalone, Neurotoxicity of pesticides: a brief Review, *Frontiers in Bioscience*, 13, (2008) 1240.
- W.M. Cornelis**, et D. Gabriels, Optimal windbreak design for wind-erosion control. *Journal of Arid Environments*, 61, (2005) 315.
- CPP**, Comité de la Prévention et de la Précaution, Risques sanitaires liés à l’utilisation de produits phytosanitaires, (2002) 22.
<http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapportspublics/024000113/index.shtml>
- R.H. Coupe**, M.A. Manning, W.T. Foreman, D.A. Goolsby, M.S. Majewski, Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, *Sci. Total Environ.*, 248, (2000) 227.
- J.V. Cross**, P.J. Walklate, R.A. Murray, Richardson G.M., Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: *Effects of spray liquid flow rate Crop Protection*, 20 (2001) 13.
- K. E. Day**, R. J. Maguire, Acute toxicity of isomers of the pyrethroid insecticide deltamethrin and its major degradation products to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, (1990) 1297.
- K.E. Day**, et V. Hodge, 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, (1996) 197.
- R. Delmas**, G. Mégie V.C. Peuch, Physique et chimie de l’atmosphère, *Collection Echelles*, (2005).
- S. Detoc**, Contamination des eaux par les pesticides : bilan national des données 1998-1999. *Ingénieries EAT*, (2001) 15.
- J.M. Deroux**, Caractérisation et évolution de la matrice organique des eaux de surface : approche méthodologique et analytique. *Thèse de troisième cycle*. Université de Pau et des pays d’Adour. (1996).
- A.L. Downing**, K.M. DeVanna., C.N. Rubeck-Schurtz., L. Tuhela, H. Grunkemeyer, Community and ecosystem responses to a pulsed pesticide disturbance in freshwater ecosystems. *Ecotoxicology*, (2008). 17, 539-548.
- Z. El Alami** 5th *MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean*

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- Countries. Agadir, Morocco. 21-24 November (2007) 21.
- M. El Rashidi**, « 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, (2012).
- M. El Rashidi**, O. El Mouden, A. Chakir, E. Roth, and R. Salghi, The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 45, (2011) 5997.
- T.V. Espallardo**, A.Munoz, M.Rodenas, M.Vazquez, E.Borras, M. Marques, A.Mellouki, J.Treacy, H.Sidebtom, Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-1 3-ol): simulation chamber studies, *Atmospheric Environment*. 45, (2011) 3704.
- S. Esplugas**, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, et M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Wat. Res*, 36, (2002) 1034.
- FAO/UNEP/WHO**; Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues, *World Health Organization*, Geneva, (1989).
- V. Feigenbrugel**, A. Le Person, S. Le Calvé, A. Mellouki, A. Muñoz, and K. Wirtz, Atmospheric fate of dichlorvos: Photolysis and OH-initiated oxidation studies, *Environmental Science and Technology*, 40, (2006) 850.
- J. Feng**, L.L. Houk, D.C. Johnson, S.N. Lowery, J.J. Carey, Electrochemical of Anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone, *J. Electrochem. Soc*, 142, (1995) 3626.
- B. Finlayson-Pitts**, and J. Pitts, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere (2000).
- B. Finlayson-Pitts** and J. Pitts, Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental Techniques. *Wiley Interscience*, (1986) 285.
- L. J. Fitzpatrick**, John R. Dean. Pressurised fluid extraction of bupirimate and ethirimol from aged soils. *Journal of Chromatography A*, 918 (2001) 429.
- H. Floesser-Muller**, W. Schwack, Photochemistry of organophosphorus insecticides, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 172, (2001) 129.
- Food Marketing Institute**, Trends: Consumers attitudes and the supermarket, *Food Marketing Institute*, Washington D.C, (1988).
- P. Gallezot**, N.Laurain et P.Isnard, Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts, *Appl. Cata. B*, 9, (1996) 17.
- H. Gamal**, b. Ibrahim, I. Ahmad, b. Askar, A. Abdul Rahman Aba Alkhail, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 91 (2008) 180.
- J. Gan**, B. Yang, Y. Zhang, X. Shu, C. Liu, and J. Shu, Products and kinetics of heterogeneous reaction of suspended vinclozolin particles with ozone. *Journal of Physical Chemistry*, 114, (2010) 12231.
- M. Garmouma**, C. blanchard, A. chesterikoff, P. Ansart And M.chevreuil, Seasonal transport of herbicides in small stream draining an agricultural bassin: mélarchez (France). *Water research*, 31, (1997) 1489.
- A.C. Gereke**, M.Schharer, H.P. Singer, S.R. muller, R.P. schwarzenbach, M.Sagesser, U. ochenbein And G. Popow, Sources of pesticides in surface waters in switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potential. *Chemosphere*, 48, (2002) 307.
- Y. Gil** and C. Sinfort, Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review. *Atmos. Environ*, 39, (2005) 5183.
- H. Gillet** And E.Dabéne. Contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires. *Bulletin technique d'information*, (1994) 34.
- D. E. Glotfelty**, M. M. Leech, J. Jersey, A.W. Taylor, Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.*, 37, (1989) 546.
- V. Gouy**, J.c. Dur and V. Chaplain. Mécanisme de transfert dans les eaux de ruissellement de l'isoproturon et du diuron au cours d'une pluie artificielle. *In Actes du 27ème congrès du GFP, BRGM-Orléans*, 21-22Mai. (1997).
- V. Gouy**, J.J. Grill, B. Laillet, C. Garon-Boucher, J.F. Dubemet and Cann, Suivi du transfert des produits phytosanitaires versants et exemple de moélisation globale, (1998).
- E.E. Grafton-Cardwell** and P. Gu, Conserving vedalia beetle, *Rodolia cardinalis* (Mulsant) (Coleoptera: Coccinellidae), in citrus: a continuing challenge as new insecticides gain registration. *J. Econ. Entomol.* 96, (2003) 1388.
- B. Grass**, B.W. Wenclawiak, H. Rüdél, Influence of air velocity, air, temperature, and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil, *Chemosphere*, 28, (1994) 491.
- F. Hachami**, R. Salghi, M. Mihit, L. Bazzi, K. Serrano, A. Hormatallah, M. Hilali, Electrochemical destruction of methidation by anaodic oxidation using a boron-doped diamond electrode electrode. *Solar*

- Energy*, 6, (2008) 4927.
- CRC Handbook** of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C, (2003).
- W.H. Hatcher** and G.W. Holden, Hydrogen Peroxide as an Oxidising-Agent in Acid Solution. II, *Proceedings and Transactions of The Royal Society of Canada*, 18, (1924) 231.
- J.M Hatcher**, K.D. Pennell, G.W. Miller, Parkinson's disease and pesticides: a toxicological perspective. *Trends in Pharmacological Sciences*, 29, (2008) 322.
- D.E. Heard**, and Pilling M.J., *Chem. Rev.*, 103, (2003) 5163.
- D.E. Heard** and M.J. Pilling, Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chem. Rev.*, 103, (2003) 5163.
- P.T. Hollan**, C.P. Malcolm, Multiresidue Analysis of Fruits and Vegetables in Emerging Strategies for Pesticide Analysis in T. Cairns, J. Sherma (Eds.) CRC Press, Boca Raton, Florida, (1992).
- Y. Huang**, X. Zhao, S. Luan. Uptake and biodegradation of DDT by 4 ectomycorrhizal fungi, *Science of the Total Environment* 385, (2007) 235.
- B. Huart**, F. Pailler, B. Trique and I. Richardel. Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème. *Ann. Fals. Esp. Chim*, 86, (1993) 171.
- IARC**, International Agency for Research on Cancer, World cancer report, (2003).
<http://www.iarc.fr/en/Publications/PDFs-online/World-Cancer-Report>
- J. Iniesta**, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comminellis, *Electrochim. Acta*, 46, (2001) 3573.
- IRACE** Scomprtement des triazines et des phényurées dans les eaux de surface : Etude des interactions herbicide-colloides. *Thèse de 3ème cycle*, Université de paris 6, (1998).
- ITCF**, 10 ans d'expérimentations qualité des eaux. Nitrate et phytosanitaires dans les eaux de drainage et de ruissellement. *Compte rendu d'eaais- la jailliére*, 44 (1999) 28.
- B. M. Jenkins**, A.D. Jones, S.Q. Turn, R.B. Williams, Particle concentrations, gasparticle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, 30, (1996) 3825.
- C. E. Junge**, Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *Fate of pollutants in air and water environments*. New York. (1977).
- T.F. Kahan**, N.O.A. Kwamena, and D.J. Donaldson, Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films. *Atmospheric Environment*, 40, (2006) 3448.
- J.R Kelley** and J.M. Duggan, Gastric cancer epidemiology and risk factors. *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, (2003) 9.
- A. Khaled Osman**, H. Gamal Ibrahim, I. Ahmad Askar, A. Abdul Rahman, Biodegradation kinetics of dicofol by selected microorganisms Pesticide, *Biochemistry and Physiology*, 91, (2008) 180.
- M. Khemis**, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, et F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model, *Chem. Eng. Sci.*, 61, (2006) 3602
- C.E. Kolb**, D.R. Worsnop, Zahniser, P. Davidovits, L. Keyser, M.E. Leu, M.J. Molina, D.R. Hanson, A.R. Ravishankara, L.R. Williams, M.A. Tolbert, Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In Progress and Problems in Atmospheric Chemistry. Barker, J.R. (Ed.), *Advances in Physical Chemistry Series*, World Scientific, Singapore, (1994) 771.
- J. Krenger**, Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, (1990-1996). *The science of the total environment*, 216, (1998) 251.
- F. Kuncil** and J.M. Bollag, Microbial Degradation of Heterocyclic Pesticides, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 37, (1996) 246.
- N.-O.A. Kwamena**, M.E. Earp, C.J. Young, and J.P.D. Abbatt, Kinetic and product yield study of heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone, *Journal of Physical Chemistry*, 110, (2006) 3638.
- N.O.A. Kwamena**, M.G., Staikova, D.J. Donaldson, I.J. George, and J.P.D. Abbatt, Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *Journal of Physical Chemistry*, 111, (2007) 11050.
- N.O.A. Kwamena**, J.A. Thornton, and J.P.D. Abbatt, Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* 108, (2004) 11626.
- E.S.C. Kwok** and R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ*, 29, (1995) 1685.
- E.S.C. Kwok**, R. Atkinson, and J. Arey, Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environmental Science and Technology*, 26, (1992) 1798.
- P. Lafrance**, O. Banton and P. Gagne, Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesurés sur 6

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs. *Rev. Sci. Eau*, 10, (1997), 439.
- K. Lanyi** and Z. Dinya, Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine, urea and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchem. Journal*, 80, (2005) 79.
- P. Larsson**, L. Okla, P. Woin, Atmospheric transport of persistent pollutants governs uptake by holarctic terrestrial biota. *Environ. Sci. Technol.*, 24, (1990) 1599.
- M. Laughling** and P. Mineau, The impact of agricultural practices on biodiversity, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 55, (1995) 201.
- E. Leffrang**, Organic waste destruction by indirect electrooxidation, *Separation science and technology*, 30, (1995) 1883.
- Le Person, A.**, Mellouki, A., Muñoz, A., Borrás, E., Martín-Reviejo, M. and Wirtz, K., 2007. Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO{radical dot} radicals. *Chemosphere*, 67, (2007) 376.
- R.C Loehr**, Pollution Control for Agriculture, *Academic Press*, New York, 382 (1977).
- J. Loki**, K.Rajkai, E.A. Czyz, A.R. Dexter, E. Diaz-Pereira, E. Dumitriu, R.Enache, H. Fleige , R. Horn, D.de la Rosa, C. Simota, SIDASS project Part 4. Wind erodibility of cultivated soils in north-east Hungary. *Soil and Tillage Research*, 82, (2005) 39.
- G.R.P. Malpass**, D.W. Miwa, S.A.S. Machado, b. Olivi, A.J. Motheo, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 37, (2006) 565.
- F. Marliere**, Mesure des pesticides dans l'atmosphère. *Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air*, (1999) 569.
- B. Marselli**, j.Gomez, P.A Michaud, M.A Rodrigo.,and Comminelliss, Electrogenation of hydroxyl radicals on boron doped diamond electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 150, (2003) 79.
- A. Meyer**, J. Chrisman, J.C Moreira, S. Koifman. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, *State of Rio de Janeiro, Brazil. Environ Res*, 93, (2003)264.
- M.Millet**, H.Wortham, A.Sanusi, P.Mirabel, Atmospheric Contamination by Pesticides : Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 4, (1997) 172.
- N. Motohashi**, H. Nagashima, C. Parkanyi, B. Subrahmanyam, and G. Zhang, *Journal of Chromatography A*, 754, (1996) 333.
- A.Munoz**, T.V. Espallardo, H.Sidebttom, M.Rodenas, E.Borrás, M.Vazquez, M.Raro, et A.Mellouki Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide)in the gas phase, *Atmospheric Environment*, 49, (2012) 33.
- K.F. Nordstrom**, et S. Hotta, Wind erosion from the cropland in the USA : a review of problems, solutions and prospects. *Geoderma*, 121, (2004) 157.
- ORP**, Observatoire des Résidus de Pesticides, site internet consulté en septembre (2008).
<http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>
- ORSB**, Observatoire Régional de Santé de Bretagne, Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances (2001).<http://www.observatoirepesticides.gouv.fr/index.php?pageid=244>
- Office of prevention, pesticides** and toxic substances united states environmental protection agency Washington, D.C; (2006).
- W.U. Palm**, M. Elend, H.U. Krüger, and C. Zetzsch, Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂, *Chemosphere*, 38, (1999) 1241.
- W.U. Palm**, M. Elend, H.U. Krueger, and C. Zetzsch, OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environmental Science and Technology*, 31, (1997) 3389.
- R.L Pelegrino**, Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions, *J. Braz. chem. Soc.*, 13 (2002) 60.
- G. Petrelli** and A.Mantovani, Environmental risk factors and male fertility and reproduction, *Contraception*, 65 (2002) 297.
- M. Pflieger**, « Etude de la dégradation photochimique des produits phytosanitaires sorbés à la surface des aérosols atmosphériques », Université de Provence, (2009).
- M. Pflieger**, M. Goriaux, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski, A. Monod, and H. Wortham, Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, (2009) 2215.
- M. Pflieger**, I. Grgic, Z. Kitanovski, L. Nieto, and H. Wortham, The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmospheric Environment*, 45, (2011) 7127.
- M. Pflieger**, A. Monod, and H. Wortham, Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmospheric*

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- Environment, 43, (2009b) 5597.
- The Pesticide Manual BCPC** (British Crop Protection Council), 11th edition, (1997).
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Proposition concernant le chlordécone, (2005).
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Débarrasser le monde des pop : visite guidée de la convention de stockholm sur les polluants organiques persistants (2005c). <http://chm.pops.int/>.
- A.M. Polcaro**, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for Wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 29, (1999) 147.
- U. Pöschl**, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner, 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, (2001) 4029.
- K. Rajeshwar**, Ibanez J. G., Swain G. M., *Electrochemistry and the environment, Journal of Applied Electrochemistry*, 24, (1994) 1077.
- K. Rajeshwar**, J. Ibanez, *Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Environmental Electrochemistry, Academic Press, (1997)*.
- Rapport sur l'Etat de l'Environnement du Maroc** (REEM): Synthèse. Observatoire National de l'Environnement du Maroc Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement, Rabat, (2001).
- Rapport d'une mission de l'Office Alimentaire et Vétérinaire** (OAV) 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. 21 Novembre (2006).
- Règlement canadien n° 04-041** sur l'utilisation des pesticides. Ville de Montréal, 5 mai (2004). http://www2.ville.montreal.qc.ca/divers/pdf/Reglement-Pesticides_vf.pdf
- J.D. Rodgers**, W. Jedral, N.J. Bunce .Electrochemical oxidation of chlorinated Phenols. *Environ Sci Technol*, 33 (1999) 1453.
- E.P. Rosen**, E.R. Garland, and T. Baer, Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *Journal of Physical Chemistry*, 112, (2008) 10315.
- H. Rudel**, Volatilization of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere*, 35, (1997)143.
- A. Savall**, Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents, *Chimia*, 49 (1995) 23.
- A. Sanusi**, M. Millet, P. Mirabel, H. Wortahm, Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ*, 33, (1999) 4941.
- N. Sauret** M. Millet P. Herckes, P.Mirabel, H. Wortham, Analytical method using gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry for the determination of Striazines and their metabolites in the atmosphere. *Environ. Pollut.*, 110, (2000) 243.
- N. Sauret**, « Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes », *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. (2002)*.
- N. Sauret**, H. Wortham, J.P. Putaud, P. Mirabel, Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.*, 42, (2008) 544.
- K. Scott**, *the IchemE Research Event, (1994)* 344.
- R.B.Schäfer**, T. Caquet, K. Siimes, R. Mueller, L. Lagadic, M. Liess, Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.*, 382, (2007), 272.
- M. Schiavon**, C. Ganier And J.M Portal. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires: état et origine. *Agronomie*, 15, (1995) 157.
- M. Scheringer**, M. Salzman, M. Stroebe, F. Wegmann, , K. Fenner, and K. Hungerbühler, Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environmental Pollution*, 128, (2004) 177.
- A. Scheyer**, 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, (2004).
- D.M Schreinemachers**, Birth malformations and other adverse perinatal outcomes in four U.S. Wheat-producing states. *Environ. Health Perspect*, 111, (2003) 1259.
- S. Seignez**, C. Pulgarin, P. Péringier, C. Comminellis, et E. Plattner, Dégradation des polluants organiques industriels, *Swiss. Chem.*, 14, (1992) 25.
- J.H. Seinfeld**, and S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change. *John Wiley and Sons Inc.*, New Jersey. (2006).

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

- M. Segal-Rosenheimer**, and Y. Dubowski, Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry*, 111, (2007) 11682.
- M. Segal-Rosenheimer**, and Y., Dubowski, Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, (2008) 262.
- M., Segal-Rosenheimer**, R. Linker, and Y. Dubowski, Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 13, (2011)506.
- C. Soler**, J. Mañes, Y. Picó. Routine application using single quadrupole liquid chromatography–mass spectrometry to pesticides analysis in citrus fruits, *Journal of Chromatography A*, 1088 (2005) 224.
- J.L. Sotelo**, J.M. Encinar, F.J. Beltran et F.J. Benitez, Degradacion de acido maleico en disolucion acuosa mediante mezclas ozono-oxigeno, *Anales Quimica*, 85, (1989) 286.
- C. W. Spicer**, E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastring, J. M. Hubbe, J. D. Fast, et C. Berkowitz, Unexpected high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* 394, 23, (1998) 353.
- I.M. Stoppelli**, S.A. de Brito, S. Crestana, Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, 31, (2005) 731.
- C.Tomlin**, The ed-Pesticide Manual, 12th ed.; *British Crop Protection Council: Surrey, U.K.*, (2002).
- E. Topp**, I. Scheunert; A. Attar, F. Korte, *Environ. Saf.*, 11 (1986) 219.
- S. Trasatti**, Electro catalysis by oxides - Attempt at a unifying approach, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 125.
- I. Tron**, Effets chroniques des pesticides sur la santé : *état actuel des connaissances*, Janvier 2001.
- E.C. Tuazon**, R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, A.M. Winer, and J. Pitts, Atmospheric loss processes of 1,2-dibromo-3-chloropropane and trimethyl phosphate. *Environmental Science and Technology*, 20, (1986) 1043.
- E.C. Tuazon**, R. Atkinson, S.M. Aschmann, M.A. Goodman, and A.M. Winer, Atmospheric reactions of chloroethenes with the OH radical. *International Journal of Chemical Kinetics*, 20, (1988) 241.
- A. Valverde**, E. González, Cuadernos Monográficos 3: Análisis de Residuos de Plaguicidas en Hortalizas. I- Método de Extracción”, *Instituto de Estudios Almerienses*, Almeria. (1989).
- F. Van Den Berg**, R. Kubiak, W.G. Benjey, M.S. Majewski, S.R. Yates, G.L. Reeves, J.H. Smelt, and A.M.A. Van Der Linden, Emission of pesticides into the air. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, (1999) 195.
- H.M.G. Van Der Werf**, Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 60, (1996) 81.
- W.A.J. Van Pul**, T.F. Bidleman, E. Brorstrom-lunden, P.J.H. Builtjes, S. Dutchak, J.H. Duyzer, S.E.Gryning, K.C. Jones, H.F.G. Van Dijk., H.A. Van Jaarsveld, Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. *Water Air Soil Pollut.*, 115, (1999) 245.
- J.F. Viel**, B. Challier, A. Pitard, D. Pobel, Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health.*, 53, (1998) 65.
- J.B. Unsworth**, R.D. Wauchope, A.W. Klein, E. Dorn, E. Zeeh, S.M. Yeh, M. Akerblom, K.D. Racke, B. Rubin, Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.*, 71, (1999) 1359.
- D. Wabner** and C. Grambrow, Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 195, (1985) 95.
- G.W. Ware**, E.J. Apple, W.P., Cahill, P.D., Gerhardt, K.R. Frost, Pesticide drift. II. Mist blower vs. aerial application of sprays. *Journal of Economic Entomology*, 62, (1969) 844.
- R.D. Wauchop**, the pesticide content of surface water draining from agricultural field. *Journal of environmental quality*, 7 (1978) 459.
- E. Weiss**, K. Groenen-Serrano, A. Savall, Ch.Comninellis, *J Appl Electrochem*, 37(2007) 41.
- J. C. White**, M. J. I. Mattina, B. D. Eitzer, W. I. Berger, *Chemosphere*, 47 (2002) 639.
- A. Wieckowski**, The classification of adsorption processes of organic compounds on platinum electrode. The role of water molecules chemisorbed on platinum, *Electrochim. Acta*, 26, (1981)

Chapitre I Revue bibliographique sur la dégradation des pesticides

1121.

- H. Yamasaki**, K. Kuwata, H. Miyamoto, Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 16, (1982) 189.
- B. Yang**, Y. Zhang, J. Meng, J. Gan, and J. Shu, Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environmental Science and Technology*, 44, (2010) 3311.
- V. Yusà**, C. Coscollà, W. Mellouki, A. Pastor, M. de la Guardia, Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *J. Chromatogr. A* (2009).

Chapitre II :
Protocoles
Expérimentaux &
Méthodes Analytiques

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour :

- L'analyse des résidus de pesticides sur les fruits de tomates
- La dépollution des reliquats de pulvérisation agricole chargés de Bupirimate par voie électrochimique.
- L'étude de la dégradation atmosphérique de la Pyridine, la Pyrimidine, le 4-méthylpyrimidine, le Bupirimate et le Pyrrole.

I. Dégradation électrochimique des pesticides

I.1. Les électrodes

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 le 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 de Bupirimate trois électrodes ont été employées à savoir le platine, le dioxyde d'étain et le diamant dopé au bore.

1.1.1. Electrode de platine

Le platine est un matériau utilisé traditionnellement en électrochimie. C'est un métal noble, très bon conducteur d'électricité et stable dans la plupart des électrolytes. Le diagramme d'équilibre potentiel-pH permet de connaître les domaines de stabilité du platine à ses différents degrés d'oxydation en fonction du pH de la solution (Figure II.1). Dans le domaine de stabilité de l'eau diverses formes du platine apparaissent en fonction du potentiel de

travail, notamment des formes oxydées. L'activité catalytique est justement liée à la présence de ces oxydes de surface (Bockris et al., 1983), dans lesquelles sont impliqués de nombreux processus d'oxydo-réduction des composés organiques. Cette connaissance du comportement électrochimique de l'électrode de platine est très importante. Suivant le potentiel d'arrêt des balayages, le matériau de surface est différent et donc les propriétés electrocatalytiques le sont aussi (Gattrell et Kirk, 1993).

Par exemple, pour tester la capacité d'adsorption d'un composé organique sur une électrode dont la surface est constituée de platine métallique (Gattrell et Kirk, 1993), il est nécessaire de stopper le traitement préalable à un potentiel situé autour de 0,5 V / ESH.

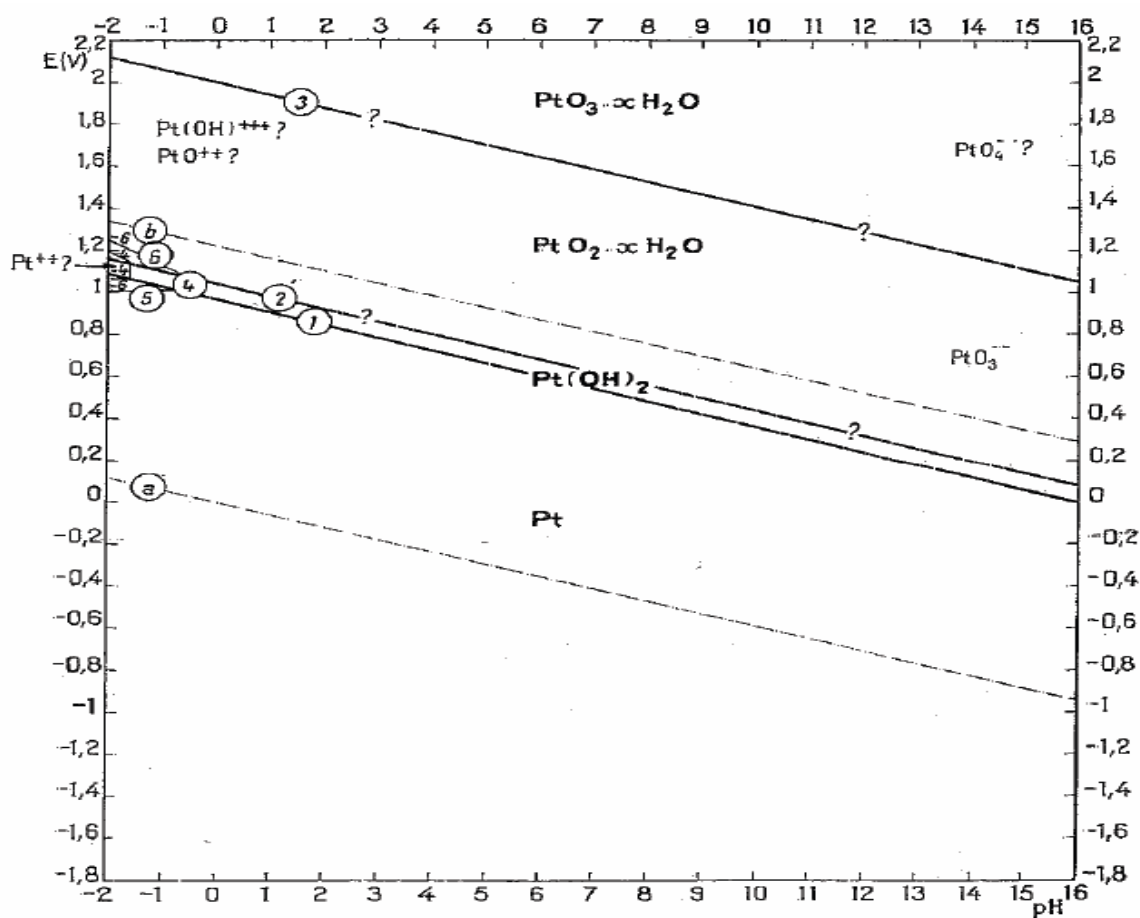


Figure II.1. Diagramme de potentiel-pH à 25°C du Platine (Pourbaix, 1974).

1.1.2. 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 stœchiométrie 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 II-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**).

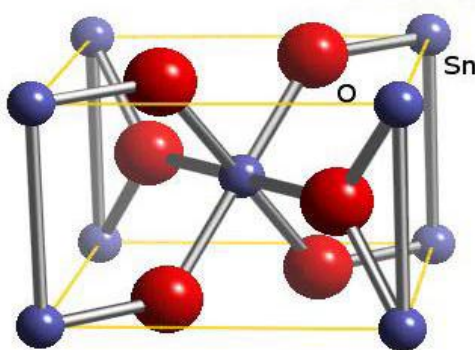


Figure II.2 Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

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 1,75 V / ESH en milieu acide ($\text{pH} = 2$). 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.

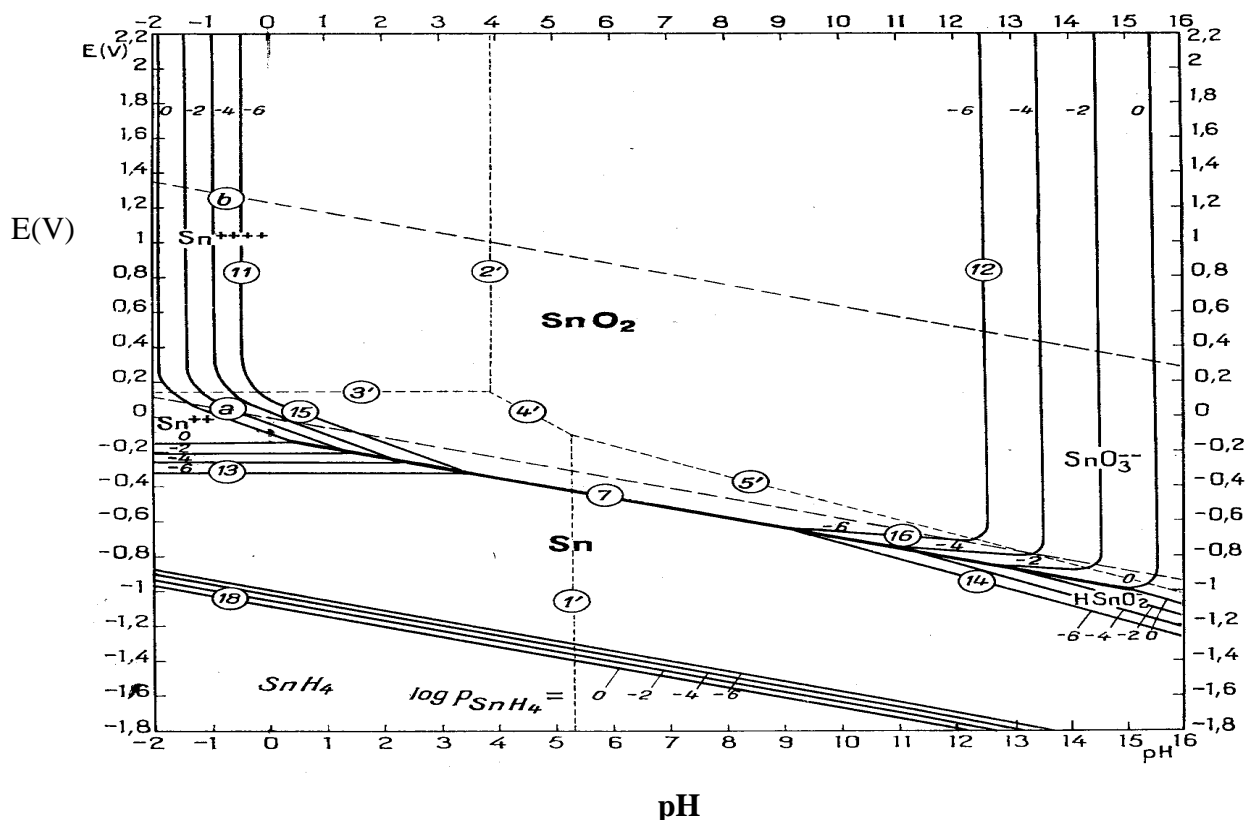


Figure II.3 Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système étain-eau, stabilité de SnO_2 en milieu aqueux (Deltombe et al., 1963).

1.1.3. 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 ; Sukhadou 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. Le substrat est une plaque de diamant poly cristallin dopé au bore, identique aux wafers utilisés en microélectronique. La plaque, d'épaisseur 0,5 mm, possède une surface de 1 cm² (**Figure II.4**).

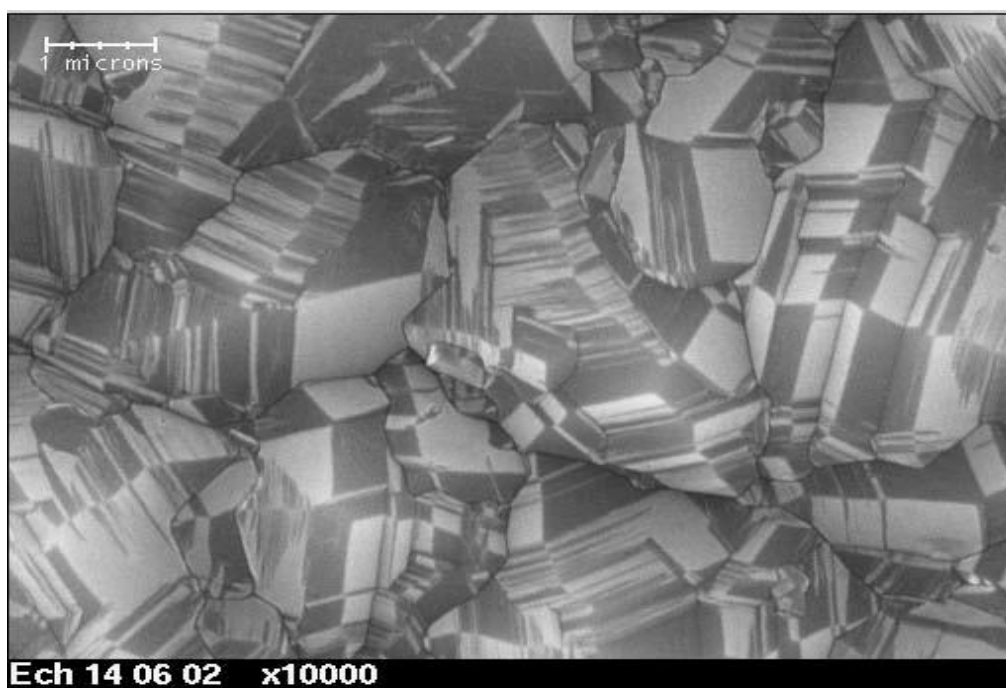


Figure II.4 Image en Microscopie Electronique à Balayage d'un échantillon de diamant dopé au Bore. (Swain, 1999)

Les films de diamant dopé au bore possèdent des propriétés électrochimiques remarquables qui les distinguent nettement des autres électrodes de carbone hybridé sp², 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 sp². 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 spectroélectrochimiques. 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.2. Montage de dégradation électrochimique des pesticides

La technique électrochimique utilisée au cours de ce travail est constituée d'un potentiostat-galvanostat (modèle PGP 201) qui permet de réaliser une électrolyse et mesurer la charge consommée. L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes de capacité 100 mL (Figure II.5). L'électrode de travail (ET) est un matériau de diamant dopé au bore (DDB) ou de SnO₂ de surface 1 cm². La contre électrode (CE) est une plaque de platine. L'électrode au calomel saturé (ECS) est utilisée comme référence (ER).

On introduit la solution à étudier dans la cellule électrochimique en présence de 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 120 min. Le pH et le potentiel sont constamment contrôlés.

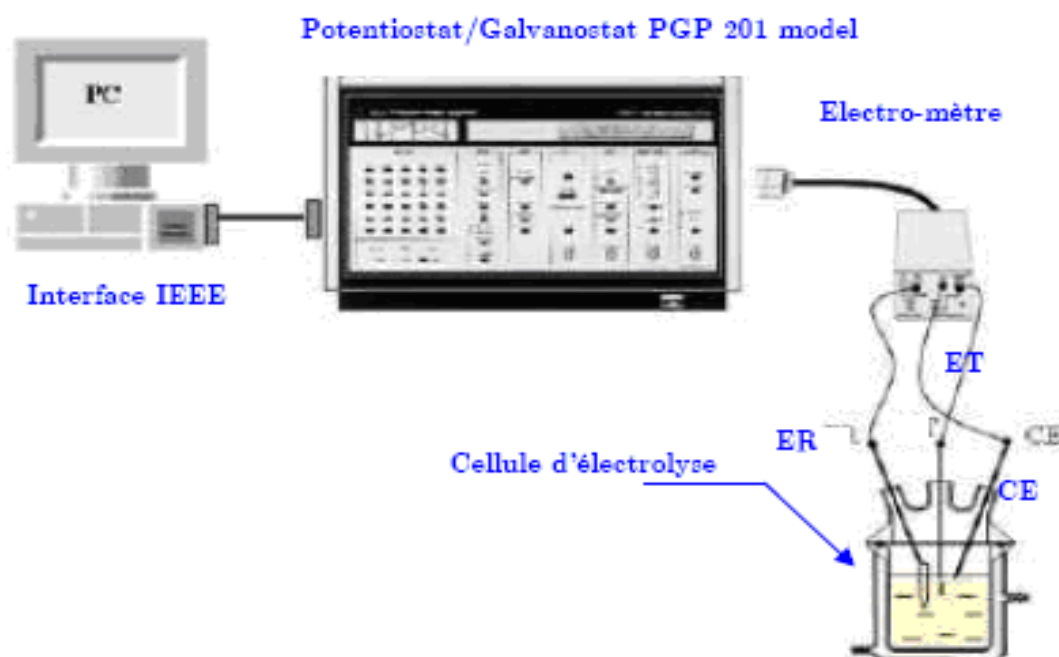


Figure II.5. Montage électrochimique utilisé pour l'électrolyse du bupirimate.

Lors de l'électrolyse, le courant imposé varie entre 20 et 60 mA. Les prélèvements de 5 mL se font toutes les 30 minutes d'électrolyse afin de procéder aux analyses de la Demande chimique en oxygène (DCO), aux mesures par spectrophotométrie UV et par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La régénération des électrodes de DDB et de SnO₂ est faite par l'acide sulfurique H₂SO₄ (1M).

Durant cette étude nous avons utilisé le bupirimate comme agent polluant. La solution d'électrolyse est préparée dans un électrolyte support en chlorure de sodium à différentes concentrations.

I.3. Techniques analytiques

I.3.1. Détermination de la demande chimique en oxygène

La détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) se fait selon la méthode AFNOR (Torimoto et al., 1996). Elle consiste à oxyder 2,5 ml d'échantillon d'eau par 1,5 mL de K₂Cr₂O₇ de concentration 0,24 N et 3,5 mL de H₂SO₄ concentré à 150°C pendant 2

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

heures. L'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) 0,12 N. La valeur de la DCO est calculée à partir de l'expression II-1 :

$$DCO = \frac{(V_{(SDM)tém} - V_{(SDM)éch}) \times C_{SDM}}{V_0} \times 8000 \text{ mg d'O}_2/\text{L} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$V_{(SDM)tém}$: Volume de sel de Mohr versé pour l'essai à blanc.

$V_{(SDM)éch}$: Volume de sel de Mohr versé pour l'échantillon.

C_{SDM} : Titre de la solution de sel de Mohr.

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

Le taux de minéralisation est exprimé en pourcentage d'abattement de la DCO selon par la relation II-2 :

$$\% DCO = \frac{(DCO)_i - (DCO)_t}{(DCO)_i} \cdot 100 \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$(DCO)_i$: Valeur de la DCO en (mgO₂/L) à l'instant initial.

$(DCO)_t$: Valeur de la DCO en (mgO₂/L) à l'instant t.

La détermination de la DCO nous permet de suivre l'efficacité du courant instantané. En effet cette efficacité du courant instantané (ECI) durant l'oxydation électrochimique est calculée par l'équation élaborée par (Bellagamba et al, 2002) :

$$ECM = FV \frac{(DCO)_0 - (DCO)_t}{8It} \quad (\text{II-3})$$

où I est le courant (A), F est la constante de Faraday (96487 C) et V est le volume de l'électrolyte (L). DCO_0 et DCO_t représentent la concentration d'oxygène dissous au temps 0 et t respectivement.

1.3.1. Analyse du pesticide par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par capture d'électron

1.3.1.a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue et extrêmement sensible. Son développement est dû, entre autre, à sa polyvalence permise par le

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

grand nombre de phases stationnaires disponibles ainsi que 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.

Cette technique a été utilisée pour :

- Le suivi de la dégradation électrochimique du Bupirimate.
- La détermination des résidus des pesticides dans les fruits de tomates
- Le suivi de la cinétique de dégradation hétérogène du Bupirimate par rapport à l'ozone.

1.3.1.b. 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 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 volume de 50 mL du même solvant. L'ensemble est soumis à une agitation mécanique pendant 5min. Après décantation, les phases organiques sont rassemblées puis séchées sur sulfate de sodium anhydre avant d'être évaporées sous vide à l'aide de l'évaporateur puis reprises dans 5 mL d'hexane. Ce volume est soumis à une évaporation sous courant d'azote. Enfin, le résidu sec obtenu est solubilisé dans 1 mL d'hexane pour être analysé en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (CPG/ECD).

1.3.1.c. Conditions chromatographiques

Les analyses chromatographiques sont réalisées par un chromatographe en phase gazeuse de type 6890N Agilent Technologies équipé avec un port d'injection pour les colonnes capillaires avec ou sans division, d'un injecteur automatique, de deux détecteurs à capture d'électron (μ ECD) et deux colonnes chromatographiques de type capillaire. L'injecteur est porté à une température de 250°C. Le programme de température démarre à 80°C pour atteindre 250°C avec un gradient de 15 °C/min. Le détecteur est à 300 ° C. Deux colonnes capillaires permettent de faire la séparation : une colonne HP-5 (5% de copolymère

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

de diphenyle- 95% diméthylpolysiloxane, longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm et épaisseur du film 0,52 μm) et une colonne HP-1701 (14%copolymère decyanopropylphényle 86%diméthylesiloxane; longueur 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm et épaisseur du film 0,25 μm). On travaille avec deux colonnes différentes pour améliorer la qualité des résultats obtenus. La concentration obtenue correspond à la moyenne des deux concentrations trouvées en utilisant les deux colonnes. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 2,6 mL/min. Le gaz d'appoint est l'azote avec un débit de 60 mL/min. Les données sont acquises par un équipement contrôlé à l'aide d'un logiciel HP Chem-Station, piloté par ordinateur.

1.3.2. Analyse par spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie UV est basée sur le principe d'absorption des ondes électromagnétiques appartenant à la gamme des ondes UV par les composés chimiques. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert qui montre, pour des solutions diluées, une relation de proportionnalité entre l'absorbance de composé incolore et sa concentration selon l'équation II-4:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (\text{II-4})$$

où

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- C (en mol.L^{-1}) est la concentration de l'espèce absorbante
- L (en cm) est l'épaisseur de la cuve
- ε_{λ} (en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Les échantillons sont prélevés au cours de l'électrolyse à intervalles de temps croissants puis introduits dans un spectrophotomètre à balayage UV/Vis de marque Shimadzu (AG/07/00/007) grâce à une cellule en quartz d'épaisseur 1 cm.

II. Détermination des résidus de pesticides dans les fruits de tomate

II.1. Standards analytiques, réactifs et solvants

Les standards analytiques utilisés sont de marque Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne). Les produits testés sont : procymidone, cyhalothrine, endosulfan, iprodione, bifenthrine, deltaméthrine, tau-fluvalinate, chlorothalonil, cyperméthrine, fenhexamide, folpet et carbendazime. Ils ont une pureté variant entre 98 et 99,8%.

Au cours de nos analyses, nous avons utilisé des réactifs et des solvants de qualité pestipure et pour analyse de marque Panreac (Barcelone, Espagne) (sulfate de sodium anhydre, cartouche d'absorption de florisil (16-30 mesh) de type Sigma (St.Luis, MO, USA), acétone, hexane, dichlorométhane, acétate d'éthyle et diéthyl éther).

Les solutions mères des standards analytiques sont préparées dans l'acétone et les solutions filles injectées dans CPG sont diluées dans l'hexane par dilution des solutions mères.

II.2. Extraction liquide-liquide

L'extraction des pesticides à partir des fruits de tomate est faite selon la méthode de **Charles et al (1991)**. Elle consiste à peser 50 g d'échantillon broyé dans un bocal auxquels 100 mL d'acétone sont rajoutés avant homogénéisation pendant 2 minutes. Le bocal bien fermé est porté sur une table d'agitation horizontale pendant deux heures. Le mélange obtenu est décanté sur un entonnoir garni d'un tampon de la laine de verre sans entraîner les parties solides. A nouveau, 50 mL d'acétone sont rajoutés au bocal et soumis à agitation pendant deux minutes. Ce nouvel extrait est versé sur l'entonnoir.

300 mL d'eau distillée et 30 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium sont versés dans une ampoule à décanter de capacité 1000 mL et extrais par 70 mL de dichlorométhane. On agite pendant cinq minutes par le culbuteur. Après avoir laissé séparer les deux phases, la décantation est réalisée en au moins dix minutes pour éviter les émulsions. La phase inférieure constituée par le dichlorométhane est soutirée et recueillie dans un ballon muni d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre surmonté de 2 cm d'épaisseur de sulfate de sodium. La phase aqueuse est à nouveau extraite par 70 mL de dichlorométhane. Après cinq minutes d'agitation, la solution est décantée 10 min et recueillie dans le même ballon. L'entonnoir est lavé par 20 mL d'hexane qui favorise l'évaporation du

dichlorométhane. Les filtrats sont ensuite évaporés à l'évaporateur rotatif sous vide à une température inférieure à 50°C. Enfin, le résidu est repris par 10 mL de solution acétone/Hexane (10%/90%). 1 mL de cette solution est purifié par élution par 4 mL d'une solution éther/hexane (60%/40%). 1 µL de la solution purifiée est injecté dans la chromatographie en phase gazeuse.

III. Dégradation atmosphérique des pesticides

III.1. Etudes en phase homogène

III.1.1. Etudes spectroscopiques

L'objectif de ces études est de déterminer les spectres d'absorption UV-visible des composés étudiés. Ces composés sont susceptibles de se photolyser par les lampes (254-365 nm) utilisées en chambre de simulation atmosphérique. En effet, la photolyse des composés peut contribuer à une consommation et induire des erreurs dans la mesure des constantes de vitesses. Les photo-fragments peuvent aussi influencer sur les cinétiques de formation des produits. En outre ces mesures permettent également de compléter les bases de données spectroscopiques utilisées pour la mesure de la concentration de ces composés sur le terrain d'une part et d'autre part, couplées aux mesures de rendement quantique, elles permettent de calculer la constante de la photodissociation atmosphérique des composés étudiés.

Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour mesurer les sections efficaces d'absorption UV-visible des composés étudiés.

- Un monochromateur couplé à une caméra CCD (ICARE-Orléans).
- Un monochromateur couplé à un photomultiplicateur (GSMA-Reims).

III.1.1.a. Etudes à ICARE Orléans : Monochromateur couplé à une caméra CCD.

Les spectres d'absorption UV-visible des composés hétérocycliques azotés étudiés ont été réalisés à température ambiante (297 ± 3) K au moyen d'un spectromètre imageur ACTON, modèle SP2300i, de 300 mm de focale, possédant trois réseaux montés sur tourelle : 1800 traits/mm, 1200 traits/mm, 600 traits/mm, couplé avec une caméra CCD (Charge Coupled Device) ROPER (Modèle PIXIS 1024*256 pixels). La cellule d'absorption est en pyrex de

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

longueur $L=1\text{m}$ (Quartz, 2.5 cm de diamètre) et d'une lampe au deutérium et de fenêtres en quartz (figure II.6).

La cellule d'absorption utilisée à Orléans est à double paroi et permet donc une régulation de la température par la circulation d'un fluide thermostat. Les intensités lumineuses transmises au spectromètre en présence et en absence d'une concentration C du composé à étudier notées, respectivement $I(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$, permettent de déduire les sections efficaces d'absorption $\sigma(\lambda)$ à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$\ln (I_0(\lambda)/I(\lambda)) = \sigma(\lambda)CL \quad (\text{II-5})$$

$\sigma(\lambda)$ s'exprime en $\text{cm}^2\text{molecule}^{-1}$, L , la longueur de la cellule en cm et C , la concentration en molécule cm^{-3} . Dans le domaine de longueur d'onde utilisé lors de ces études (200-400 nm), le spectromètre est calibré à l'aide des raies d'une lampe à mercure (253.7, 296.7, 313.2 et 365.0 nm) avec une résolution de 0.1 nm. Le contrôle du spectromètre, l'acquisition des données et leur traitement sont informatisés.

Dispositif et Procédure expérimentale

Dans un premier temps, le bruit de fond résiduel du spectromètre est mesuré. Puis, après nettoyage à l'hélium et pompage de la cellule, on enregistre le rayonnement incident de la lampe deutérium $I_0(\lambda)$ au travers de la cellule vide, auquel est soustrait le bruit de fond. Ensuite, l'intensité absorbée $I_i(\lambda)$ par le composé est mesurée pour différentes concentrations C_i introduites. En moyenne une dizaine de spectres à des concentrations différentes sont enregistrés. Au cours de l'expérience, il est régulièrement vérifié qu' $I_0(\lambda)$ ne varie pas par de nouveaux enregistrements du faisceau en absence du composé. Les mesures sont réalisées en statique et en écoulement de manière à évaluer les pertes possibles de composé par photodissociation ou absorption sur les parois de la cellule.

Les incertitudes sur le chemin optique, la pression et l'absorbance sont estimées respectivement 1 %, 5% ,et 5% chacun, conduisant à une erreur maximale de (10 % - 20%) sur les valeurs des sections efficaces d'absorption.

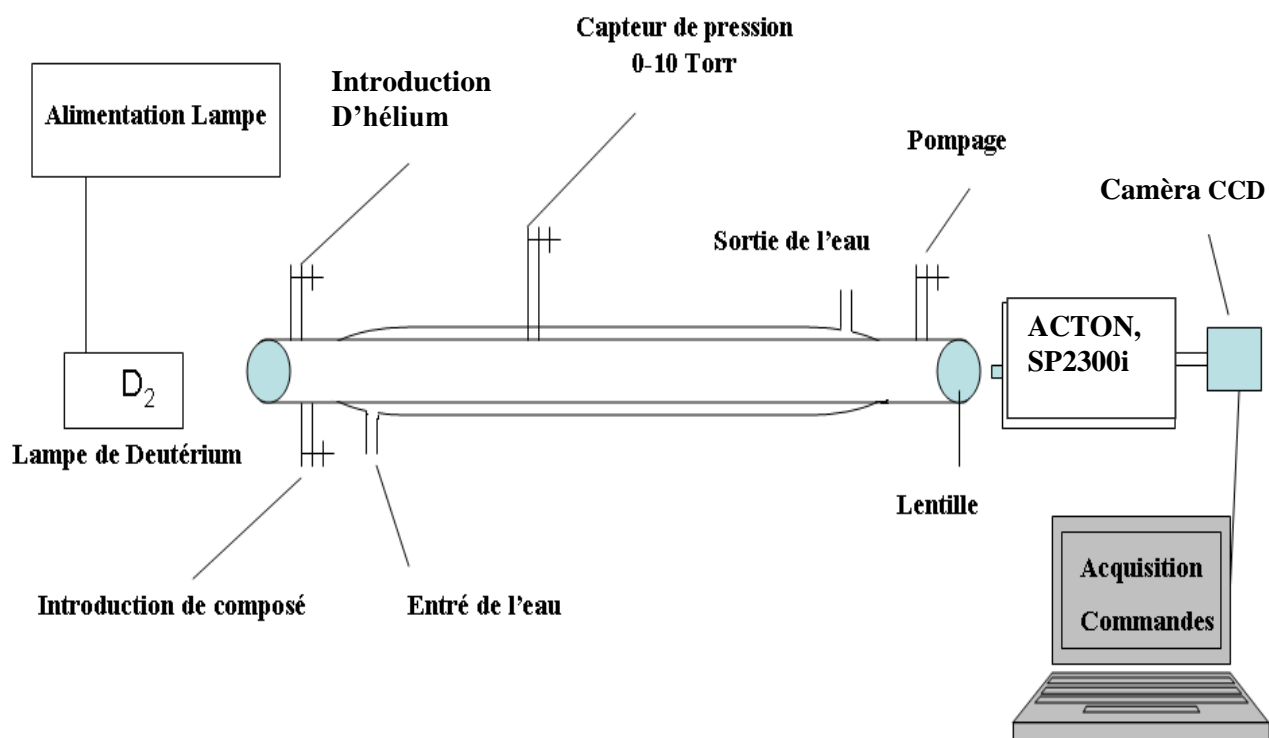


Figure II.6. Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV (ICARE - Orléans).

III.1.1.b. Etude à Reims: Monochromateur couplé à un photomultiplicateur (PM).

La figure II.7 représente le dispositif expérimental de mesure des sections efficaces d'absorption (σ) utilisé au GSMA-Reims. Il consiste en un spectromètre **Jobin-Yvon HR 640** équipé d'un monochromateur de type Czerny-Turner (2400 traits/mm, dispersion 0,26 nm/mm) et d'un photomultiplicateurs (Hamamatsu R955) pour la détection du faisceaux émis par la lampe à deutérium (200-400) nm à travers la cellule d'absorption en pyrex d'une longueur de 0,50 m. L'ouverture de la fente du monochromateur peut aller de 40 à 180 μm , ce qui donne une résolution spectrale entre 0,05 et 0,2 nm. Le spectromètre est calibré à l'aide d'une lampe à mercure basse pression, avec une précision de $\pm 0,02$ nm. Au cours de nos expériences la température est régulée entre 40-80°C à l'aide des résistances chauffantes et la pression est mesurée par un capteur de pression **Baratron MKS** dans le domaine de pression de 0-10 Torr. A noter que chaque composé est purifié avant son utilisation. La purification de l'échantillon est réalisée par plusieurs cycles de refroidissements à l'aide de l'azote liquide, puis pompage et retour à la température ambiante.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

Le vide est réalisé par pompage de la cellule pendant 2 heures. Dans un premier temps le bruit de fond résiduel du spectromètre est mesuré. Ensuite, le rayonnement incident de la lampe à deutérium $I_0(\lambda)$ à travers la cellule vide est enregistré. Le bruit de fond lui est soustrait. On introduit alors le composé jusqu'à la pression voulue. Les spectres $I(\lambda)$ sont enregistrés à différentes pressions. Au cours de l'expérience, on vérifie régulièrement qu' $I_0(\lambda)$ ne varie pas par grâce à de nouveaux enregistrements de spectres en absence du composé. Les mesures sont réalisées en statique. Le spectre de la section efficace correspond à la moyenne de plusieurs spectres extraits à partir de différentes concentrations.

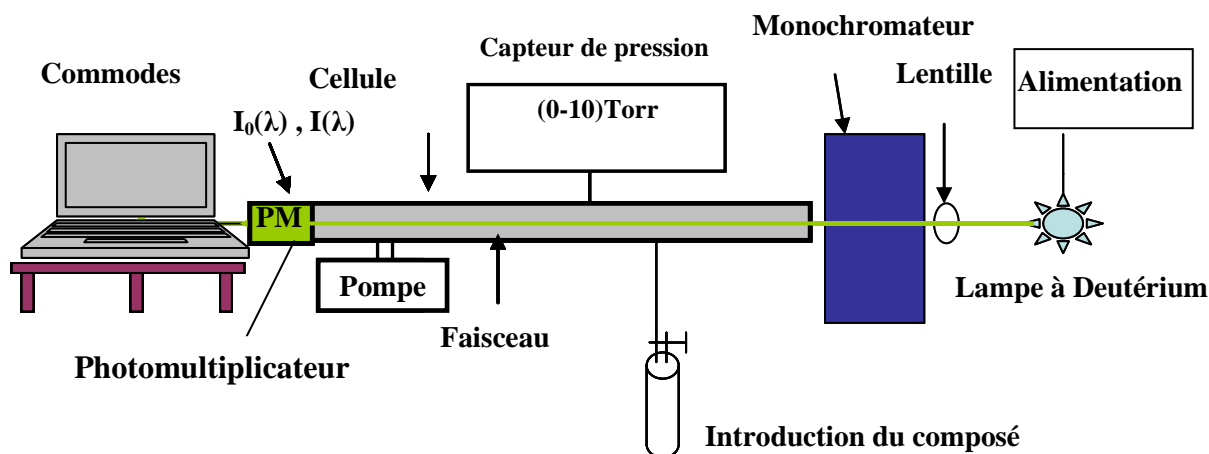


Figure II.7 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie d'absorption UV-Vis (GSMA - Reims).

III.2. Etudes cinétiques

III.2.1. Les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA)

Une bonne compréhension du devenir atmosphérique des composés organiques volatils émis dans l'atmosphère nécessite de travailler dans des conditions opératoires maîtrisées et contrôlées. Pour cela, nous avons utilisé des chambres de simulation atmosphérique qui permettent de cibler des scénarios atmosphériques simplifiés partant de conditions connues. Plusieurs instrumentations analytiques sont associées aux chambres permettant ainsi de suivre en temps réel les changements de la composition chimique du milieu réactionnel dans la phase gazeuse en se rapprochant des conditions atmosphériques.

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

Les expériences cinétiques ont été réalisées dans trois enceintes différentes et complémentaires:

- la grande chambre de simulation atmosphérique CSA d'ICARE –Orléans qui a permis les études cinétiques des réactions avec l'ozone et les radicaux OH avec la pyridine;
- la petite chambre de simulation atmosphérique d'ICARE qui a été utilisée pour les études cinétiques des réactions de photolyse et d'oxydation par les radicaux OH des composés hétérocycliques tels que la pyrimidine et le pyrrole ;
- la chambre de simulation atmosphérique du GSMA de Reims où les expériences d'oxydation du 4-méthylpyrimidine par les radicaux OH ont été étudiées.

III.2.1.a. *La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (7,3 m³)*

- *L'enceinte réactionnelle*

Cette chambre de simulation atmosphérique a été décrite lors de précédents travaux de thèse (**Le Person, 2006; Oussar, 2005**). Le schéma du dispositif expérimental est présenté ci – dessous (**Figure II.8, et Figure II. 9**).

L'enceinte réactionnelle est constituée de parois en téflon de 0.05 mm d'épaisseur portées par une structure rigide en métal. Elle est de forme parallépipédique (2,2 m x 1,5 m x 2,2 m), son volume est de 7,3 m³ et son rapport surface / volume de 3 m⁻¹. Deux ventilateurs en téflon permettent d'assurer l'homogénéité du système en moins de deux minutes. La chambre est également équipée d'un système de miroirs de White in situ permettant d'atteindre un trajet optique de 148 m. Elle est couplée à un spectromètre IRTF (Nicolet Magna 5700).

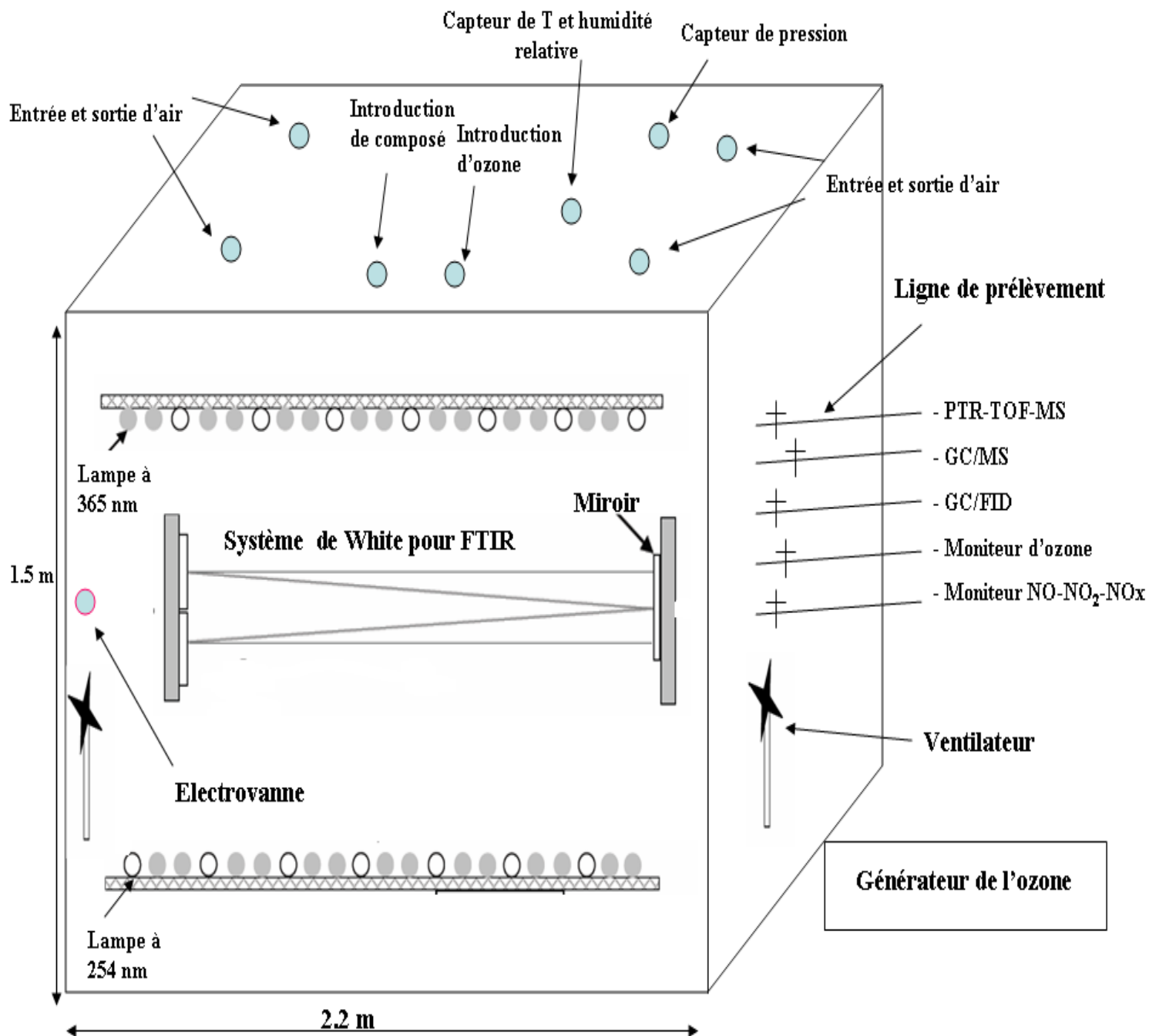


Figure II.8. Schéma de la Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans avec les techniques analytiques disponibles.



Figure II.9 La Grande Chambre de Simulation Atmosphérique d'ICARE d'Orléans.

L'introduction des réactifs et le prélèvement des gaz au cours de l'expérience s'effectuent par divers orifices via des tubes en acier inoxydable ou en Téflon. Deux ventilateurs en Téflon positionnés sur des faces opposées de l'enceinte assurent le mélange des réactifs en moins de deux minutes.

Le nettoyage de la chambre s'effectue à l'aide d'un débit de l'ordre de 100 L min^{-1} assurant environ 10 fois le renouvellement du volume de la chambre (environ 12 heures). La surpression de la chambre est continuellement mesurée avec un capteur de pression différentielle (MKS Instrument Inc., 0-10 Torr) qui correspond à la différence des pressions enceinte-salle. Elle est régulée à 0,8 Torr au cours du nettoyage.

Le contrôle du nettoyage de la chambre est assuré par deux débitmètres massiques de 200 L min^{-1} (Mass Flow Controller, Tylan General, 2900 Séries) et 50 L min^{-1} (Mass Flow Controller, Bonkhorst Hi-TEC).

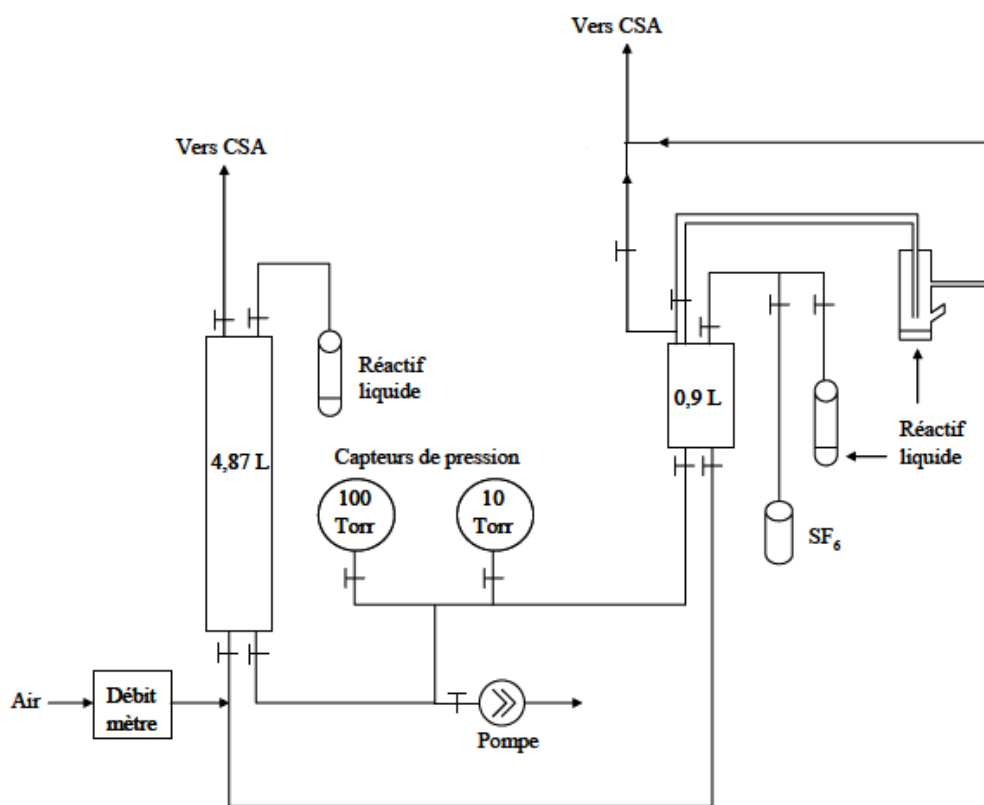


Figure II.10 Dispositif d'introduction des réactifs dans la grande chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE.

L'air comprimé est purifié par un système de purification d'air (Donaldson Ultrafilter, Deutschland GmbH) muni d'un sécheur par adsorption. Ce générateur délivre de l'air avec des concentrations résiduelles d'ozone et d'hydrocarbures inférieures à 1 ppb.

Les expériences sont effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique. Pour les expériences de photo-oxydation, deux types de lampes équipent la paroi interne de la chambre : 28 lampes centrées sur 365 nm et 14 centrées sur 254 nm (UV-A T-40 L, 40W, VIBER LOURMAT). Pour les expériences d'ozonolyse, l'ozone est généré par un ozoniseur qui fonctionne par décharge électrique sur un débit d'oxygène (O₂, Air Liquide). Ce système permet une introduction rapide dans la chambre en atteignant la concentration désirée en quelques secondes. L'acquisition des données (débits, O₃, NO/NO₂/NOX, ...) et les fonctions de commande (débits, allumage des lampes, ...) sont contrôlées par une carte NI PCI-6229 (National Instruments, 16 bits, 700 kHz), contenant 32 entrées et 4 sorties analogiques. Les données sont centralisées et visualisées en temps réel par le logiciel LabVIEW (Version 7.1 Development System).

La concentration d'ozone est suivie par un analyseur d'ozone (HORIBA, APOA- 370) pour des concentrations d'ozone inférieures à 1 ppm et par FTIR pour des concentrations d'ozone supérieur à 1ppm.

- **Instrumentation**

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour le suivi cinétique de milieu réactionnel :

- **Un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) in situ** (Nicolet Magna 5700) couplé à une cellule multi-réflexions (cellule de White) permettant un trajet optique de 148 m. Cet instrument fonctionne dans le moyen-Infra-Rouge de 600 à 4000 cm^{-1} . Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 1 cm^{-1} sur un temps variant de 2-10 min selon la vitesse de changement de la composition chimique du mélange réactionnel par co-addition de 40 à 130 scans. Nous avons utilisé comme détecteur, le semi-conducteur HgCdTe/B refroidi à l'azote liquide à une température proche de 77K. Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OMNIC (OMNIC, Thermo Electron Corporation, Version 6.2).
- **Deux moniteurs d'ozone (Horiba, APOA-360 et Thermo Electro Corporation 49C).** Ces analyseurs nous permettent de mesurer les concentrations d'ozone par absorption UV à une longueur d'onde de 254 nm. Par conséquent, ces moniteurs sont sensibles à toutes les espèces absorbantes à 254 nm. Il se peut qu'il y ai des interférences lors de mesures en présence des composés qui absorbent à la longueur d'onde de 254 nm.
- **Deux moniteurs de NO-NO₂-NO_x, (Horiba, APNA 360 et Thermo Environnement 42i).** NO et NO₂ sont mesurés par chimiluminescence de NO₂* (NO₂ excité). En effet NO est transformé en NO₂ par réaction avec O₃ avec un convertisseur au Molybdate. NO₂* revient ensuite à l'état fondamental par l'émission d'un photon. Cette libération de lumière est appelée réaction de « chimiluminescence ». Elle n'est pas spécifique aux dioxydes d'azote et peut se produire avec tous les composés qui peuvent subir une réaction de chimiluminescence avec l'ozone et en particulier les alcènes. D'autres espèces azotées sont également susceptibles d'interférer tels que l'acide nitrique ou nitreux.
- **Un analyseur par PTR-TOF-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry).** Le PTR-TOF-MS a été utilisé dans ce travail pour la première fois au niveau de la grande chambre de simulation atmosphérique d'ICARE, car cette technique permet un suivi

simultané et en continu des composés organiques volatils (COV) (**Lindinger et al. 1998**). La méthode est basée sur l'ionisation des molécules par transfert du proton de l'ion H_3O^+ . Comme la méthode d'ionisation est douce (**Réaction II-6**), les taux de fragmentation des composés sont très faibles et la masse du principal ion produit est équivalente à la masse molaire du COV plus un ($\text{M}+1$).



Avec ce mode d'ionisation, les molécules ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau ($<166,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ne peuvent pas être détectées. Ceci permet la détection de gaz à l'état de trace dans l'atmosphère car les ions H_3O^+ ne réagissent pas avec les principaux constituants de l'air (O_2 , N_2 ...) à cause de leur faible affinité protonique.

L'instrument est composé de trois parties (**Figure II.12**) (**Lindinger et al. 1998**) :

- La source d'ion H_3O^+ qui produit de hautes concentrations de proton par décharge cathodique dans de la vapeur d'eau pure.
- Le « drift tube » où les COV de l'échantillon sont mis en contact avec H_3O^+ afin que la réaction de transfert de proton puisse s'effectuer. L'air prélevé généralement dans la chambre de simulation atmosphérique ou dans l'air ambiant est soumis au transfert de proton injectés dans le tube de dérive par l'intermédiaire d'une entrée de type venturi (pression dans le tube de dérive est de l'ordre de $\sim 2.2 \text{ mbar}$).
- L'analyseur constitué d'un système d'analyse quadripôle. Une haute résolution de temps de vol (TOF) du spectromètre de masse sépare les ions en fonction de leur masse sur le rapport de la charge (m / z). La résolution est suffisante pour distinguer les molécules isotopes et rend possible une identification non ambiguë.

Le signal obtenu est proportionnel au rapport de mélange du COV. La génération des ions H_3O^+ et l'ionisation chimique des COV sont contrôlées individuellement et spatialement séparées. Les conditions constantes et bien définies offrent la possibilité de calculer les concentrations absolues sans calibration ou utilisation de standards. Néanmoins, l'inconvénient majeur du PTR-MS est qu'il peut uniquement déterminer la masse de l'ion produit qui n'est pas forcément un indicateur suffisant pour l'identification du COV, ce qui est le cas, par exemple, en présence d'isomères (**Lindinger et al., 1998**).

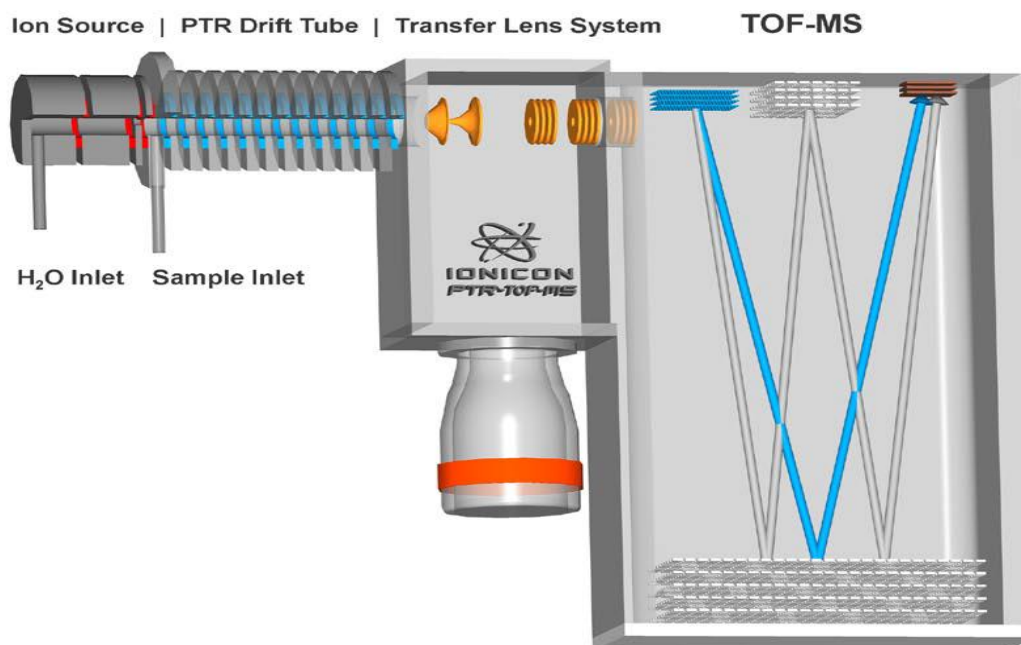


Figure II.11 Vue schématique de l'instrument PTR-TOF-MS

Le PTR-TOF-MS offre plusieurs avantages. Cette technique combine une très faible limite de détection en ligne avec la vitesse et la haute résolution d'un spectromètre de masse.

La composante TOF donne la capacité d'analyser un spectre de masse tout en une fraction de seconde avec une résolution de masse d'environ $5000 \text{ m} / \Delta m$ (FWHM) dans le mode de voltage. Même les espèces isotopiques peuvent donc être séparées sans changer la gamme de masse instrumentale. La gamme de linéarité est de plus de six ordres de grandeur. La **figure II.12** montre un exemple de séparation des isotopes par PTR-TOF-MS $\sim 5000 \text{ m} / \Delta m$ (FWHM) de résolution.

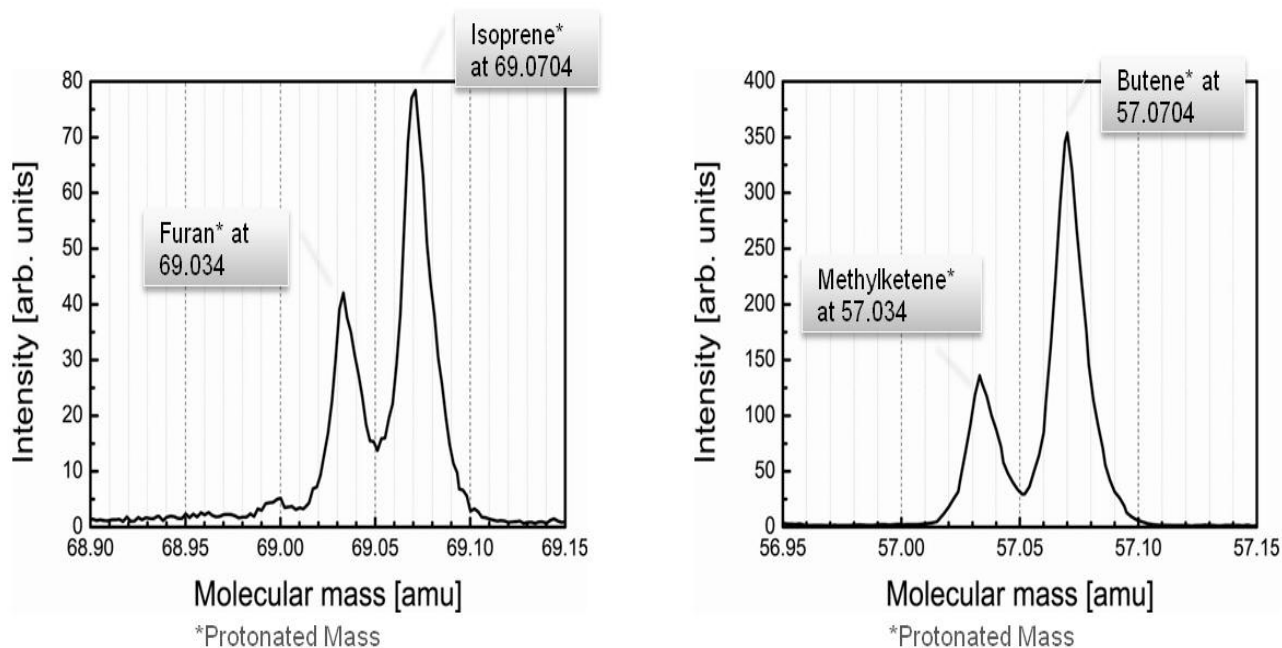


Figure II. 12: Exemple de la séparation des isotopes par le PTR-TOF-MS (Lindinger et al. 1998).

Les caractéristiques générales de la PTR-TOF-MS sont une résolution de ~ 5000 m/ Δm (FWHM), une limite de détection inférieure à 10 pptv, une sensibilité de 30 cps/ppbv et une gamme de concentrations accessibles entre 10 pptv et 10 ppmv.

III.2.1.b. La Petite Chambre de Simulation Atmosphérique d'Orléans (200 L)

La chambre de simulation de petit volume d'Orléans a été décrite précédemment dans plusieurs thèses (Le Calvé, 1998; Thévenet, 2000; Magneron, 2002; Oussar, 2005; Eldib, 2006; Leperson ; 2006).

La chambre de simulation d'un volume de 200 L se compose d'un sac en Téflon FEP soudé d'épaisseur 0.05 mm et d'environ 200 L de volume suspendu dans une enceinte parallélépipédique en bois (100 × 120 × 150 cm). L'irradiation s'effectue par l'intermédiaire de 12 lampes. Six d'entre elles émettent à 254 nm (Sylvania G30W de longueur de 90 cm) et les six autres entre 300 et 460 nm avec un maximum vers 365 nm (Philips, TL 20W de longueur 90 cm). Ces lampes sont accrochées sur les deux faces horizontales de l'enceinte en bois dont l'intérieur est recouvert de plaques d'aluminium pour uniformiser les rayonnements. Durant les expériences, l'intérieur de l'enceinte est balayé en permanence par un flux d'air sec permettant de stabiliser la température de la chambre deux à trois degrés autour de la

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

température ambiante. Deux lignes en tube Téflon sont reliées à la chambre pour l'introduction des réactifs et le prélèvement. La **figure II.13** représente la description de la petite chambre d'Orléans (ICARE).



Figure II.13 La petite Chambre de Simulation Atmosphérique de ICARE d'Orléans.

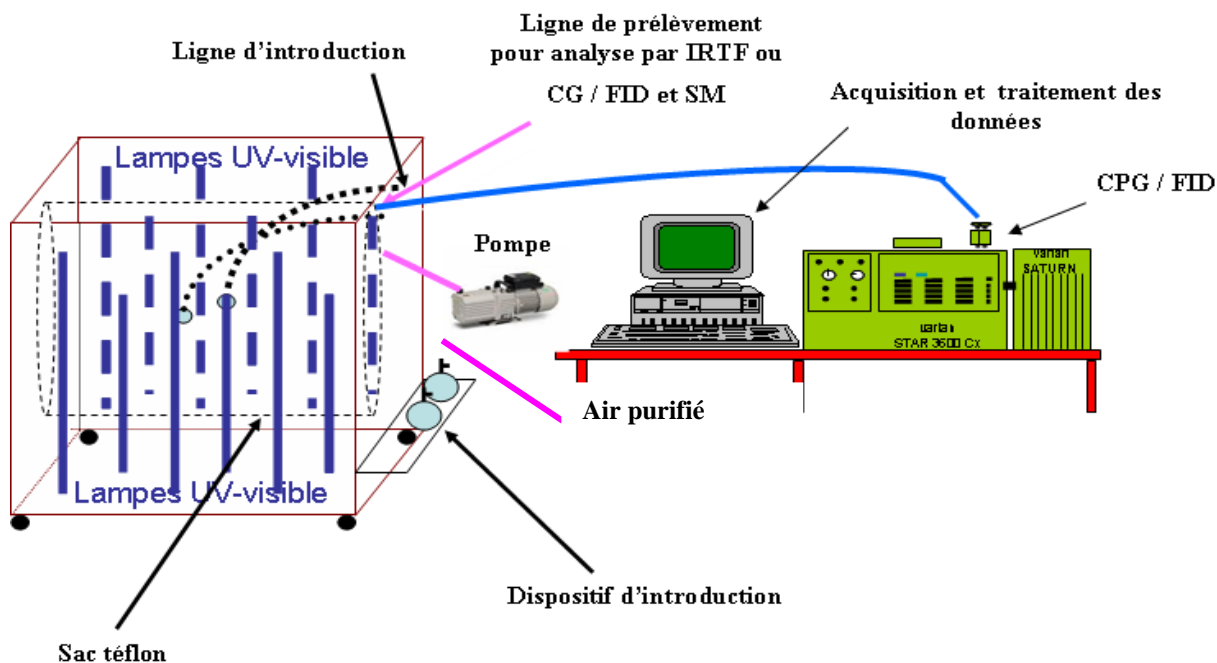


Figure II.14 Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique d'Orléans (200 L).

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

Les réactifs sont introduits dans un ballon de volume 596 mL. La pression à l'intérieur de ce ballon est contrôlée par deux capteurs de pression (monomètre capacitif Tylan 0-10 torr et 0-100 torr). Au moment de l'introduction d'un réactif, le ballon est balayé par de l'air purifié pendant quelques minutes avec un débit de 10 L/min pour introduire la totalité du réactif dans la chambre.

La concentration du réactif est calculée avec la loi de boyle-mariotte:

$$[\text{Réactif}] \text{ (en ppm)} = (P_{\text{ballon}} * V_{\text{ballon}}) / (P_{\text{sac}} * V_{\text{sac}})$$

Avec :

P_{ballon} : Pression du ballon mesurée par les capteurs de pression (en Torr).

V_{ballon} : Volume du ballon égal à 579 mL (~ 0.579L).

P_{sac} : Pression du sac égale à la pression atmosphérique (~ 760 Torr).

V_{sac} : Volume total d'air introduit dans le sac (en L).

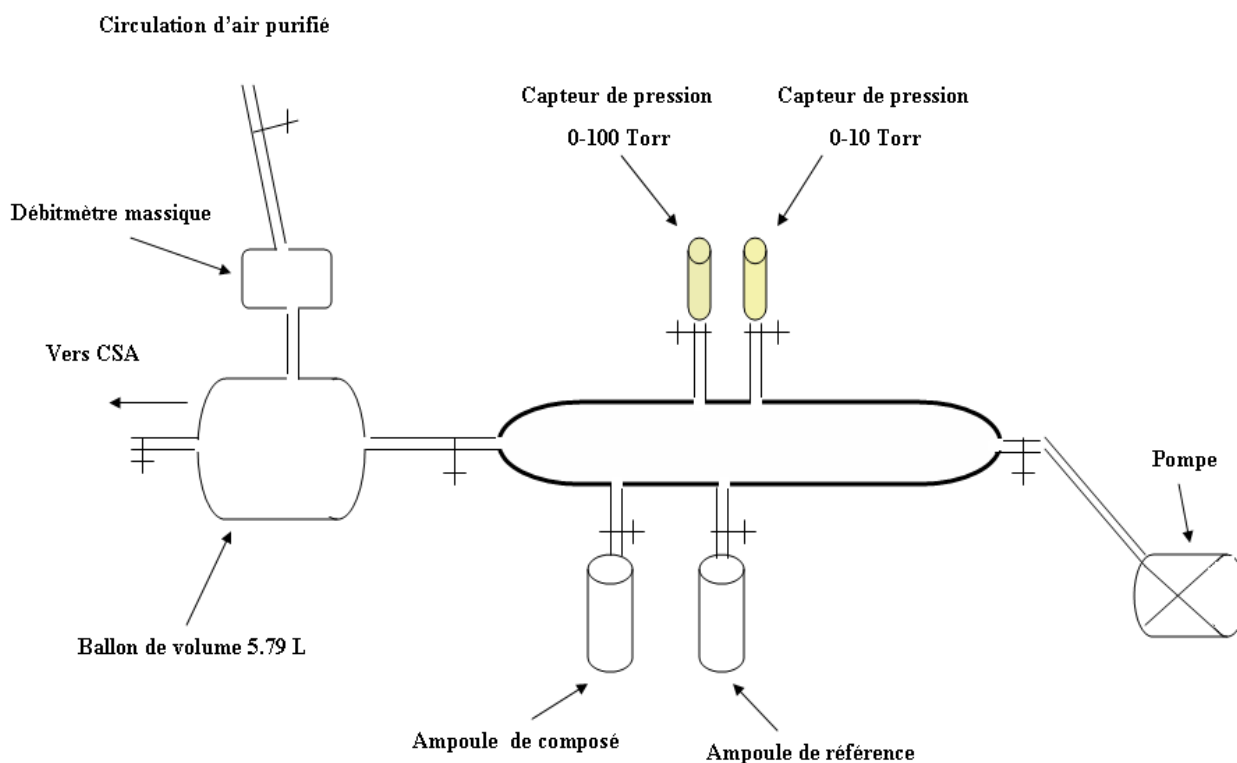


Figure II.15 Dispositif d'introduction des réactifs dans la chambre de simulation atmosphérique (200L) d'Orléans.

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse (CPG/FID) avec détection par ionisation par flamme (GC-FID, Varian Star 3600Cx). Le détecteur FID est alimenté en dihydrogène et en air purifié produit par le générateur d'air (Packard 2500). La ligne de prélèvement est un tube de téflon connecté au sac par une vanne pneumatique liée au CPG/FID. Cette vanne permet d'introduire les produits dans la colonne capillaire. Cette colonne est de type DB1, JW, 30 m / 0,32 mm / 5 µm et permet de séparer les différents composés contenus dans l'échantillon d'air prélevé dans la chambre de simulation atmosphérique.

Les radicaux OH[•] sont produits dans le milieu réactionnel par la photolyse du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂ :



L'injection du peroxyde d'hydrogène se fait à l'aide d'une seringue de volume 200 µl à travers un septum situé sur la ligne d'introduction. Il suffit ensuite d'allumer les lampes à 254 nm pour produire les radicaux OH.

III.2.1.c. La Chambre de Simulation Atmosphérique de GSMA de Reims (64 L)

C'est un réacteur à triple parois, réalisé en pyrex de forme cylindrique. L'enceinte centrale du réacteur est une cellule double paroi à réflexions multiples de 20 cm de diamètre et de 2m longueur. Son volume total est de 64 L avec un rapport surface/volume de l'ordre 21 m⁻¹. Les réflexions multiples sont contrôlées par un jeu de miroirs dont le rayon de courbure est de 2 m. Ils sont conçus pour travailler dans le domaine spectral Infra Rouge, et protégés par une couche d'or. Leur pouvoir réflecteur est supérieur à 90% dans le moyen IR. Cela nous permet de travailler avec des trajets optiques allant jusqu'à 84 m. La double paroi permet de réguler la température du milieu réactionnel entre -60°C à 100°C à l'aide de la circulation d'un fluide entre la première et la deuxième paroi. Cette cellule est placée dans une enceinte en pyrex dans laquelle on fait le vide, pour éviter les phénomènes de condensation sur les fenêtres optiques et les parois. L'ensemble de la chambre de simulation est contenu dans un caisson en bois recouvert intérieurement d'aluminium. Les extrémités du réacteur sont fermées par deux flasques en inox qui supportent:

- Les différentes lignes d'introduction des composés dans le milieu réactionnel.

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

- Les supports des miroirs et les vis micrométriques permettant les réglages de trajet optique dans la cellule.
- Deux fenêtres optiques type ZnSe dont les caractéristiques physiques et optiques permettant l'acquisition de spectres dans la région comprise entre (750-4000 cm^{-1}).

L'évolution de la concentration des réactifs est suivie par une spectrométrie IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier). Le spectromètre utilisé de marque Equinox 55 (Bruker, Wissembourg, France) permet une mesure in situ des concentrations des espèces en phase gazeuse. Ce spectromètre permet d'acquérir des spectres entre 600 et 4000 cm^{-1} à une résolution maximale de 0.5 cm^{-1} . La source IR est constituée d'un filament de carbure de silicium SiC. Ce filament 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.

L'interféromètre est de type Michelson composé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux de même énergie, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Les deux faisceaux retours issus des deux miroirs interfèrent sur la séparatrice (mélangeuse) générant des interférences constructives ou destructives. L'ensemble de ces interférences produit un interférogramme. Ce dernier qui représente l'intensité globale du faisceau en fonction de la différence de marche optique 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 :

- (i) Un détecteur DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) qui est un détecteur de pyroélectrique qui génère un courant proportionnel au différentiel de température entre ses 2 faces.
- (ii) Un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui est constitué d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte. Il délivre un signal photoélectrique généré par la différence de potentiel due à l'absorption de photons. Ce détecteur nécessite un refroidissement à l'azote liquide.

L'acquisition des spectres et le traitement se fait avec le logiciel OPUS (OPUS, BRUKER).

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

L'introduction des réactifs est contrôlée par un capteur de pression (1-1000 torrs, MKS Baratron). La température est régulée par une circulation de fluide entre les deux parois de la cellule. La circulation du fluide est commandée par un thermostat Julabo FPW 90 qui nous permet d'atteindre des basses ou des hautes températures (éthanol, eau). La mesure de la température du milieu réactionnel est réalisée au moyen de deux sondes, platine (Pt 100-DIN 43760), placées aux extrémités du réacteur. Un système de pompage composé d'une pompe à palette permet d'assurer un vide de 1.2×10^{-3} torr. Le système de photolyse est composé de 24 lampes fluorescentes (Philips, TL 40W/05) de longueur 120 cm et qui sont réparties régulièrement autour du réacteur afin de produire une irradiation homogène du milieu réactionnel. Ces lampes émettent entre 300 et 460 nm (maximum vers 365nm). Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur ce qui permet de fixer la quantité de lumière nécessaire.

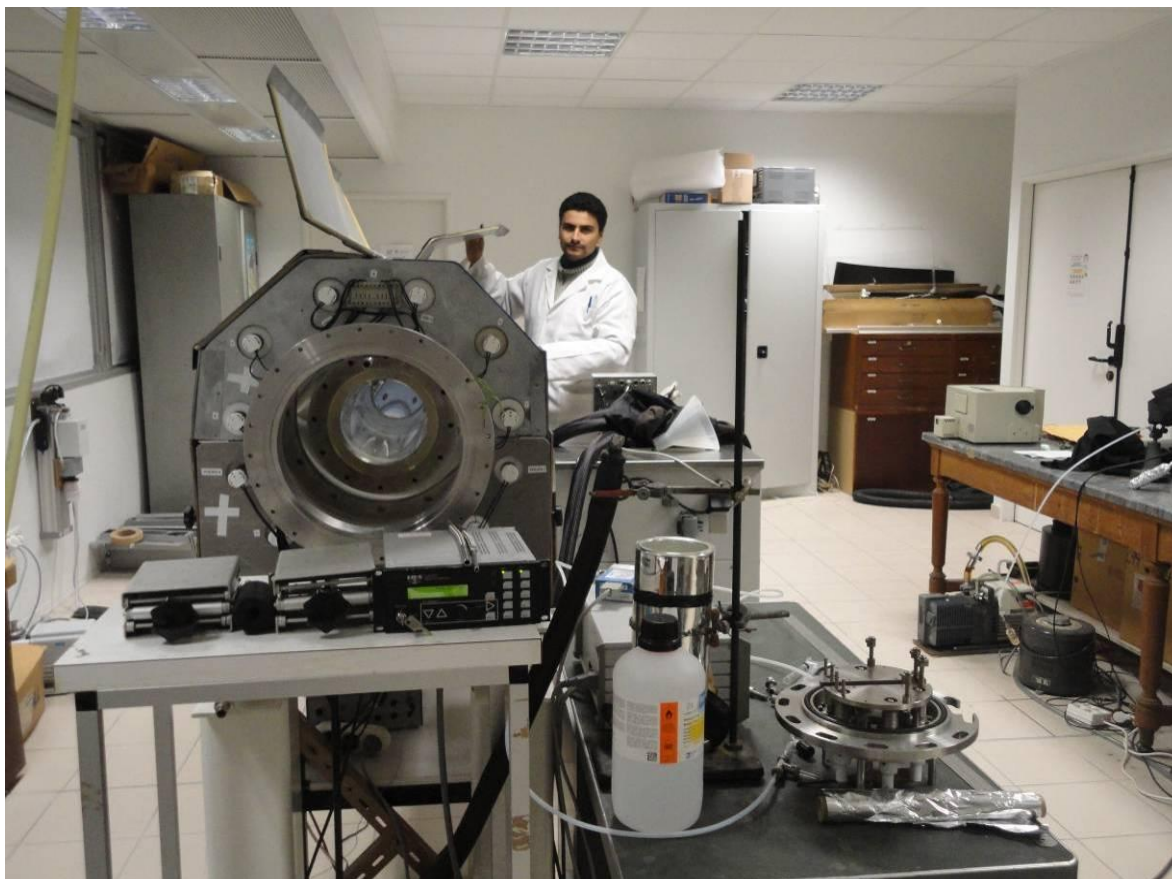


Figure II.16 La Chambre de Simulation Atmosphérique de GSMA de Reims

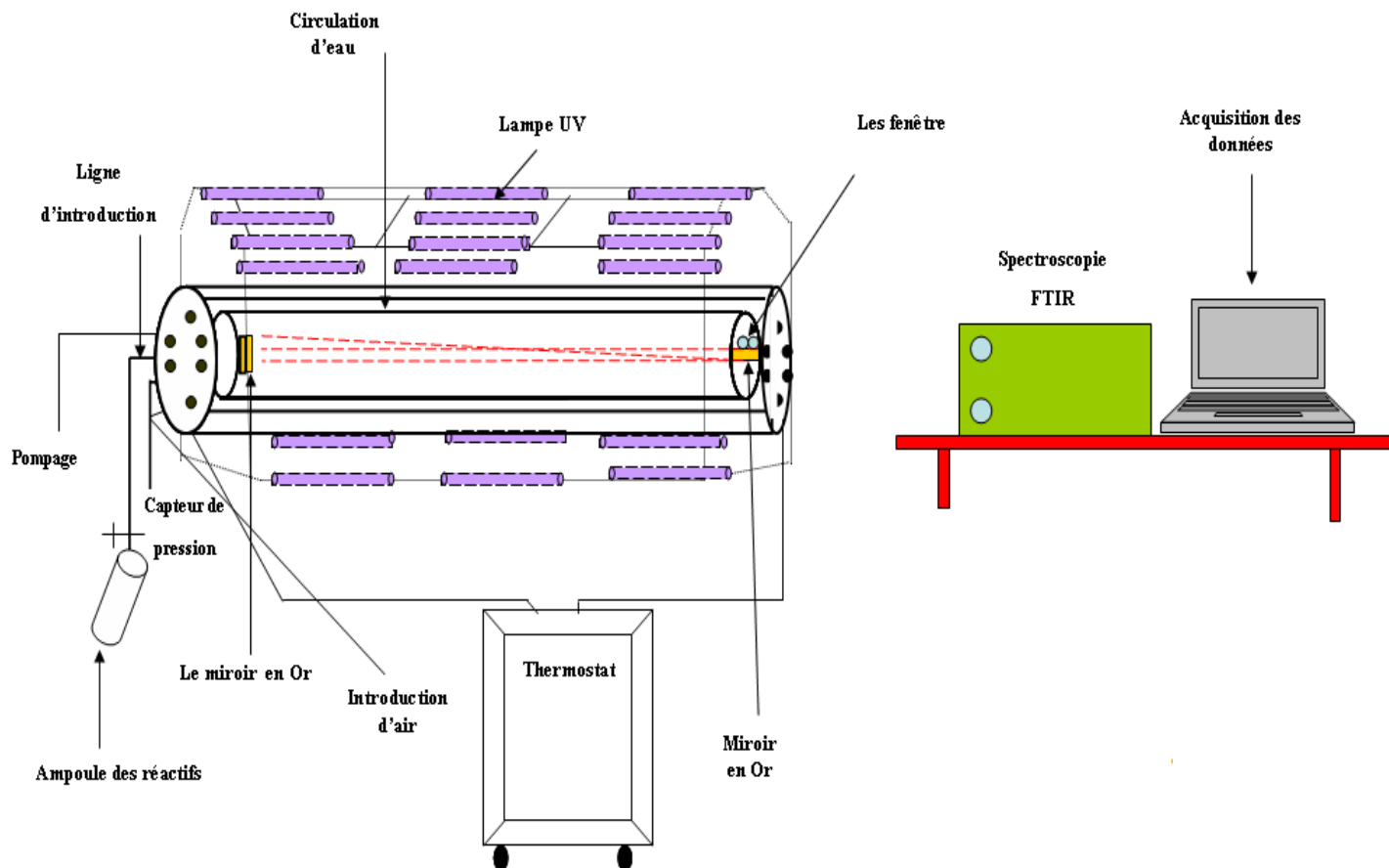


Figure II.17 La chambre de simulation atmosphérique, schéma général (GSMA, Reims).

Nous avons choisi la photolyse de l'acide nitreux 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 est ensuite entraîné par un débit d'air vers la CSA (**Figure II.17**).



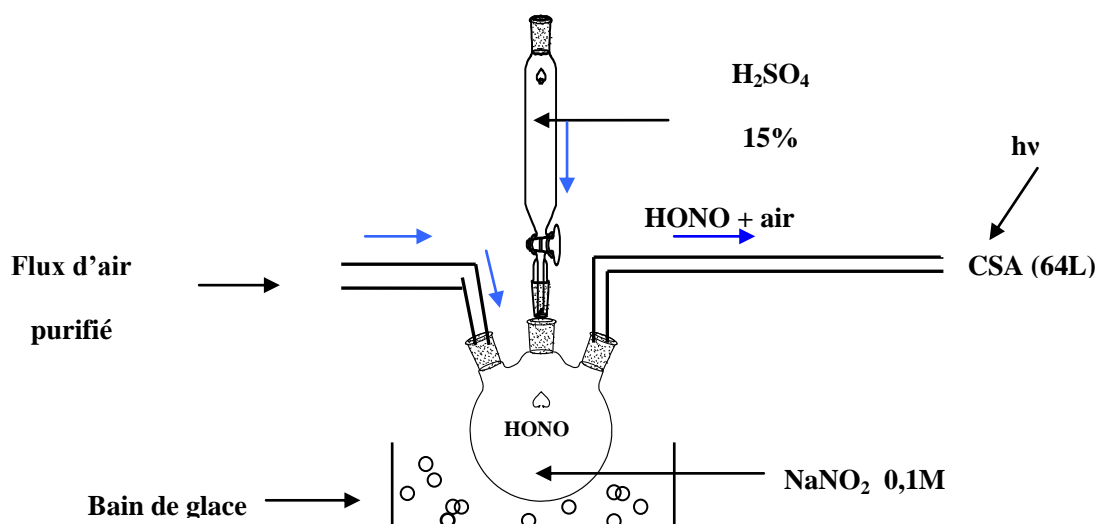


Figure II.18 Schéma de génération de HONO.

III.3. Etude Cinétique en Phase Hétérogène du Bupirimate

III.3.1. Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé pour les études en phase hétérogène est constitué d'une cellule en pyrex de 1 m de long et de 5 cm de diamètre. Il est équipé de fenêtres de quartz aux deux extrémités permettant le passage d'un faisceau lumineux d'analyse issu d'une lampe à deutérium. Un ensemble de lentilles permet de focaliser ce faisceau lumineux pour analyse à l'entrée d'un spectrophotomètre UV type HR 2505 muni d'un PM (**Figure II.19**).

Le réacteur est muni d'un capteur de pression et comprend un certain nombre de piquages permettant l'arrivée et l'évacuation du gaz vecteur et des photo-oxydants. Le nettoyage de la cellule se fait par une pompe liée à un piège à azote liquide pour retenir les gaz toxiques.

A l'intérieur du réacteur on introduit une dizaine de nacelles de quartz de dimension 6x3x1 (Lxlxh) cm³. Le fond de chaque nacelle est recouvert d'un film fin de pesticide à étudier, invisible à l'œil. Ce dépôt de film est réalisé par évaporation d'un mL d'une solution de 1 ppm de pesticide dissous dans du dichlorométhane. Ces nacelles sont exposées soit à la lumière, soit à une atmosphère oxydante contenant de l'ozone.

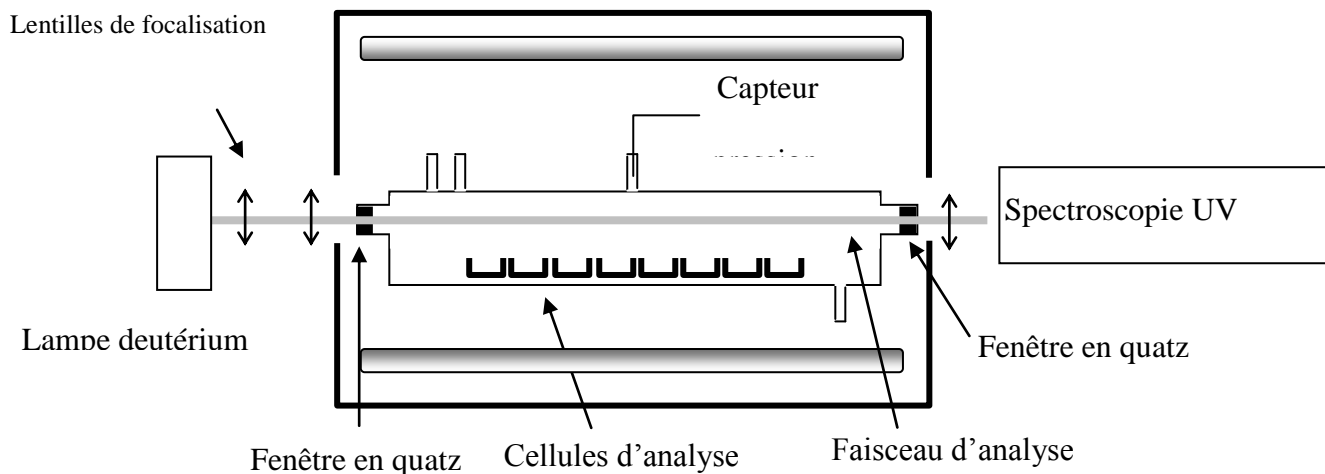


Figure II.19 Schéma du réacteur

III.3.2. Test de photolyse

Les tests de photolyse sont réalisés à température et à pression atmosphérique dans des conditions dynamiques. Le réacteur est placé dans une enceinte cylindrique munie de 10 lampes UV émettant des longueurs d'onde centrées à 365 nm. Elles sont réparties régulièrement sur la périphérie du réacteur. Les nacelles contenant le dépôt de pesticide sont insérées dans le réacteur et soumises au rayonnement lumineux. Les nacelles sont prélevées à intervalles de temps croissants. Le dépôt est extrait et analysé par GC-MS.

III.3.3. Oxydation par l'ozone

L'ozone est introduit dans le réacteur à partir d'un courant d'oxygène dans un ozonolyseur à haute tension. La concentration d'Ozone est contrôlée par spectroscopie UV à longueur d'onde de 254 nm et sa concentration est calculée selon la loi de Beer Lambert connaissant $\sigma = 1.128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$. Les expériences sont réalisées dans le noir pour éviter tout risque de photolyse. Un courant d'azote auxiliaire aide au réglage de la pression entre 100 et 450 Torr. L'ozone en excès est détruit par catalyse sur un fil d'argent chauffé à 70°C environ. Les nacelles sont prélevées à intervalles de temps croissants. Le dépôt est extrait et analysé par GC-MS.

III.3.4. Extraction et dosage du bupirimate résiduel

L'extraction du pesticide à partir des nacelles est réalisée par 5 volumes de 1 mL de dichlorométhane puis complétée dans une fiole jugée à 10 mL. La même procédure d'extraction est réalisée pour un blanc, c'est-à-dire un échantillon de pesticide non exposé aux oxydants.

Les analyses du bupirimate sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse Thermofisher Trace Ultra – DSQII. La colonne utilisée est de type DB5 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm Agilent. Les injections de 2.4 µL sont réalisées en mode splitless à 280°C pendant 1 min. Le gaz vecteur, de l'Hélium alpha gaz 2 fourni par Air liquide, circule à débit constant de 1 mL/min dans la colonne.

La température est maintenue à 50°C pendant 2 min puis augmente jusqu'à 300°C à raison de 50°C .min⁻¹. La température finale est maintenue 2 minutes. La ligne de transfert est portée à 280°C. Le détecteur de masse fonctionne en impact électronique. La source est portée à 280°C. Les analyses sont réalisées en mode SIM sur les masses (208.0 ± 0.3), (316.0 ± 0.3) pendant un temps de 100 ms chacune. Le gain du détecteur est fixé à 1880 V. Dans ces conditions, le bupirimate sort à 8.25 min.

La courbe d'étalonnage obtenue dans les conditions d'analyse est linéaire (Figure II.20).

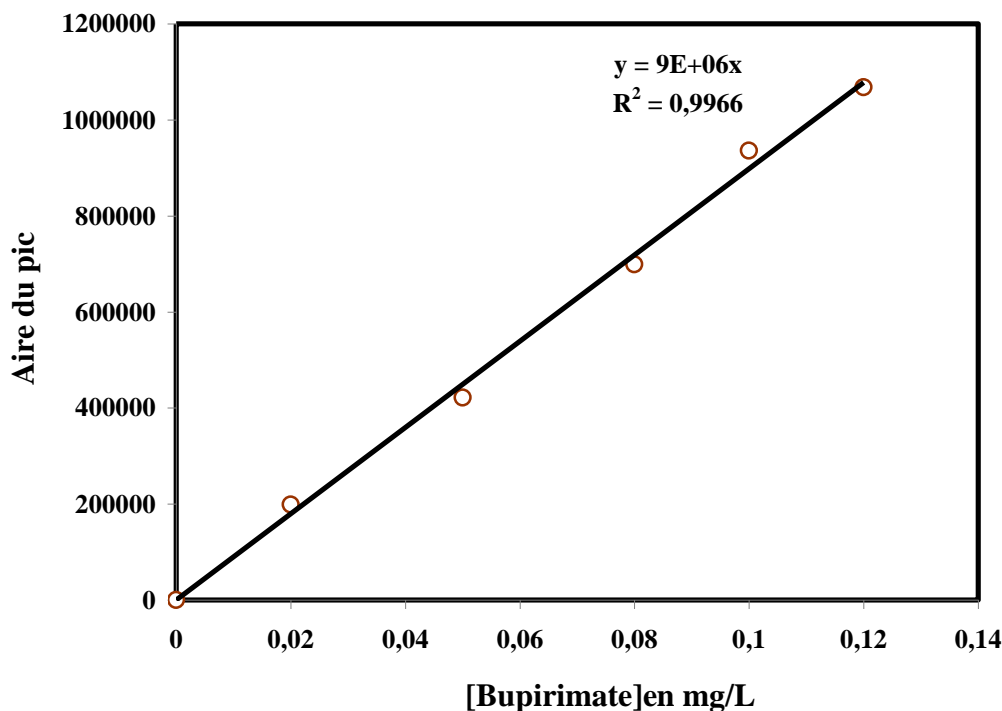


Figure II.20 : Courbe d'étalonnage du bupirimate

IV. Références

- R. Bellagamba**, P.A Michaud, C. Comninellis, N. Vatistas. Electro- combustion Of polacrylates with boron-doped diamond anodes *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 171.
- J.O.M. Bockris**, B.E. Conway, S. Sarangapani et E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: Plenum Press. (1983).
- M.P. Breteau**, *Bull. Soc. Chim. Fr, Sér., 4, (1911)* 764.
- G. CIVRAC**. Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse (2009).
- R. W Charles**, Raymond, *The Pesticide Manual*, 9th edition 212. (1991)
- C. Comninellis**, Electrochemical treatment of waste water containing phenol. *Process Safety and Environmental Protection, Institution of Chemical Engineers*, 70b, (1992) 219.
- E. Deltombe**, N. Zoubov, C. Vanleughenaghe and M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", 15, (1963) 475.
- G. Eldib**, dégradation atmosphérique des composés organiques volatils carbonyles (amides, aldéhydes aromatiques) par le radical nitrate et l'atome de chlore et réactivité atmosphérique du radical benzylperoxyde, *Thèse de doctorat*, Université de Reims (2006).
- European commission health et consumers directorate-general**, Directorate E – Safety of the food chain Unit E.3 - Chemicals, contaminants and pesticides Bupirimate SANCO/10086/2011 final 28 January 2011.
- S. Ferro**, A. De Battisti, Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes *Electrochim. Acta*, 47, (2002) 1641.
- F. Fichter** and R. Stocker, *Chim.*, Electrocatalytic hydrogenation of ketones and of α - and β -diketones on Raney metal electrodes, 47, (1914) 2015.
- D. Gandini**, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, et C. Comninellis, Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes, *New diamond and Frontier Carbon Technology*, 9, (1999) 303.
- M. Gattrell** et D.W. Kirk, A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993) 1534.
- C. H. Goeting**, F. Jones, J. S. Foord, J. C. Eklund, F. Marken, R. G. Compton, P. R. Chalken, C. Johnston, *J. Electroanal. Chem.* 442, (1998) 207.
- M. Hupert**, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, G. M. Swain, Conductive diamond thin-films in electrochemistry, *Diamond Relat. Mater.* 12, (2003) 1940.
- P. Jamet** et Piedallu, *phytiaire-phytopharmacie*, 279 (1975) 24.
- R. Kötz**, S. Stucki et B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 21, (1991) 14.
- S. Le Calvé**, "Cinétiques et mécanismes d'oxydation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (esters, cétones, diéthers, éthers et carbonates)", *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans, (1998).
- A. Le person**, Pesticides et composés aromatiques: Etude des cinétiques et mécanismes de leur dégradation en atmosphère simulée, *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans, (2006).
- W. Lindinger**, A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173, (1998) 191
- I. Magneron**, « Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés Oxygénés (aldéhydes insaturés, hydrox aldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique », *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans, (2001).
- W. Man**, H. Yan, S. Wong, I. Wilson, T. Wong « Grain size and hillock growth of vacuum evaporated SnO₂ thin films " *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14, (1996) 1593,
- B. Marselli**, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, et C. Comninellis, Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 150, (2003) D79.
- H. B. Martin**, A. Argoitia, U. Landau, A. B. Anderson, J. C. Angus, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996) 133.
- F. Oussar** « Etude cinétique de la dégradation des alcools saturés, insaturés et fluores par la réaction avec OH et O₃ » *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans (2005).
- A. V. Sukhadolau**, E. V. Ivakin, V. G. Ralchenko, A. V. Khomich, A. V. Vlasov, A. F. Popovich, *Diamond. Relat. Mater.* 14, (2005), 589.

Chapitre II Protocoles Expérimentaux & Méthodes Analytiques

- G. Sberveglieri**, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi " A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique)" *Semiconductor science and technology*, 5, (1990) 1231.
- G. M. Swain**, P. Ramesham, *Anal. Chem.* 65, (1993) 345.
- G. M. Swain**, *J. Electrochem. Soc.* 141, (1999) 3382.
- M. Panizza**, P.A. Michaud, G. Cerisola et C. Comminellis, Anodic oxidation of 2- naphthol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 507, (2001) 206.
- M. Pourbaix**, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *Nace International Cebelcor.*, ed. 2nd. Houston: *Nace International Cebelcor.* (1974).
- R. Thévenet**, "Études des cinétiques et mécanismes de dégradation atmosphérique de composés organiques volatils oxygénés : aldéhydes, cétones et esters (émissions automobiles et solvants) », *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans (2000).
- G. Thiault**, « Etude de la dégradation d'aldéhydes aromatiques et d'éthers vinyliques dans des Conditions atmosphériques simulées » *Thèse de doctorat*, Université Paris VII, Orléans, (2002).
- S. Trasatti**, Electro catalysis by oxides - Attempt at a unifying approach, *J. Electroanal. Chem.*, 111, (1980) 125.
- J. Xu**, Q. Chen, G. M. Swain, *Anal. Chem.* 70, (1998) 3146.
- Y. Yamamoto**, T. Imai, K. Tanabe, T. Tsuno, Y. Kumazawa, N. Fujimori, *Diamond Relat. Mater.* 6 , (1997) 1057
- T. Yano**, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 145, (1998) 1870.
- M. Yoshimura**, K. Honda, T. Kondo, R. Uchikado, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Diamond Relat. Mater.* 11, (2002) 67.

**Chapitre III : Procédé
électrochimique
d'épuration d'un rejet
agricole chargé en
bupirimate**

I. Programme de surveillance des résidus des pesticides sur tomate durant la campagne 2009-2010. Etude cinétique de la dégradation de bupirimate.

L'utilisation des pesticides est de plus en plus intégrée dans la conduite des cultures au Maroc. Ceci a contribué positivement à limiter les pertes dues aux ravageurs et à l'amélioration des rendements de la production. Cependant, la présence de ces substances à posteriori peut porter préjudice à la qualité des produits consommés.

Au Maroc, la région de Souss Massa est une région agricole très importante, en particulier pour les cultures consommatrices de pesticides (maraîchage). La manipulation des pesticides est très délicate car elle doit éviter les dépassements des taux tolérés des résidus. En effet, la prise de conscience autour de l'utilisation des pesticides oblige les décideurs et les utilisateurs à doubler les efforts pour se conformer aux normes en vigueur en matière de résidus.

Dans cette partie nous allons mener une campagne d'analyse des résidus de pesticides dans la culture de tomate cultivé en sous serre dans la région de Souss Massa durant 2009-2010. Nous évoquerons également la persistance de bupirimate dans les fruits de tomates d'une exploitation agricole de la région.

I.1. Résultats et discussions

1.1.1. Validation de la méthode analytique

Le tableau III-1 donne les paramètres de performance de la méthode analytique utilisée à savoir la zone de linéarité, la précision et la sensibilité. Les courbes d'étalonnage ont été effectuées avec des mélanges de tous les pesticides étudiés à des concentrations variant entre 10 et 200 ng ml⁻¹. Chaque solution a été injectée cinq fois.

On remarque clairement que les produits testés présentent une bonne linéarité dans la gamme de concentration étudiée avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ($R^2 \approx 0,999$).

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Tableau III-1 : Paramètres de performance de la méthode analytique utilisée.

Analyte	Zone de linéarité (ng mL ⁻¹)	Equation $Y = (a \pm s_a) X + (b \pm s_b)$	R ²	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	R (%)	SDR (%) (n=5)
L. Cyhalothrine	10-100	$(30.321 \pm 0.230)X - (80.580 \pm 1.240)$	0.999	0.197	0.656	91	5.2
Deltamethrine	25-200	$(28.391 \pm 0.232)X + (70.324 \pm 1.387)$	0.999	0.390	1.299	99	5.1
Bifenthrine	10-100	$(19.274 \pm 0.257)X + (1.965 \pm 1.395)$	0.999	0.575	1.915	93	4.9
Cypermethrine	25-200	$(25.378 \pm 0.204)X - (50.372 \pm 1.058)$	0.999	0.404	1.348	98	2.5
Endosulfan	10-100	$(52,130 \pm 0,035)X + (70,320 \pm 5,412)$	0.999	0.464	1.546	90	4.2
Bupirimate	10-200	$(4260,4 \pm 0,045)X + (3,3001 \pm 4,412)$	0.999	0.385	1.815	96	2.9
Chlorothalonil	10-100	$(53,123 \pm 1.310)X + (52,370 \pm 2,310)$	0.999	0.850	1,550	99	2.2
Iprodione	30-200	$(31.170 \pm 0.820)X + (37.873 \pm 0.153)$	0.999	1.005	1,650	86	4,5
Tau-fluvalinate	25-200	$(31,206 \pm 0.210)X + (62.321 \pm 2.088)$	0.999	0.950	1,950	87	3.5
Tetradifon	25-200	$(25.142 \pm 0.053)X + (43.220 \pm 0.162)$	0.999	0.688	5,540	96	4.2
Procymidone	10-200	$(27,462 \pm 2,123)X + (21.108 \pm 1.056)$	0.999	0.798	1,225	99	4.0

a : pente R : coefficient de régression LD : limite de détection LQ : limite de quantification SDR : standard de déviation relative. R : taux de recouvrement.

La limite théorique de détection est définie comme étant la concentration de l'analyte qui donne un signal équivalent à celui de vide plus trois fois son écart-type (Miller et al., 2004).

Dans ce travail, la limite de détection (LD) a été prise à la quantité d'analyte qui a donné un signal qui se distingue clairement de bruit de fond de l'instrument. La LD ainsi calculé pour la méthode utilisée varie entre 0,197-1.005 ng ml⁻¹. La précision de la méthode exprimée en écart-type relatif, pour la détermination de 100 ng ml⁻¹ de chaque pesticide étudié, a été retrouvée dans une fourchette de 2,2 et de 5,2% (n = 5).

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Les taux de recouvrement qui ont été obtenus varient entre 86% et 99%. Ils sont très satisfaisants et en bon accord avec les résultats rapportés pour la majorité de ces produits dans des travaux antérieurs (**Pico et al., 1995 ; Havrard, N°1000 du 1/11/99**).

1.1.2. Programme de surveillance des résidus de pesticides sur tomate durant la campagne 2009-2010.

La **figure III.1** présente la fréquence de type de pesticides détectés sur tomate durant la campagne 2009-2010. 194 échantillons de tomate ont été prélevés de 75 stations de conditionnement des primeurs selon le protocole préconisé par la Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et des Répressions des Fraudes de la France (D. G. C. C. R. F) pour le contrôle des résidus des pesticides. Elle consiste à prélever aléatoirement 30 pièces en différents points de 10 caisses (**Pico et al., 1995 ; Havrard, N°1000 du 1/11/99**).

Les résultats des analyses des résidus de pesticides dans les fruits de la tomate prélevés durant la période du 01/10/2009 au 15/07/2010 montrent que sur les 194 échantillons analysés, il y a présence de bupirimate (10%), endosulfan (7%), bifenthrine (4%), L. cyhalothrine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltaméthrine (2%), tetradifon (2%), cyperméthrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) et inférieur à la limite de détection (63%) (**Figure III.1**).

La concentration des différents résidus de pesticides dans les tomates varie entre 0,045 à 2,651 ppm pour le bupirimate, 0,005 à 0,125 ppm pour l'endosulfan, 0,023 à 0,235 ppm pour le bifenthrine, 0,023 à 0,096 ppm pour le lamda cyhalothrine, 0,05 à 0,273 ppm de l'iprodione, 0,007 à 0,012 ppm de procymidone, 0,20 à 0,25 ppm de deltaméthrine, 0,005 à 0,007 ppm de tetradifon, 0,052 à 0,352 ppm de cyperméthrine, 0,100 à 0,926 ppm de chlorothalonil et 0,007 à 0,085 ppm de tau-fluvalinate Tableau III-2.

En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'U.E (**Tableau III.2**), nous constatons qu'il y a deux dépassements qui sont enregistrés par le bupirimate et deux non conformités pour l'endosulfan (**EU Official Bulletin, 2005**).

La campagne d'analyse des résidus de pesticides sur les fruits de tomate dans la même région réalisé par **Id El Mouden et al, (2009)** durant les années 2007-2008 a montré que les non conformités sont observées pour la cyperméthrine, le dicofol, le difénoconazole et le fenzaquin et les fréquences de détection élevées sont de l'endosulfan (32%), du dicofol (25%) et du difénoconazole (22%). Contrairement à ce qu'on a trouvé durant la campagne 2009-2010.

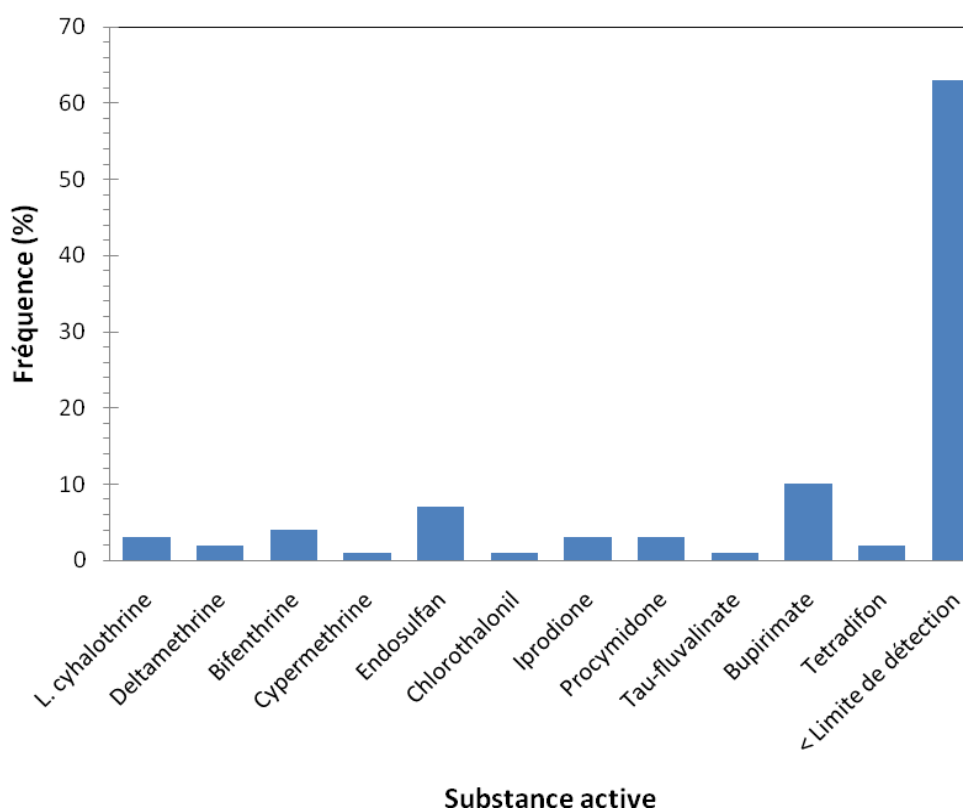


Figure III.1: Fréquence de substances actives détectés sur tomate durant la campagne 2009-2010

Tableau III-2: Limites Maximales des résidus des pesticides dans les fruits de tomates et fourchette de détection.

Matières Actives	LMR UE (mg/kg)	Fourchette de détection en (mg/kg)
L. cyhalothrine	0,10	0,023 à 0,096
Deltamethrine	0,30	0,20 à 0,250
Bifenthrine	0.20	0,023 à 0,235
Cypermethrine	0,50	0,052 à 0,352
Endosulfan	0,05	0,005 à 0,125
Chlorothalonil	2,00	0,100 à 0,926
Iprodione	5,00	0,05 à 0,273
Procymidone	0,02	0,007 à 0,012
Tau-fluvalinate	0,10	0,007 à 0,085
Bupirimate	2,00	0,045 à 2,651
Tetradifon	0,01	0,005 à 0.007

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Vu le taux de détection de bupirimate assez élevé de l'ordre de 10% par rapport aux taux des autres substances actives, il nous apparaît intéressant d'étudier la faisabilité d'un procédé électrochimique pour son épuration afin de respecter la norme ISO 14001.

II. Etude de la dépollution des reliquats de pulvérisation agricole cas chargé de bupirimate par voie électrochimique.

Le procédé électrochimique de dépollution des reliquats de pulvérisation agricole a été appliquée pour le chloropyrifos par Samet et al (**Samet et al., 2010**), pour le parathionet le malathion par Muff et al (**Muff et al., 2009**) et le méthidation par Hachami et al (**Hachami et al., 2008, 2010**).

Les objectifs principaux de cette partie est l'optimisation d'un procédé électrochimique pour épurer un rejet agricole chargé en bupirimate en utilisant les électrodes SnO₂ et DDB. Les paramètres expérimentaux à étudier sont la concentration de NaCl, l'intensité de courant, la température, pH et la concentration de bupirimate.

II.1. Effet de la concentration de NaCl

Parmi les électrolytes support, les plus communément employés dans les études de dégradation des composés organiques sont les acides tels que l'acide sulfurique et perchlorique (**Gandini et al., 2000; Michaud et al., 20003**) ou phosphorique (**Cañizares et al., 2003**). Le chlorure de sodium est aussi employé dans des travaux en raison de faible pouvoir polarisant et complexant de l'ion hypochlorite (**Bonfatti et al, 2000 ; Rajkumar et Palanive, 2003 ; Hachami et al., 2008**). L'ajout de la solution de NaCl est nécessaire pour faciliter le passage du courant en augmentant la conductivité de la solution.

II.1.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore.

Le bupirimate a été électrolysé en milieu acide à pH 6,2 avec une anode de diamant dopée au bore (DDB), en présence d'électrolyte support NaCl de concentration allant de 2% à 4%, pour un volume de solution de 75 mL. La **Figure III.2** représente l'évolution de la DCO en fonction de temps d'électrolyse du bupirimate à 230mg/L sous la variation de la concentration de NaCl avec le courant imposé de 60 mA à 25 °C.

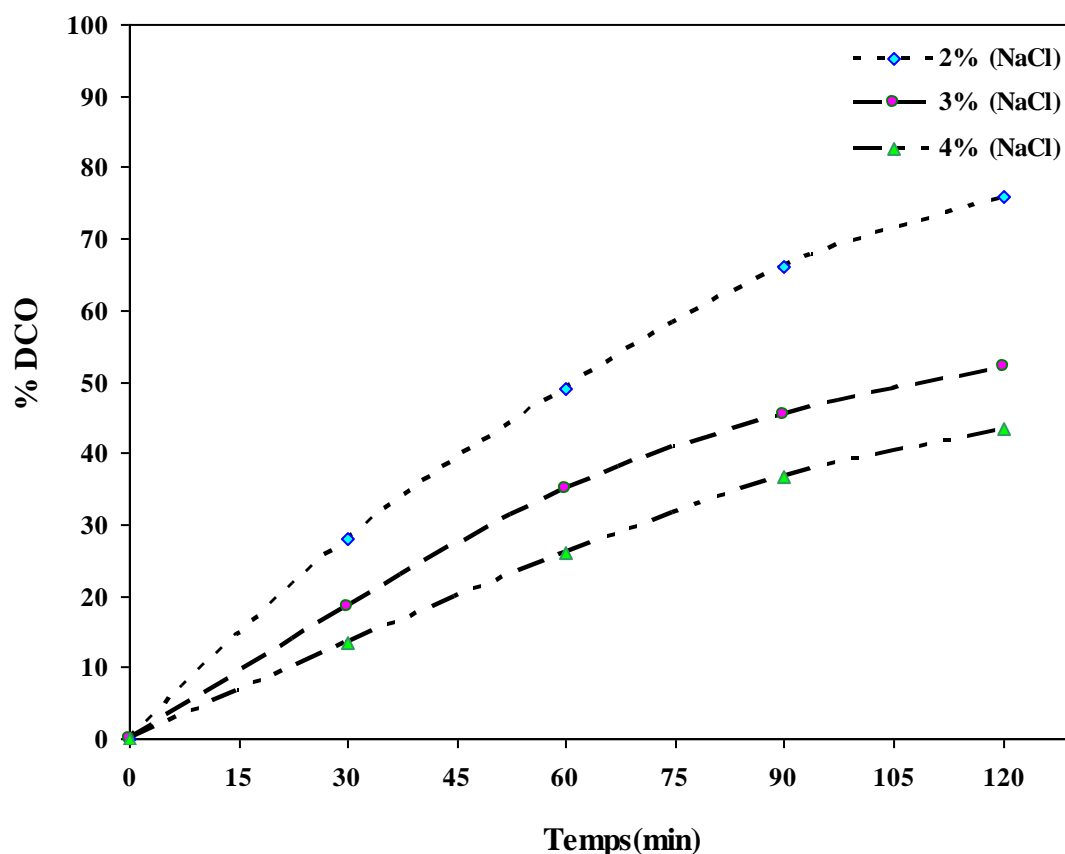
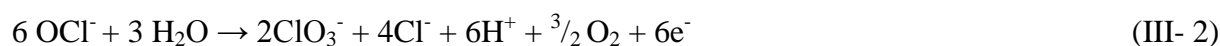


Figure III.2: Effet des ions chlorures sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230mg/L avec I (mA) = 60 et T (°C) = 25.

On observe qu'en présence des électrolytes support de NaCl 2% et 3% la réduction atteint 74% et 54% respectivement, alors que le %DCO est de 43% à 4% de NaCl. Le mécanisme électrochimique de la minéralisation de bupirimate par le DDB est comme suit :



Les réactions électrochimiques (III -1), (III -2) et (III -3) sont produites à l'anode, alors que la réaction (III -4) est faite à la cathode. La présence d'une faible concentration en ion chlorure inhibe la décharge de la solution en oxygène et favorise l'oxydation de bupirimate par des radicaux hydroxyles ou chlorure. Ces radicaux sont des oxydants très puissants ; ce qui explique qu'à 2% de NaCl le taux de DCO augmente avec la concentration en NaCl. (Bonfatti et al, 2000, Hachami et al., 2008, Malpass et al., 2006).

En présence de NaCl, le taux d'abattement de DCO est proportionnelle à la concentration des composés organiques (polluants) et à la concentration de chlore /

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

hypochlorite. Par conséquent, la cinétique de traitement électrochimique en terme de la DCO implique que l'application d'un courant électrique sur la solution à la puissance de convertir le chlorure au hypochlorite. Pendant l'électrolyse, on suppose que la concentration de chlore/hypochlorite est constante.

Le tracé de $\ln(DCO_0/DCO_t)$ en fonction du temps suit le model de pseudo-premier ordre (figure III.3) :

$$-d[DCO]/dt = k[DCO][Cl_2] \quad (III-5)$$

$$-d[DCO]/dt = K[DCO] \quad (III-6)$$

$$\ln([DCO]_t/[DCO]_0) = -Kt \quad (III-7)$$

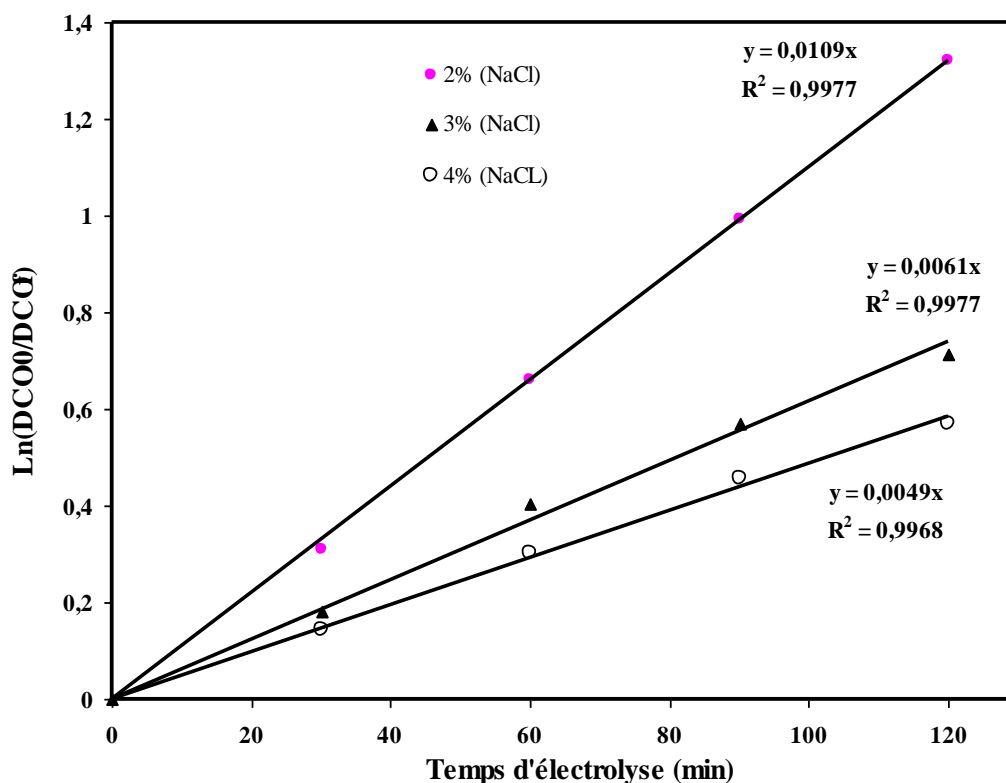


Figure III.3: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'oxydation de bupirimate 230 mg/l à 60 mA, 25 °C et 2% NaCl.

Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par **Rajkumar et Samet (Rajkumar et Palanivelu, 2003; Samet et al., 2010)**.

La Figure III.4 représente l'effet de la concentration de NaCl de la variation de pH en fonction du temps d'électrolyse de bupirimate 230 mg/l avec le courant imposé 60 mA et à 25 °C.

On constate qu'au début de l'électrolyse, le pH de la dégradation de bupirimate sur l'électrode DDB évolue vers des valeurs plus alcalines. Cette augmentation est due à la formation des

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

radicaux OH^\cdot par oxydation directe de H_2O . Pour les périodes d'électrolyse supérieures à 10 minutes, le pH décroît pour se stabiliser à une valeur de 8,2 au bout de deux heures d'électrolyse.

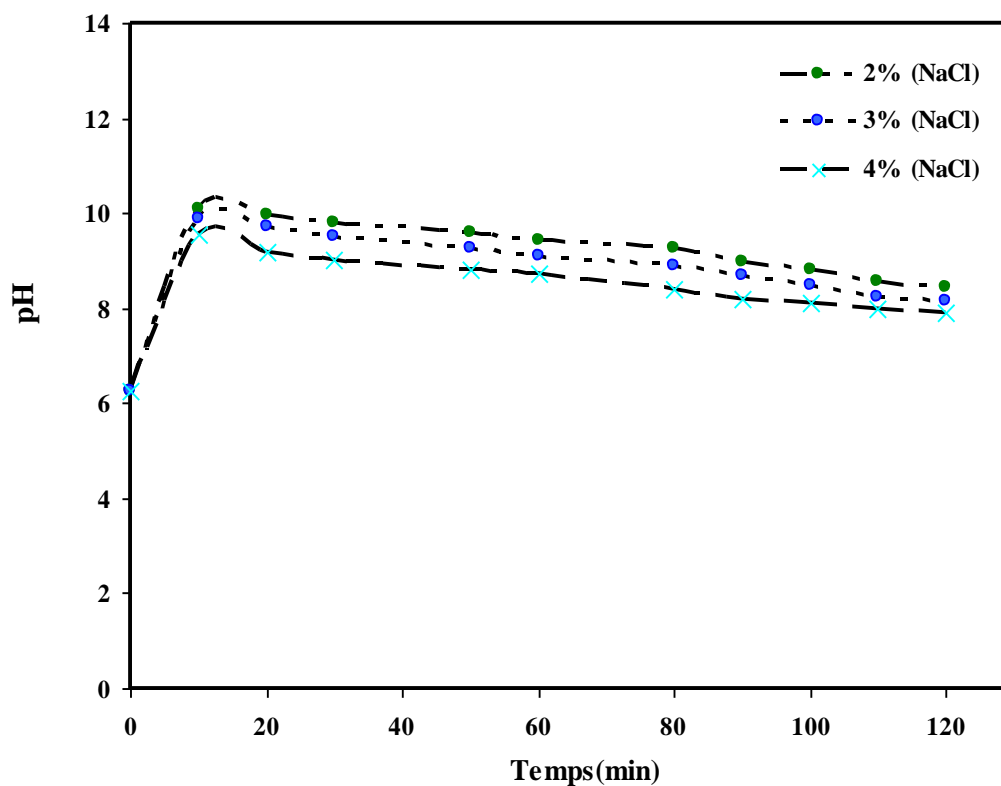


Figure III.4 : Effet de la concentration de NaCl de la variation de pH en fonction du temps d'électrolyse de bupirimate 230mg/l avec le courant imposé 60 mA et à 25 °C.

II.1.2. Cas de l'électrolyse avec une anode de dioxyde de l'étain

La Figure III.5 représente la cinétique de dégradation exprimée en DCO en fonction de temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L sous l'effet des ions chlorures.

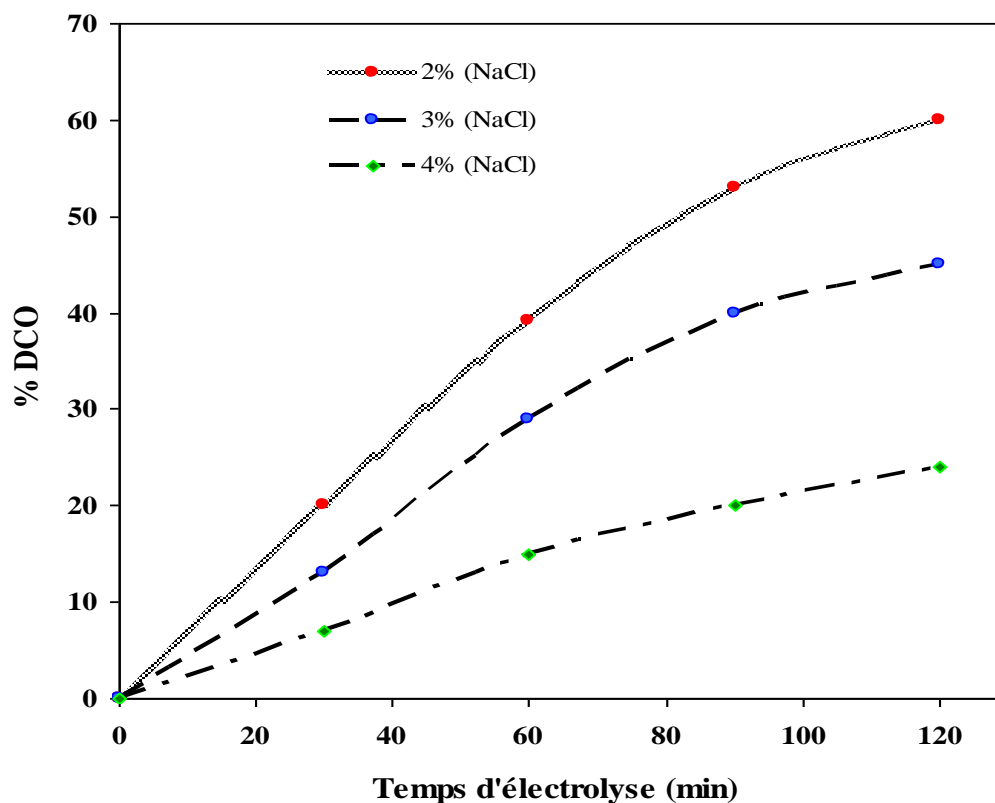


Figure III.5: Effet des ions chlorures sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec I (mA) = 60 et T (°C) = 25.

Nous remarquons que les abattements en DCO atteignent 60%, 45% et 24% pour 2%, 3% et 4%, respectivement. Le tracé de $\ln(DCO_0/DCO_t)$ en fonction de temps d'électrolyse est représenté par la figure III.6. L'allure de la courbe montre que la destruction de bupirimate par les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement suit une cinétique de premier ordre. Cette dégradation est liée au taux de formation de l'espèce oxydante sur la surface d'électrode qui inversement proportionnelle à la concentration de chlorure de sodium au sein de la solution de bupirimate. Les constantes cinétiques de premier ordre (k) de bupirimate varie approximativement de $85,10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour 2% NaCl à $35,10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour 4%NaCl. (Figure III.6).

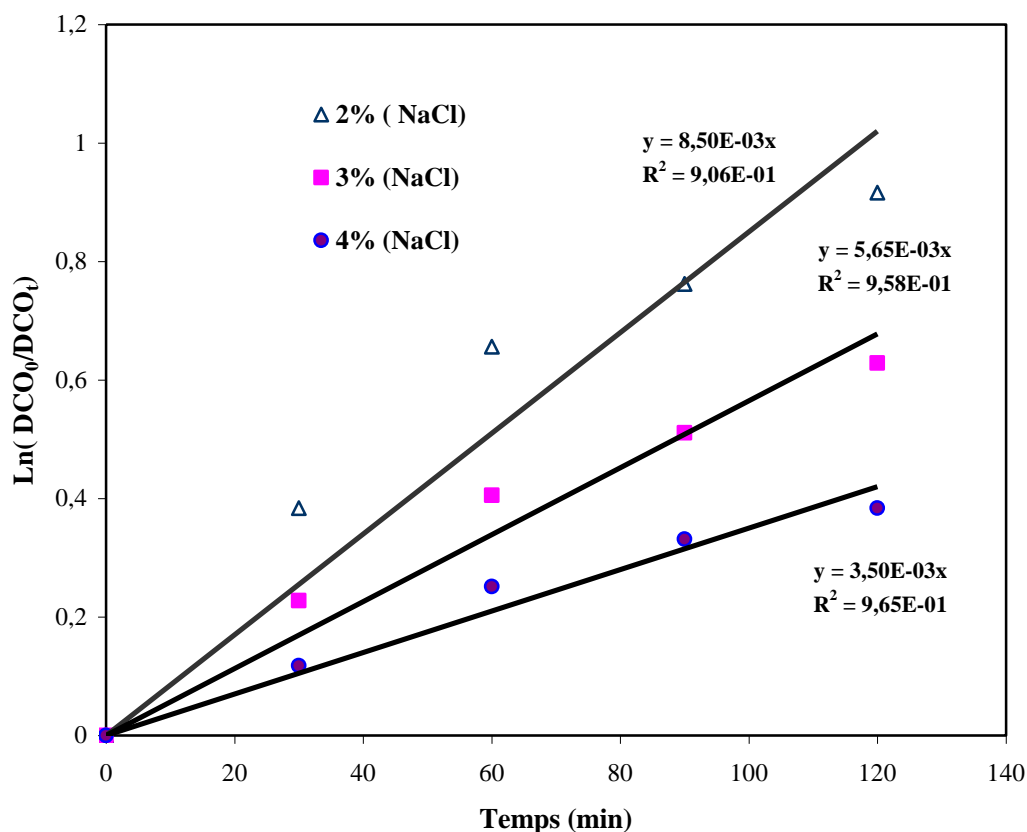


Figure III.6 : Cinétique de premier ordre de l'oxydation de bupirimate 230 mg/L à 60 mA, 25 °C et 2% NaCl.

Les profils de pH de l'électrolyse de bupirimate par le dioxyde de l'étain est très similaire à celui de l'électrolyse de ce pesticide avec l'électrode DDB. La valeur optimale de la concentration de l'électrolyte support pour une bonne dégradation de bupirimate est 2% en NaCl.

II.2. Effet de l'intensité de courant

L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques (**Rajkumar et al., 2003**). Cela s'explique par une production plus importante en radicaux HO[•]_{ads} adsorbés à la surface de l'anode par oxydation de l'eau dans un milieu acide ou neutre. L'intensité du courant appliquée est un facteur important affectant la cinétique d'électrolyse et les coûts économiques du processus (**Hachami et al, 2008 ; Edelahi et al, 2004 ; Chaâbane Elaoud et al., 2011**).

II.2.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore

La figure III.7 représente l'effet de courant imposé sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec 2% de NaCl à température 25 °C.

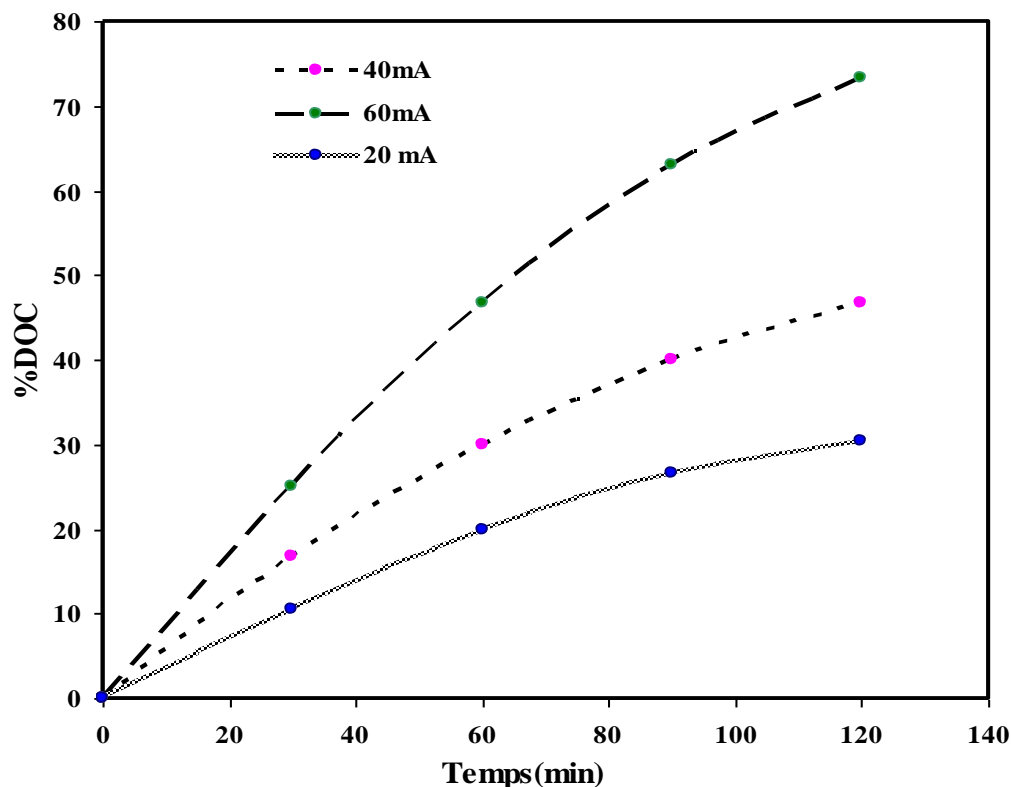


Figure III.7: Effet de courant imposé sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec 2% de NaCl et T (°C) = 25.

Nous observons que la meilleure dégradation du bupirimate avec l'électrode de diamant dopée au bore est obtenue pour une densité de courant de 60 mA/cm².

La cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à une concentration de 230 mg/L à différent courant imposé sous l'effet de 2% NaCl pris à une température de 25 °C, pH=6,2 est représentée par la Figure III.8.

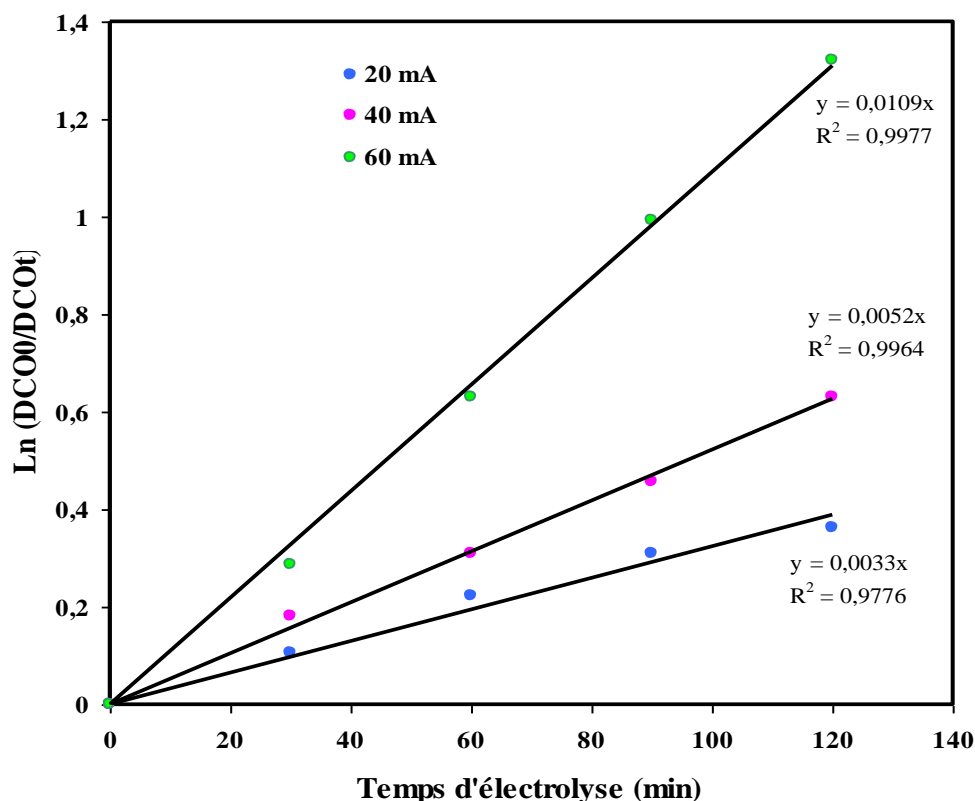


Figure III.8: Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à 230 mg/L à différent courant sous 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.

On observe que la cinétique de dégradation de bupirimate s'accélère par augmentation de l'intensité du courant appliqué. Cette dégradation est régie par une équation de premier ordre (figure III.8). La charge nécessaire pour la dégradation augmente avec le courant d'électrolyse. En effet, la conversion de 74% de bupirimate nécessite 432 C à 60 mA. Les constantes cinétiques de premier ordre de ce produit croît de $35,10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour une densité de courant de 20 mA/cm^2 à $109,10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour 60 mA/cm^2 .

II.2.2. Cas de l'électrolyse avec une anode de dioxyde de l'étain

L'électrolyse de bupirimate est réalisée avec une anode de dioxyde de l'étain, dans les mêmes conditions expérimentales que celle de l'électrode de DDB. L'influence de la densité de courant sur la dégradation de ce pesticide avec l'électrode de SnO_2 est représentée par les figures (III.9). La figure III.10 représente la cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à 230 mg/L à différent courant sous 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.

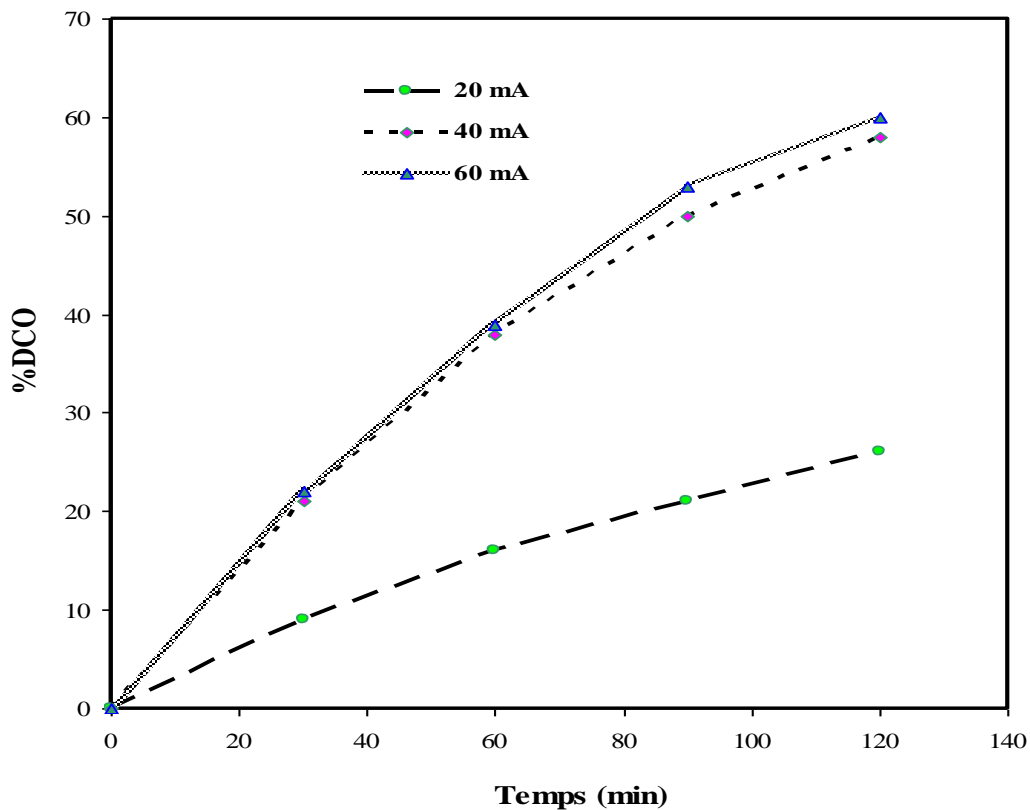


Figure III.9: Effet de courant imposé sur l'évolution de pourcentage de la DCO en fonction du temps d'électrolyse du bupirimate à 230 mg/L avec 2% de NaCl, T (°C) = 25.

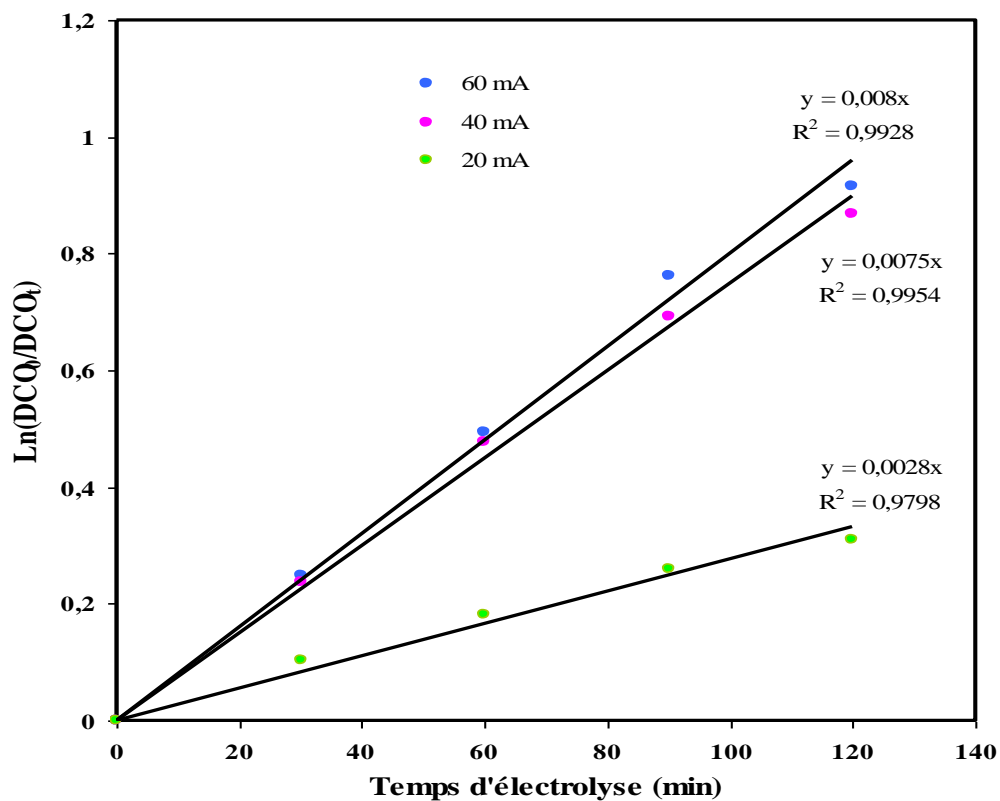


Figure III.10: Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate à 230 mg/L à différent courant sous 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Nous constatons que les constantes cinétiques de premier ordre étaient de $2,8 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \cdot 10^{-3}$ et $8,10^{-3} \text{ min}^{-1}$ après 2 heures d'électrolyse, respectivement pour 20 mA/cm^2 , 40 mA/cm^2 et 60 mA/cm^2 (Figure III.10). Les résultats obtenus sont en bon accord avec plusieurs travaux de recherches effectués sur l'électrooxydation de certains pesticides sous l'effet de la densité de courant imposés (Ciríaco et al., 2009 ; Hachami et al., 2008 ; 2010; Vlyssides et al., 2005, Wei et al., 2011).

II.3. Effet de la température

La température joue un rôle important sur la cinétique de dégradation des pesticides. A cet effet, nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de l'épuration de bupirimate. La température affecte les performances du procédé électrochimique notamment la réaction entre les oxydants, tels que les radicaux (OH^\cdot et Cl^\cdot) et le pesticide (Bonfatti et al., 2000 ; Bejankiwar et al., 2005 ; Hachami et al., 2008).

II.3.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore.

L'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L avec le diamant dopé au bore en utilisant un électrolyte support NaCl 2% sous l'effet d'un courant imposé à 60 mA à différentes températures allant de 25 à 65°C a été représenté par la Figure III.11.

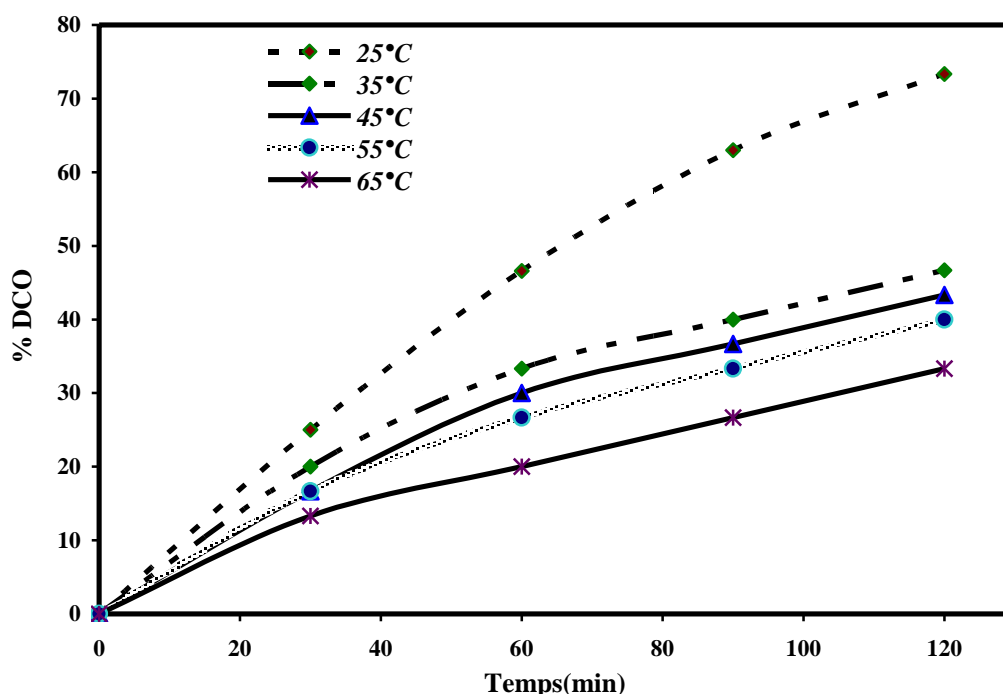


Figure III.11 : Evolution du taux d'abattement de la DCO au cours de l'électrolyse de bupirimate 230 mg/l à différentes températures. Electrolyte : 2% de NaCl , courant imposé : 60 mA .

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Nous remarquons que l'augmentation de la température de 25 à 65°C engendre un décroissement de l'efficacité de la minéralisation de ce pesticide. Ce résultat est en accord avec les travaux de **Bonfatti et al., (2000)**.

La figure III.12 illustre l'effet de la température sur la cinétique de dégradation du bupirimate avec une anode de diamant dopée au bore.

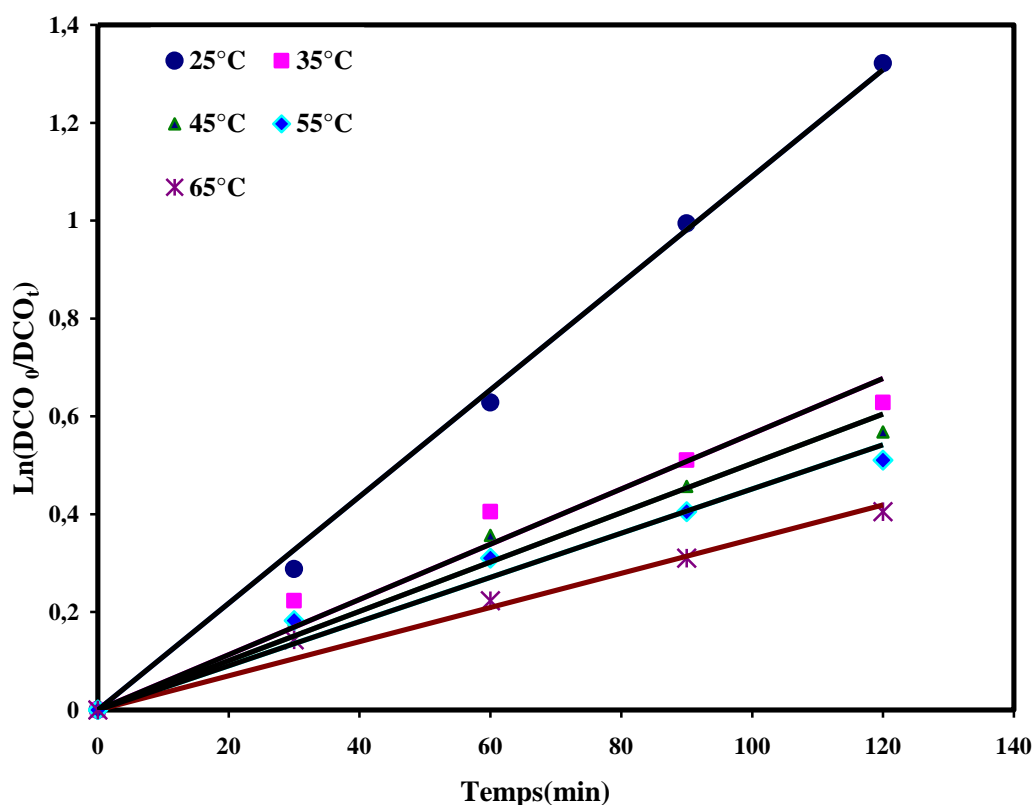


Figure III.12: Cinétique de dégradation électrochimique de bupirimate 230 mg/l à 60mA , NaCl 2% à différentes températures.

La cinétique de disparition de bupirimate par oxydation anodique avec la DDB suit une loi de premier ordre. Par ailleurs, les constantes cinétiques sont de l'ordre de $1,09 \cdot 10^{-2}$; $5,6 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$ et $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement à température 25; 35; 45; 55 et 65°C. Ces résultats montrent que la disparition de bupirimate se fait nettement plus rapide en température ambiante. La vitesse de la réaction d'oxydation est beaucoup plus lente pour les températures élevées.

II.3.2. Cas de l'électrolyse avec une anode en dioxyde de l'étain

L'étude de la dégradation de bupirimate à 230 mg/L par oxydation anodique avec une électrode de SnO₂ sous l'effet de la température en présence de 2% NaCl avec une intensité de 60 mA a été illustré dans la Figure III-13.

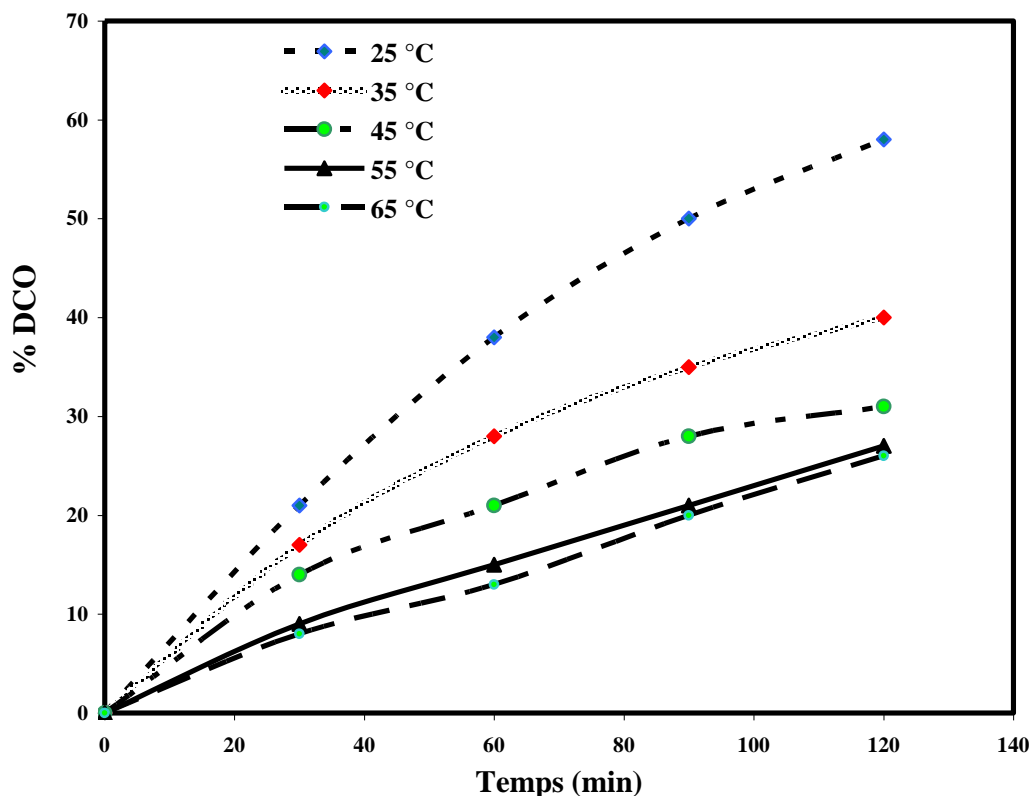


Figure III.13: Evolution du taux d'abattement de la DCO au cours de l'électrolyse de bupirimate 230mg/l à différentes températures. Electrolyte : 2% de NaCl, courant imposé : 60 mA.

La Figure III.14 représente la cinétique de dégradation d'une solution aqueuse du bupirimate à 230 mg/L avec l'électrode de SnO₂.

On constate que si la température augmente de 25 à 65 °C, le taux d'abattement de la DCO diminue de 58% (25°C) à 26% (65°C). La cinétique de dégradation de bupirimate avec l'anode SnO₂ est régie par un modèle de premier ordre. les constantes cinétiques sont de l'ordre de $0,8 \cdot 10^{-2}$; $4,6 \cdot 10^{-3}$; $3,4 \cdot 10^{-3}$; $2,6 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement pour les températures allant de 25 à 65°C.

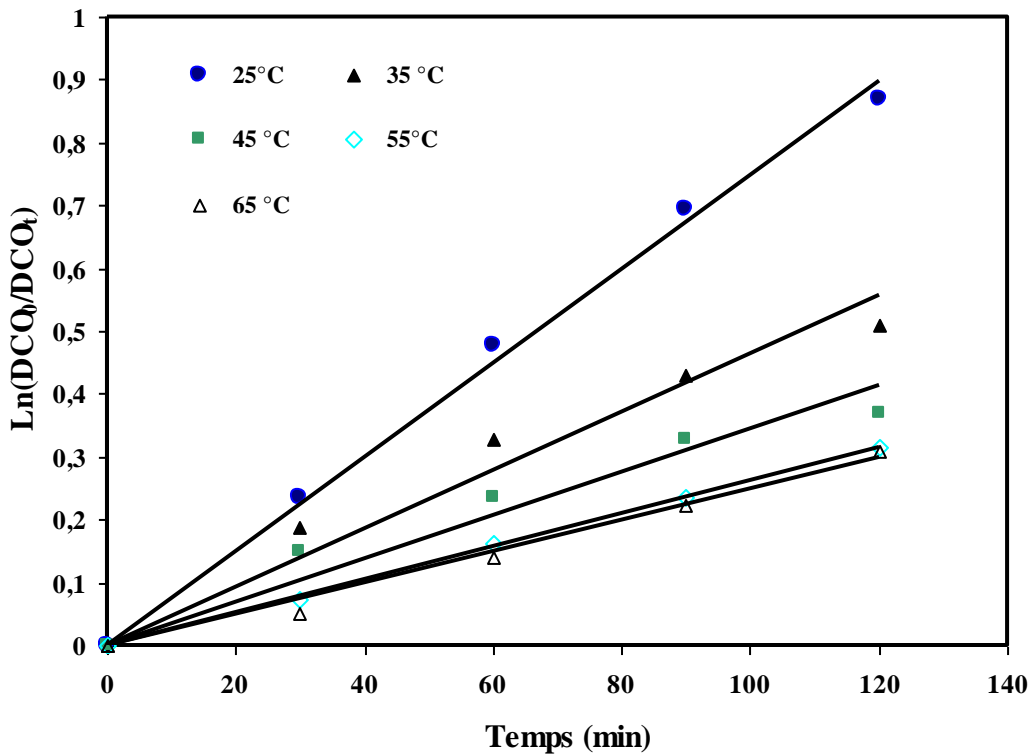


Figure III.14 : Cinétique de premier ordre du bupirimate à différentes températures, Anode : SnO_2 (1cm^2), 60 mA, 2% NaCl, $[\text{Bupirimate}]_0 = 230\text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.2$.

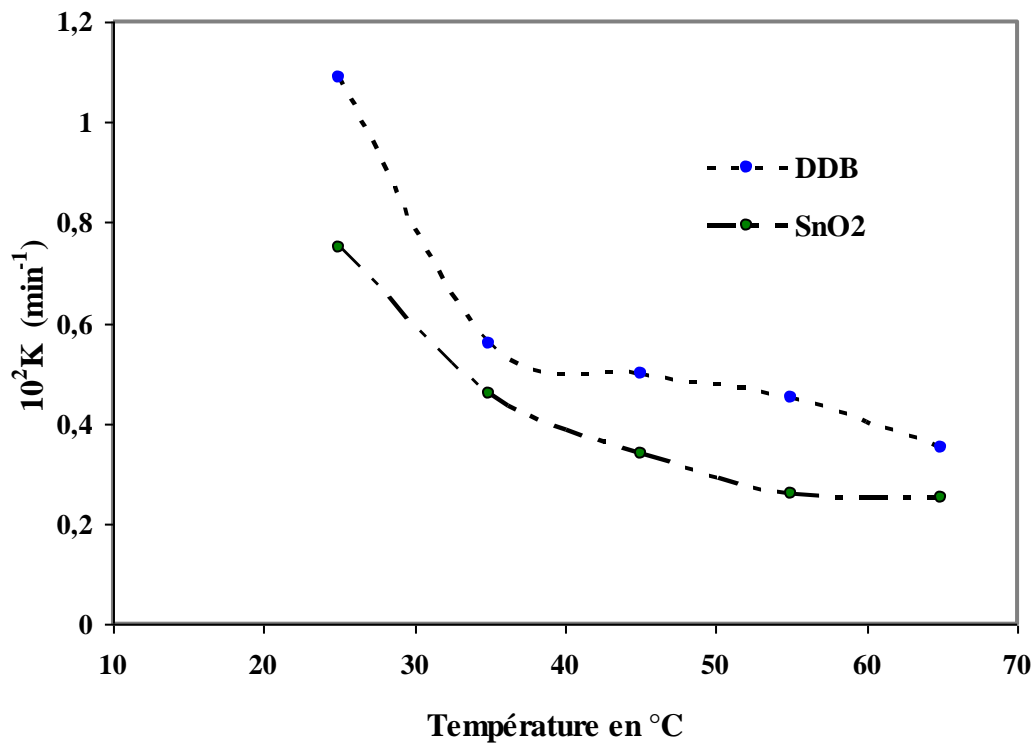


Figure III.15 : Comparaison de la variation des constantes cinétique de premier ordre du bupirimate à 230 mg/L en fonction de la température. 60 mA, 2% NaCl, $\text{pH} = 6.2$.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

La Figure III.15 représente la variation de la constante cinétique de premier ordre en fonction de la température pour le bupirimate 230 mg/L à 2% NaCl et un courant de 60 mA.

On constate que l'élévation de la température à 35°C engendre une nette diminution de la constante de vitesse (K) avec les deux électrodes, et par suite la vitesse de dégradation du pesticide. Selon **Do et Yeh (1996)**, un accroissement de la température en présence de l'oxygène dissous favorise l'auto-décomposition des espèces oxydantes en solution et réduit par conséquent l'efficacité du courant imposé. Pour des températures supérieures, la constante des vitesses subit une décroissance moins accrue. Ce phénomène est probablement dû à la diminution rapide de la solubilité de l'oxygène en solution (**Bonfatti et al., 2000**). Ces résultats nous indiquent que la température de 25 °C est adéquate pour réaliser le traitement d'électrolyse. Ceci est en bon accord avec ceux trouvés par **Hachami et al., (2008)** lors de l'électrooxydation de méthidation sous l'effet de température avec l'électrode DDB.

II.4. Effet de la concentration de bupirimate

II.4.1. Cas de l'électrolyse avec une anode en diamant dopée au bore.

L'effet de la concentration de bupirimate a été traité par le procédé électrochimique sous courant constant de 60 mA à 25°C dans l'électrolyte 2% de chlorure de sodium et à pH = 6.2 avec une anode DDB (Figure III.16).

Nous observons que l'efficacité de minéralisation diminue lorsque la concentration de bupirimate augmente dans la solution à traiter. L'augmentation de la concentration de bupirimate de 115 à 345 mg/L diminue le taux d'abattement de la DCO de 99 à 52% pendant 2 heures. L'accroissement de la concentration de ce pesticide augmente le nombre de molécules de bupirimate dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux d'abattement du DCO (**Lucas et al., 2006 ; Modirshahla et al., 2007 ; Hachami et al., 2008 ; Ciríaco et al., 2009 ; Li et al., 2009**).

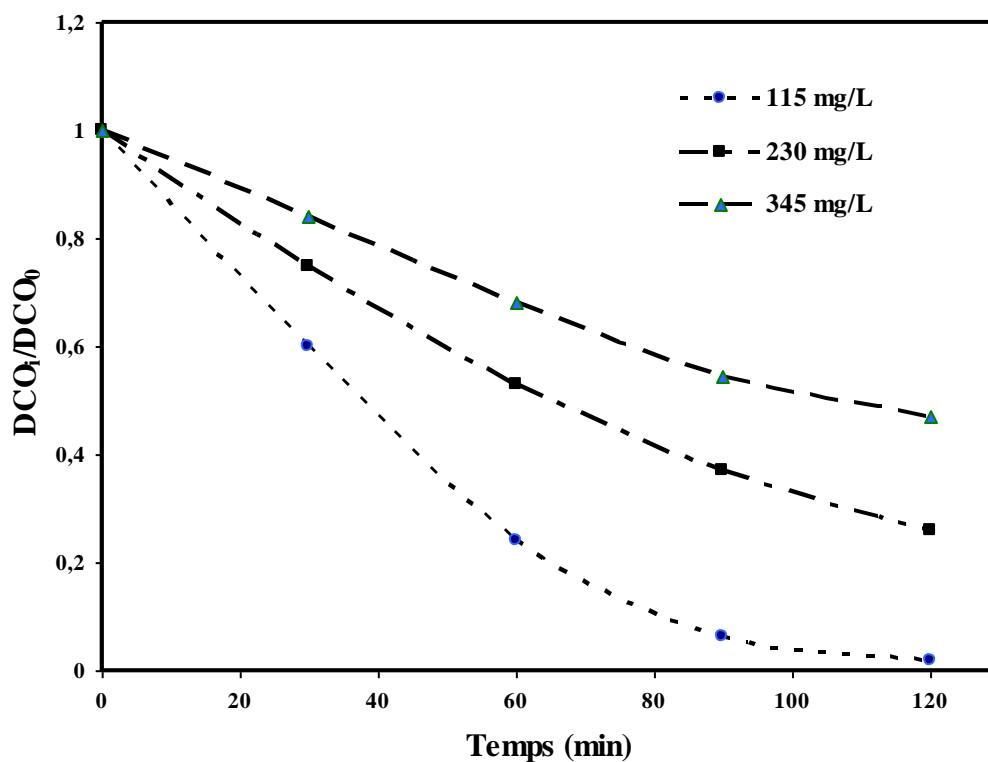


Figure III.16 : Influence de la concentration de bupirimate sur la minéralisation à courant imposé (60 mA), Anode : DDB (1cm²), Température : 25°C, Electrolyte : 2% NaCl.

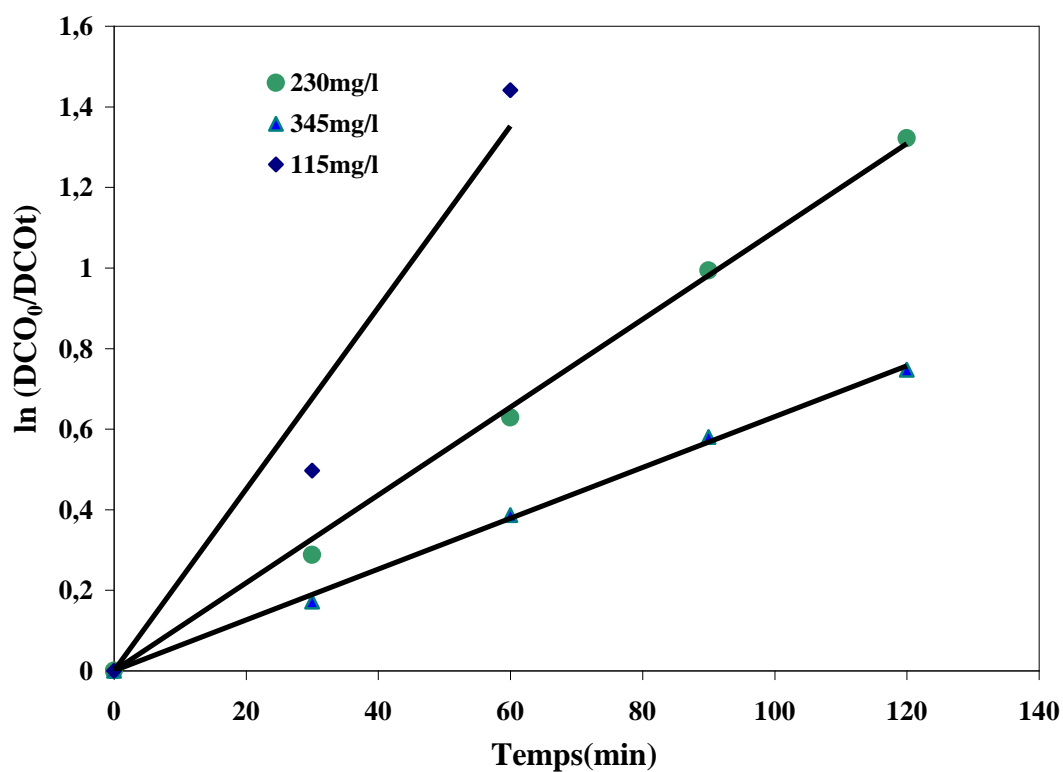


Figure .17: Cinétique de premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes concentrations. Anode : DDB (1cm²), Courant imposé : 60 mA, température : 25°C, électrolyte : 2% NaCl.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

La Figure III.17 rapporte la cinétique de dégradation de bupirimate en fonction du temps d'électrolyse.

Nous constatons que la dégradation de bupirimate pour toutes les concentrations étudiées suit une cinétique d'ordre 1. L'électrooxydation avec l'anode de diamant dopée au bore est une méthode adaptée à la dégradation de bupirimate en large domaine de concentration en solution aqueuse.

II.4.2. Cas de l'électrolyse avec une anode en SnO₂

L'effet de la concentration de bupirimate sur la dégradation électrochimique avec l'électrode de dioxyde de l'étain est représenté sur la figure III.18. Le suivi de l'évolution de la teneur du bupirimate par la mesure de la concentration est donné par la figure III.20.

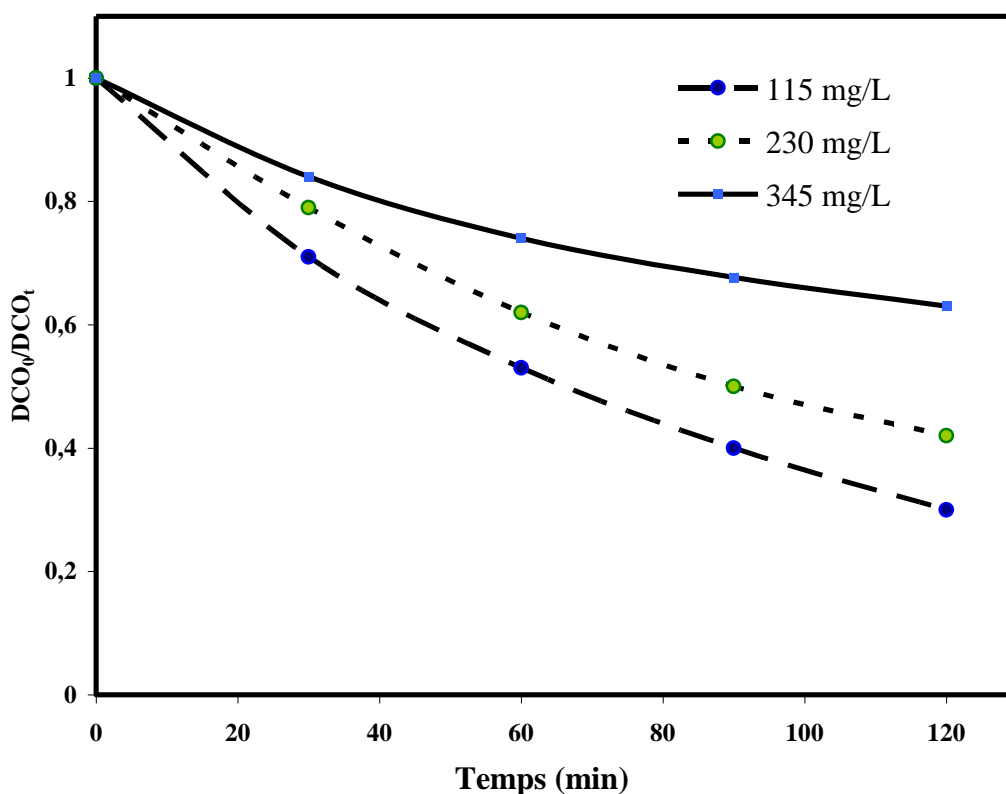


Figure III.18 : Influence de la concentration de bupirimate sur la minéralisation à courant imposé : 60 mA, Anode : SnO₂ (1cm²), température : 25°C, électrolyte : 2% NaCl.

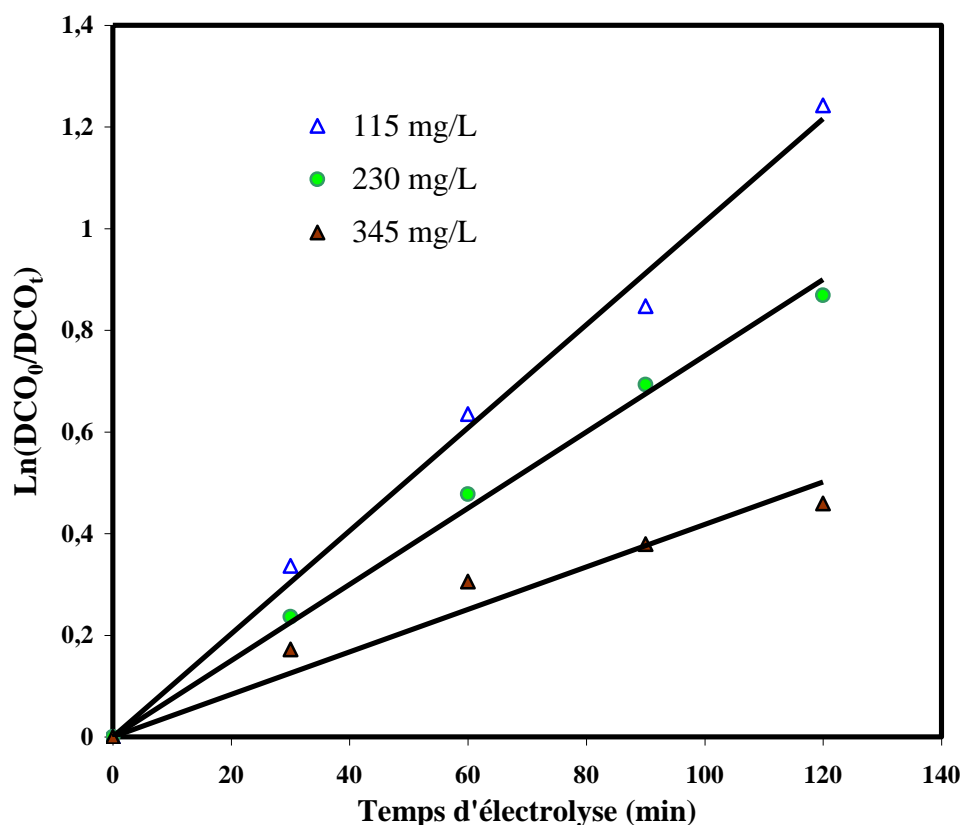


Figure III.19 : Cinétique de premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes Concentrations. Anode : SnO₂ (1cm²), courant imposé : 60 mA, température : 25°C, électrolyte : 2% NaCl.

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de bupirimate, diminue le taux d'abattement de la DCO de 71 à 37% au bout de 120 min. La dégradation de bupirimate suit une cinétique d'ordre 1. Les constantes cinétiques obtenues sont de $1,01 \cdot 10^{-2}$; $0,75 \cdot 10^{-2}$ et $0,42 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivement pour 115 mg/L, 230 mg/L et 345 mg/L de bupirimate. On constate qu'ils augmentent lorsque la concentration du pesticide diminue pour les deux électrodes utilisées. Cela confirme la tendance déjà observée avec la réduction de la demande chimique en oxygène (Qiang et al, 2003 ; Chou et al, 1999 ; Edelahi, 2004).

II.5. Discussion

La détermination de la cinétique de dégradation de bupirimate ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation du procédé électrochimique d'épuration des rejets agricoles chargé en bupirimate. Dans notre étude nous avons étudié l'effet des ions chlorures, de l'intensité de

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

courant, de pH, de concentration de bupirimate ainsi la nature des matériaux d'anodes et de la température.

Le suivi de l'efficacité du procédé électrochimique a été faite par la détermination de la demande chimique en oxygène et l'analyse par la Chromatographie en Phase Gazeuse à détecteur ECD (CPG/ECD).

Pour la confirmation de nos résultats, nous avons pris les conditions optimum de minéralisation de bupirimate à savoir (I(60 mA), NaCl (2%), [Bupirimate]₀ =230 mg/L, T (25 °C) et pH=6.2) pour étudier la cinétique de dégradation par l'analyse de la concentration avec la CPG(ECD). La figure III.20 représente la disparition de bupirimate à 230 mg/L par DDB et SnO₂ avec une intensité de courant égale à 60 mA, 2% NaCl, T = 25 °C et à pH=6.2

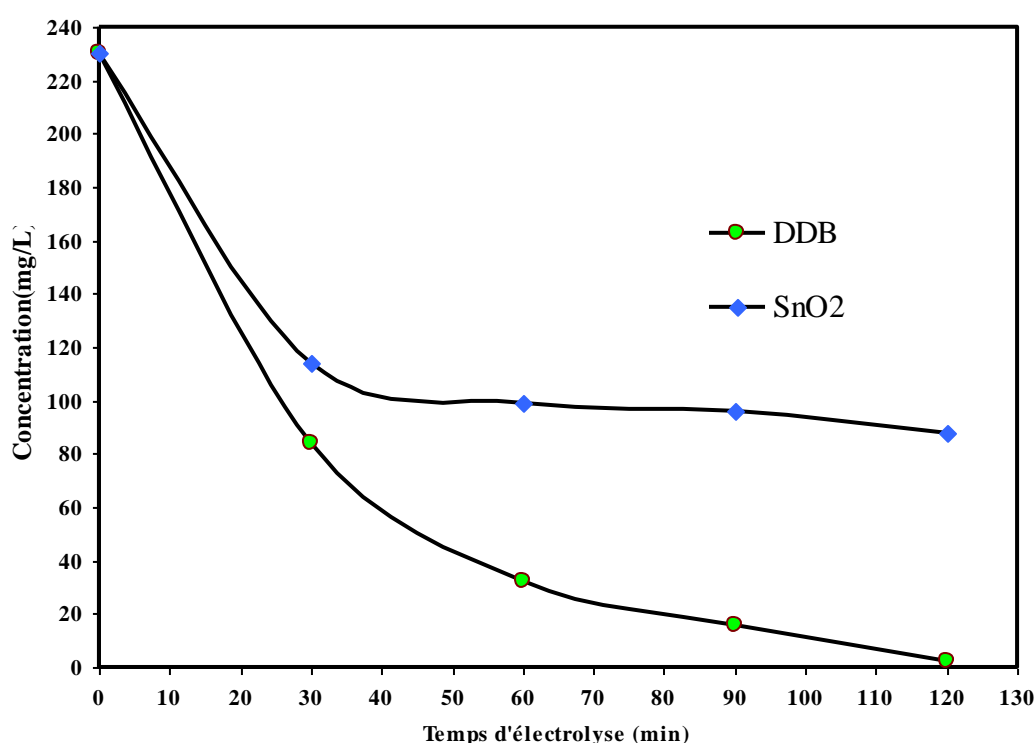


Figure III.20 : Disparition de bupirimate par les deux matériaux d'anode. I : 60 mA, 2% NaCl, [Bupirimate]₀ =230 mg/L, T = 25 °C, pH=6.2.

L'évolution des concentrations de ce pesticide avec les deux électrodes, manifestent des comportements cinétiques similaires. En effet, au cours du traitement, il y a diminution exponentielle et rapide de la concentration de pesticides jusqu'à leur disparition presque totale au bout de 120 min par l'électrode de DDB, par contre avec l'anode SnO₂, on a une diminution lente de la concentration de bupirimate par rapport à celle observée avec l'anode de DDB.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Pour décrire la cinétique de dégradation électrochimique des composés organiques et pesticides, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature (**Zhou et al., 2011 ; Johnson et al., 2000, Wei et al., 2011**). Dans la plupart des cas, la cinétique de l'électrodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation :

$$V = - \frac{dC}{dt} = K_{ap} C \quad (\text{III-17})$$

Où

- V : Vitesse de dégradation électrochimique (mg/L h)
- k_{ap} : Constante apparente de dégradation (h^{-1})
- C : Concentration en solution de pesticide (mg/L)
- t : Temps d'électrolyse (h)

L'intégration de cette équation aboutit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \quad (\text{III-18})$$

Le tracé de $\text{Ln}([Bupirimate]_0/[Bupirimate]_t)$ en fonction de temps d'électrolyse est donné par la figure III.21 . Les paramètres cinétiques déduits de la figure III.20 sont représentés par le tableau (Tableau III-4).

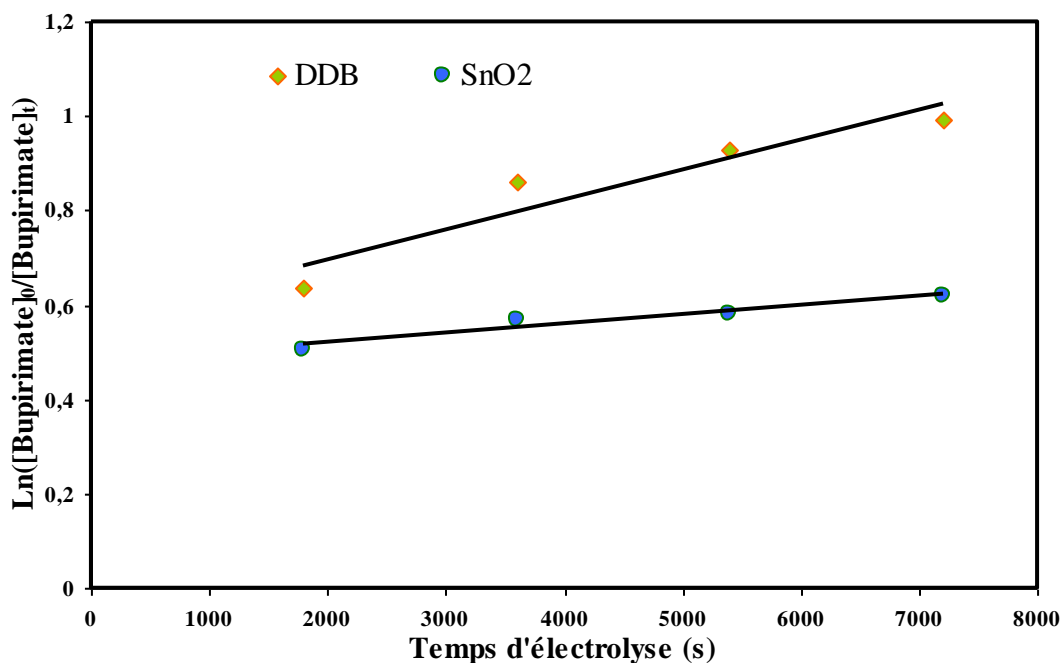


Figure III.21 : Cinétique de pseudo premier ordre pour l'oxydation du bupirimate à différentes Anodes : DDB (1cm^2), SnO_2 (1cm^2), courant imposé : 60 mA, température : 25°C , $\text{pH}=6.2$, électrolyte : 2% NaCl.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

L'allure de la courbe cinétique montre que la destruction de pesticides par les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement suit une cinétique de premier ordre.

Tableau III-3 : Constantes de vitesse apparentes (k_{ap}) pour l'oxydation du bupirimate déterminées par les anodes de DDB et SnO_2 .

Anodes	K_{ap} (min^{-1})	% C_{dis}
BDD	288.10^{-3}	99
SnO_2	80.10^{-3}	61

La vitesse de dégradation de bupirimate par l'électrooxydation est plus élevée par rapport aux autres pesticides de la même famille de bupirimate (**Polcaro et al. 2005; Malpass et al., 2006**). Le rendement de dégradation de ce pesticide atteint 99% et 61% après 2h d'électrolyse par l'électrode de diamant dopée au bore et par SnO_2 respectivement.

L'analyse par la spectrophotométrie UV nous a permis de suivre qualitativement l'évolution chimique du bupirimate au cours du traitement électrochimique. Les bandes obtenues au cours de l'électrolyse du bupirimate sont présentées sur la figure III-22.

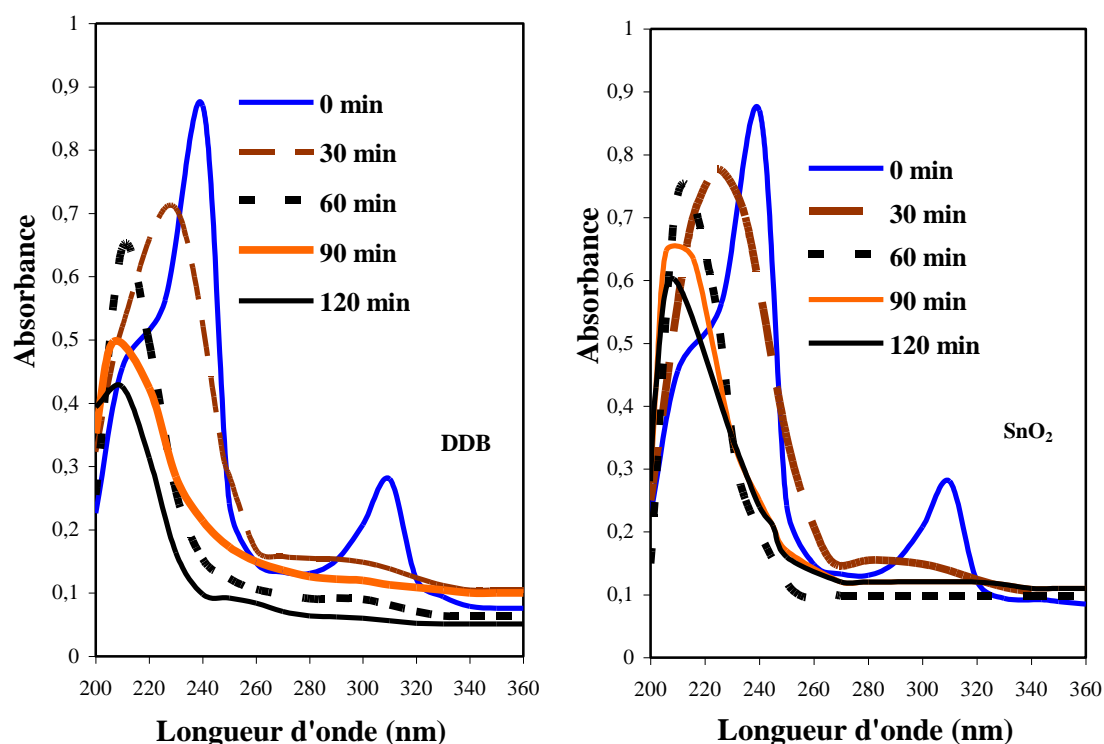


Figure III.22 : Évolution des bandes d'absorbance au cours de la dégradation du bupirimate à 230 mg/L en fonction du temps d'électrolyse à courant imposé : 60 mA, T = 25 °C, pH=6.2, électrolyte : 2% NaCl.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Nous observons que l'analyse du spectre UV, montre la présence de deux bandes d'absorption à des longueurs d'ondes 240 nm et 310 nm. Ces bandes correspondent respectivement aux groupements pyrimidine pour la solution mère du bupirimate. Après 90 min de traitement électrochimique, elles ont disparu pour les deux matériaux d'anode, avec plus de l'efficacité de la part de l'anode de diamant dopé au bore ; ce qui indique que la dégradation du bupirimate par l'electrooxydation est plus efficace avec les deux électrodes utilisées.

Aussi nous avons constaté que lors de l'électrolyse de bupirimate par le DDB, la solution reste incolore alors que pour celle de l'anode SnO₂ devient trouble, ce changement de coloration est due probablement à la production des composés solubles aromatiques en concentration importante qui vont subir une ouverture du cycle aromatique. Ces composés ne s'accumulent pas dans les solutions lors de traitement avec le DDB (Sirés et al., 2006). La figure III.23 montre que le taux d'abattement augmente régulièrement en fonction du temps d'électrolyse jusqu'à 90 min pour l'anode de SnO₂ et à 120 min pour l'anode de DDB, au-delà l'évolution du DCO devient faible à cause de la minéralisation très lente des produits de la réaction restants (Edelahi et al., 2004 ; Sirés et al., 2007 ; Hachami et al., 2008).

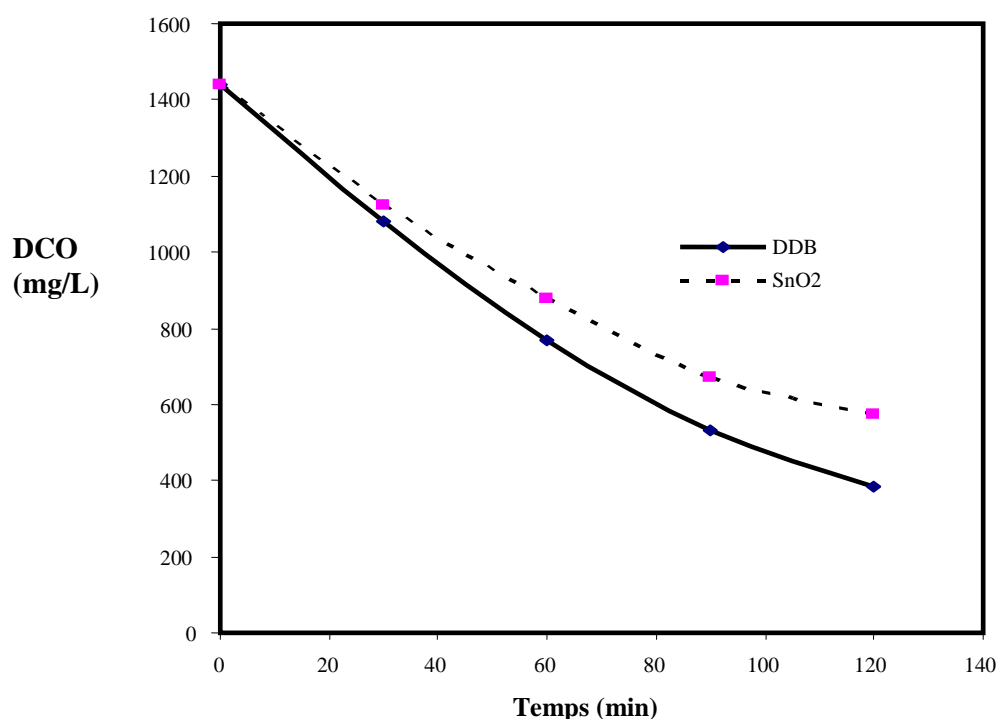


Figure III.23: Evolution de DCO en fonction de temps d'électrolyse du Bupirimate 230mg/L Avec 2% de NaCl. Courant imposé : 60 mA, température : 25 °C.

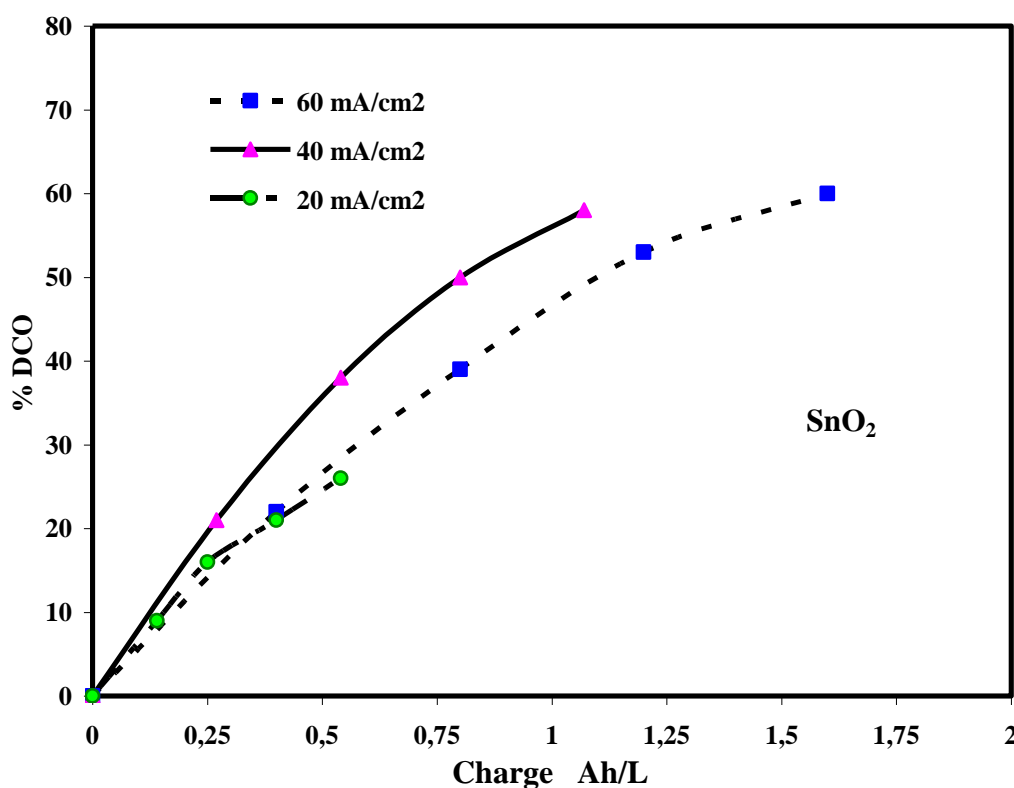
Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

L'efficacité de traitement avec l'électrode DDB est supérieure à celle de SnO₂. L'électrode de SnO₂ ne permet pas d'atteindre après deux heures d'électrolyse un abattement de DCO supérieur à 60% (Tableau III-4).

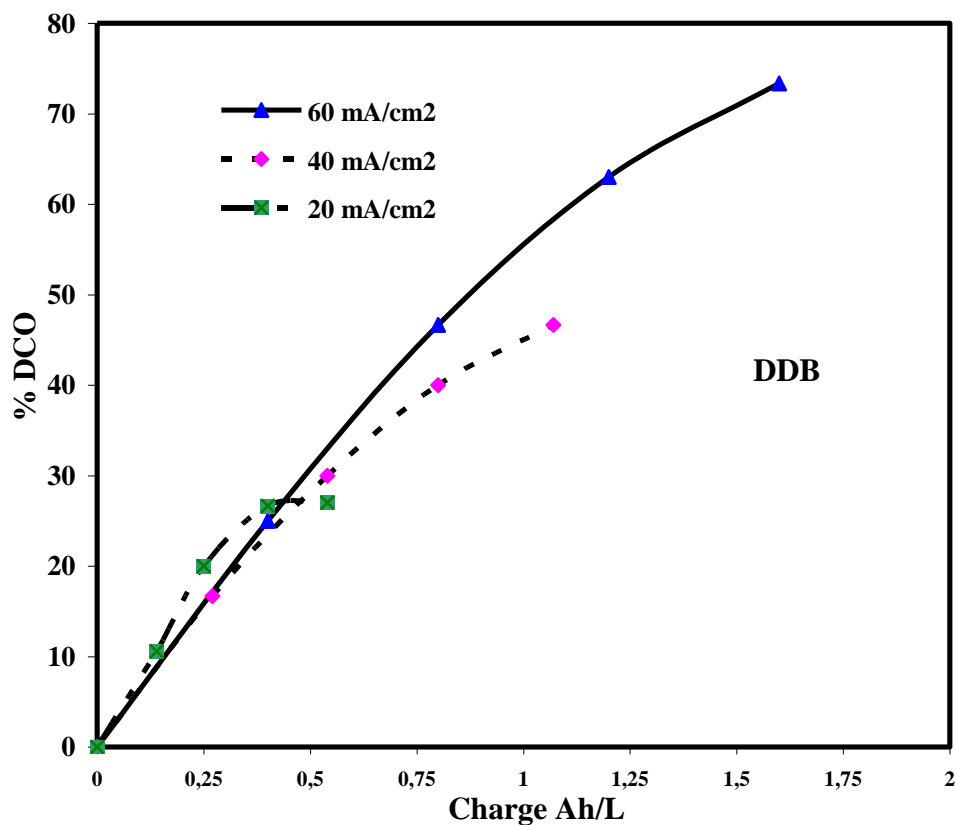
Tableau III-4 : Comparaison des résultats obtenus pour les deux anodes.

Electrode	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	K (min ⁻¹)	%DCO
DDB	60	109.10 ⁻⁴	74%
	40	52.10 ⁻⁴	47%
	20	35.10 ⁻⁴	26%
SnO ₂	60	80.10 ⁻⁴	60%
	40	75.10 ⁻⁴	58%
	20	28.10 ⁻⁴	24%

La variation de l'abattement de DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L sous différent courant imposé à 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2 avec le DDB et le SnO₂ est représenté par les Figure III.23et III.24.



Figures III.24: Variation de l'abattement de DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L sous différent courant imposé à 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.



Figures III.25: Variation de l'abattement de DCO en fonction de la charge lors de l'électrolyse de bupirimate à 230 mg/L sous différent courant imposé à 2% NaCl, T = 25 °C, pH=6,2.

Les résultats des Figures III.24 et III.25 montrent que la disparition du bupirimate est plus rapide avec une électrode de DDB (48 Ah.L^{-1}) qu'avec une électrode de dioxyde de l'étain (72 Ah.L^{-1}) pour atteindre une dégradation de 50%.

La Figure III.26 présente les rendements instantanés en courant obtenus lors des électrolyses à 60 mA pour les deux électrodes (SnO_2 et DDB).

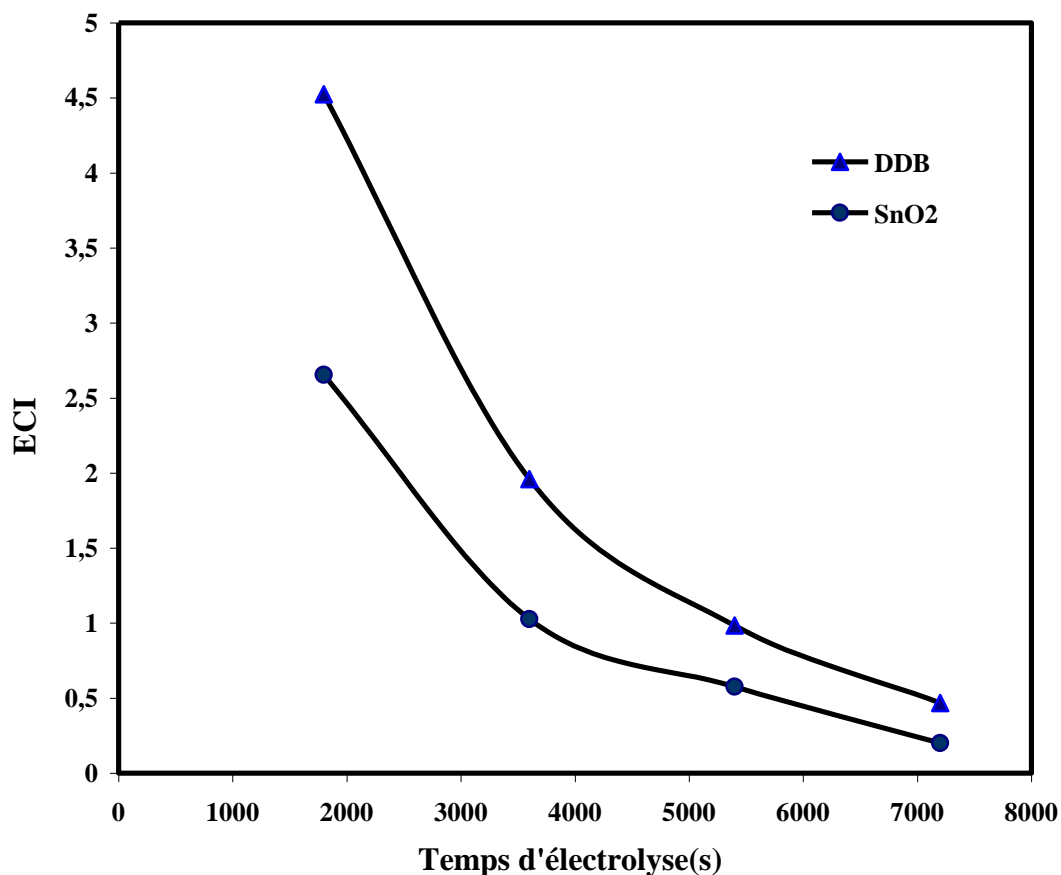
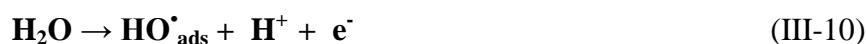


Figure III.26 : Rendement en courant lors des électrolyses de bupirimate à 230 mg/L avec un courant imposé de 60 mA, 2% NaCl, T = 25°C, pH=6.2.

A cette densité de courant, le changement de régime cinétique de la DCO n'est pas observé pendant l'électrolyse pour les deux types de matériau d'électrode. Dans le cas de l'électrode de DDB, la représentation du rendement faradique instantané pour une densité de courant de 60 mA cm⁻² est en bon accord avec la littérature (Weiss et al., 2007). Dans les premiers temps de l'électrolyse, le rendement est supérieur à 1, ce qui indique que les électrodes de DDB et SnO₂ ont une activité électrocatalytique. Le rendement instantané en courant diminue au cours de l'électrolyse, ce qui est en accord avec le fait que la cinétique de disparition de la DCO soit contrôlée par la diffusion. La courbe représentative du rendement instantané en courant peut être interprétée en admettant l'existence d'un phénomène chimique associé à la réaction électrochimique; ce phénomène n'a pas d'effet mesurable que dans les premiers temps de l'électrolyse. La réaction chimique intervient essentiellement en début de l'électrolyse, elle entre en jeu pour la dégradation de bupirimate plutôt que de ses intermédiaires. Il est admis que la première étape d'un processus d'oxydation utilisant une anode de DDB à un potentiel

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

suffisamment élevé pour produire le dioxygène implique la production des radicaux hydroxyyles (Pourbaix et al., 1974; Marseille et al., 2003 ; Hachami et al., 2008) :



Pour obtenir un rendement supérieur à 1, il faut qu'une autre espèce présente en solution ait la capacité d'être activée par un électron et puisse transférer plus d'un atome d'oxygène à la molécule organique de façon à obtenir un rendement supérieur à 2. Les différents phénomènes pouvant être envisagés sont les suivants :

- Recombinaison des radicaux pour donner de l'eau oxygénée :

Dans cette situation, l'eau oxygénée peut effectivement transmettre deux atomes d'oxygène mais comme elle naît de la recombinaison de deux radicaux, une molécule de peroxyde d'hydrogène correspond alors à deux électrons (Equation III-11).



- Production d'autres oxydants issus de l'eau :

Le processus peut être expliqué selon les équations suivantes:



- Réaction des radicaux avec l'électrolyte support :

Il est possible d'observer l'oxydation de l'électrolyte support à l'électrode, comme par exemple ce qu'ils ont montré dans ces travaux Serrano (Serrano et al., 2002) avec des solutions d'acide sulfurique. Dans ce cas, les profils de rendement en courant pour ces deux électrodes sont très proches après 2 heures de traitement, ce qui est en accord avec les observations des Figure III.25 et III.26. Le rendement obtenu avec l'électrode de SnO₂ est nettement inférieur à celui obtenu avec l'électrode de DDB. Par exemple à 2h, le rendement vaut 74% avec le DDB alors qu'il atteint tout juste 60% avec le SnO₂.

II.6. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié le procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole chargé en bupirimate et l'analyse de résidus de pesticide sur les fruits de tomate durant la campagne 2009/2010. Cette étude a été menée à l'aide des méthodes électrochimiques et chromatographiques. Les résultats obtenus peuvent être scindés en deux parties:

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

Dans la première partie de ce travail, nous avons réalisé une campagne d'analyse des résidus de pesticides sur les fruits de tomates.

Il ressort de cette étude les faits suivants:

- * Sur les 194 échantillons analysés, il y a présence de bupirimate (10%), endosulfan (7%), bifenthrine (4%), L. cyhalothrine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltaméthrine (2%), tetradifon (2%), cyperméthrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) et inférieur à la limite de détection (63%).

- * En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'U.E, nous constatons qu'il ya deux dépassements sont enregistrées par le bupirimate et deux non conformités pour l'endosulfan.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude de faisabilité d'une méthode électrochimique directe pour le traitement des eaux chargées en bupirimate afin de réduire les risques de pollution des exploitations agricoles par les effluents issus de rinçage du matériel agricole.

Les résultats obtenus nous ont permis de faire les conclusions suivantes

- * Le taux de minéralisation du bupirimate diminue avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures en solution avec les deux électrodes utilisées dans cette étude.
- * La cinétique de dégradation de bupirimate moyennant le DDB et le SnO₂ suit un modèle de pseudo premier ordre.
- * Le courant d'électrolyse a un effet notable sur la vitesse de dégradation et par suite la minéralisation du bupirimate.
- * L'élévation de la température a un effet inverse sur la cinétique de dégradation de bupirimate.
- * La constante cinétique de pseudo premier ordre de bupirimate augmente lorsque la teneur de ce pesticide diminue.
- * La dégradation de bupirimate par la Chromatographie en phase Gazeuse (GC/ECD) et par la Spectroscopie UV montre que le rendement d'élimination est de 99% avec l'électrode DDB. Ce résultat est confirmé par l'analyse avec la pectroscopie UV dont le quel on a observé la disparition des deux bandes qui s'absorbent à des longueurs d'ondes 240 nm et 310 nm.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

* La comparaison des performances de la minéralisation du bupirimate en solution aqueuse a montré que le DDB est plus efficace que le dioxyde de l'étain.

* L'optimisation du procédé électrochimique de dégradation des rejets agricoles chargés en bupirimate correspond a un courant imposé de 60 mA dans un électrolyte support de 2% NaCl et une température de 25°C.

En conclusion, la dépollution de l'eau chargée en bupirimate par voie électrochimique constitue du point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux autres procédés classiques de traitement des eaux. L'application de ce procédé a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par le bupirimate, permettant d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 70% about de 2 heures d'électrolyse.

Références

- R. Bejankiwar**, J. A. Lalman, R. Seth, N. Biswas, Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes Water Research 39, (2005), 4715–4724.
- F. Bonfatti**, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media Electrochimica Acta 46,(2000), 305–314.
- F. Bonfatti**, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II: Role of active chlorine mediation. J Electrochem Soc, (2000), 147, 592-596.
- P. Cañizares**, J. García-Gómez, J. Lobato et M.A. Rodrigo, Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes, Ind. Eng. Chem. Res.,(2003). 42: p. 956-962.
- S. Chaâbane Elaoud**, M.Panizza, G. Cerisola, T. Mhiri. Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode .Desalination 272 .(2011). 148–153.
- L. Ciríaco**, C. Anjo, J. Correia, M.J. Pacheco, A. Lopes(2009) Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes, Electrochimica Acta, 54 1464–1472.
- S.S. Chou**, Y.H Huang, S.N Lee, Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. Wat. Res., (1999), 33, 3, 751-759.
- J.S. Do.**, W.C. Yeh Paired electrooxidative degradation of phenol with in-situ Electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. J. Appl. Electrochem., (1996), 26,673-678.
- Edelahi M.C**, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- D. Gandini**, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, et C. Comninellis, Oxydation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, J. Appl. Electrochem., (2000) 30(12): p. 1345-1350.
- F. Hachami**, R. Salghi, M. Mihit, L. Bazzi, K. Serrano, A. Hormatallah, M. Hilali, Electrochemical destruction of methidation by anaodic oxidation using a boron-doped diamond electrode electrode. Solar Energy, 35, (2008) 4927.
- F. Hachami**, R. Salghi, M. Errami, L. Bazzi, A. Hormatallah, A. Chakir, B. Hammouti., Electrochemical oxidation of méthidathion organophosphorous pesticide. Phys. Chem. News 52(2010) 106-110.
- O. Id El Mouden**, A. Lemerhyeratte, M. Zougagh, R. Salghi, L. Bazzi, A. Hormatallah, A. Chakir. Pesticide residue monitoring in tomatoes from souss-massa (Morocco) and pesticide residue levels in tomatoes grown in a greenhouse after multiple applications of dicofol and difenconazole. Ital. J. Food Sci. 21, (2009) 517-528.
- D.C. Johnson** , J. Feng, L.L. Houk, Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media, Electrochimica Acta 46 (2000) 323–330.
- M. Li**, C. Fengb, W. Hub, Z. Zhanga, N. Sugiura, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 455–462.
- M.S Lucas**, J.A Peres. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes Pigm., 71 (2006) 236–244.
- G.R.P Malpass**, D.W Miwa, S.A.S Machadoa, b Olivi, A.J Motheoa, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 565–572.
- B. Marselli**, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, et C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, J. Electrochem. Soc., (2003). 150(3): p. D79-D83.
- P.A. Michaud**, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, et C. Comninellis, Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, J. Appl. Electrochem., 2003. 33: p. 151-154.
- J.N. Miller**, & J.N. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Fourth Edition, Pearson Prentice Hall, England. (2004)
- N. Modirshahla**, M.A Behnajady, F. Ghanbary. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. Dyes Pigm., 73 (2007) 305–310.
- J.Muff**, C.D. Andersen, R. Erichsen, E. G. Soegaard. Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products, Electrochimica Acta 54 (2009). 2062–2068.
- A.M Polcaro**, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. Electrochimica Acta 50 (2005) 1841–1847.
- M. Pourbaix**, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Nace International Cebelcor., ed. 2nd. 1974, Houston: Nace International Cebelcor.
- Z. Qiang**, J.H Chang, C.P Huang, Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. Wat.

Chapitre III Procédé électrochimique d'épuration d'un rejet agricole

- Res., (2003), 37, 1308-1319.
- D. Rajkumar** et K. Palanivelu. Electrochemical Degradation of Cresols for Wastewater Treatment, Ind. Eng. Chem. Res, 42, (2003). 1833-1839 1833.
- Y. Samet**, L. Agengui, R. Abdelhédi. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes, Chemical Engineering Journal 161.(2010) 167–172.
- K. Serrano**, P.A. Michaud, C. Comninellis et A. Savall, Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, Electrochim. N Acta, (2002). 48: p. 431-436.
- I. Sirés**, P.L Cabot, F. Centellas, J.A Garrido, R.M Rodríguez, C. Arias, Brillas E. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. Electrochem. Acta., 52 (2006) 75–85.
- I. Sirés**, F. Centellas, J.A Garrido, R.M Rodríguez, C. Arias, P.L Cabot, E. Brillas. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts, Appl. Catal. B: Environ., 72 (2007) 373-381.
- A. Vlyssides** , D. Arapoglou , S. Mai , E. M. Barampouti,(2005), Electrochemical detoxification of four phosphorothioate obsolete pesticides stocks Chemosphere ,58 439–447.
- J. Wei**, Y. Fenga, X. Sunb, J. Liua, L. Zhua. (2011). Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides, Journal of Hazardous Materials 189 84–91.
- E. Weiss**, K. Groenen-Serrano, A. Savall and C. Comninellis. A kinetic study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron doped diamond, in J. Appl. Electrochem., (2007),vol. 37, p. 41-47,
- M. Zhou**, H. Särkkä, M. Sillanpää, A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes, Separation and Purification Technology 78 (2011) 290–297.

**Chapitre IV : Devenir
atmosphérique du
bupirimate en phase
hétérogène**

I. Oxydation hétérogène du bupirimate par l’ozone

Jusqu’à présent, la devenir atmosphérique des pesticides reste peu étudié surtout concernant ceux ayant une faible pression de vapeur. Ce travail est la continuité des études réalisées récemment, dans notre laboratoire, sur la dégradation atmosphérique de ces composés en phase condensée par les espèces atmosphériques oxydants (OH, O₃) (**Id Elmouden, 2010, El-Rashidi et al., 2010, EL-Rachidi 2012**).

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation atmosphérique en phase hétérogène du bupirimate par l’ozone. La substance active étudiée dans ce travail est le bupirimate, dont la formule développée est représentée sur la **figure IV. 1**. Le bupirimate appartient à une nouvelle famille chimique de fongicides récemment introduit sur le marché. Il n’y a par conséquent que peu d’études toxicologiques le concernant. On peut toutefois remarquer qu’il possède une faible toxicité par voie orale pour les mammifères (DL₅₀ : 4000 mg.kg⁻¹). Les caractéristiques physico-chimiques, et toxicologiques du bupirimate sont présentées en détail dans le chapitre I.

Cette étude est à notre connaissance la première concernant la réaction de la bupirimate avec l’ozone en phase hétérogène. A noter que jusqu’à présent la seule étude concernant la dégradation de ce pesticide en phase aqueuse est celle de la notre (**Errami et al., 2011 ; Errami et al., 2012**).

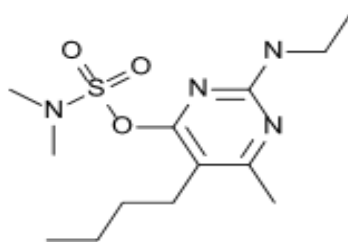


Figure IV.1 : Structure chimique de bupirimate.

I.1. Conditions expérimentales

Les expériences d'ozonolyse du bupirimate sont effectuées en mode statique comme expliqué dans le chapitre II. Une concentration d’ozone bien connue est introduite dans le réacteur qui est fermé pendant l’expérience. La pression est mesurée par un capteur de pression. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante (25 ±3) °C et à une pression de (390-410) Torr. La quantité initiale de bupirimate introduite dans chaque nacelle de quartz est de 1µg. La concentration d’ozone est contrôlée pendant la réaction d’ozonolyse

par un spectrophotomètre UV. Elle est calculée à partir de l'absorbance à 254 nm, selon la loi de Beer Lambert connaissant $\sigma = 1.128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ (Brion et al., 1998). Elle est fixée entre 2.65 et $15.20 \times 10^{14} \text{ molecules.cm}^{-3}$. Pendant les réactions d'ozonolyse en mode statique, la pression et la concentration en ozone restent stables pendant le temps de la réaction. L'ozonolyse du bupirimate est réalisée pour six concentrations d'ozone. Le **Tableau IV.1**. Résume l'ensemble des conditions expérimentales.

Tableau IV.1: Conditions expérimentales de l'ozonolyse du bupirimate

Expérience	Pression (Torr)	Absorbance O ₃ à 254 nm	[O ₃] (molécules.cm ⁻³)
1	390 ± 10	0.30 ± 0.04	(2.65 ± 0.35) 10 ¹⁴
2	380 ± 17	0.45 ± 0.06	(3.98 ± 0.35) 10 ¹⁴
3	402 ± 8	0.64 ± 0.2	(5.66 ± 0.18) 10 ¹⁴
4	378 ± 16	0.71 ± 0.19	(6.28 ± 0.71) 10 ¹⁴
5	394 ± 13	1.11 ± 0.18	(9.82 ± 1.7) 10 ¹⁴
6	386 ± 21	1.72 ± 0.167	(1.52 ± 0.15) 10 ¹⁵

Le suivi de la concentration du bupirimate à temps d'exposition à l'ozone croissants est réalisé par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse Thermofisher Trace Ultra – DSQII. Les détails de la méthode analytique, d'extraction et d'échantillonnage utilisés sont donnés dans le chapitre II.

I.2. Résultats

Les constantes cinétiques d'ozonolyse du bupirimate en phase hétérogène sont déterminées en suivant l'évolution du rapport des aires A/A_0 des pics chromatographiques où A est la surface du pic de bupirimate résiduel divisée par l'aire A_0 du pic correspondant à l'extraction d'une nacelle de bupirimate non exposée, dénommé « blanc ». Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps croissants, puis extraits dans 10 mL de dichlorométhane et analysés par GC-MS. Pour minimiser les incertitudes provenant de la dérive du signal GC/MS sur notre mesure, le blanc a été analysé avant et après chaque analyse d'échantillon. Par conséquent, la valeur de A_0 est la moyenne des aires des pics de la même solution de blanc analysée avant et après chaque analyse d'échantillon. **La figure IV.2** représente la variation de rapport de A/A_0 en fonction du temps de la réaction pour quatre différentes concentrations d'ozone avec le bupirimate. **Le tableau IV.2** présente les constantes observées de pseudo premier ordre

d'ozonolyse du bupirimate. Le taux de dégradation du bupirimate est de 20 à 80% après 8 heures d'exposition à l'ozone dans le domaine de concentrations explorées.

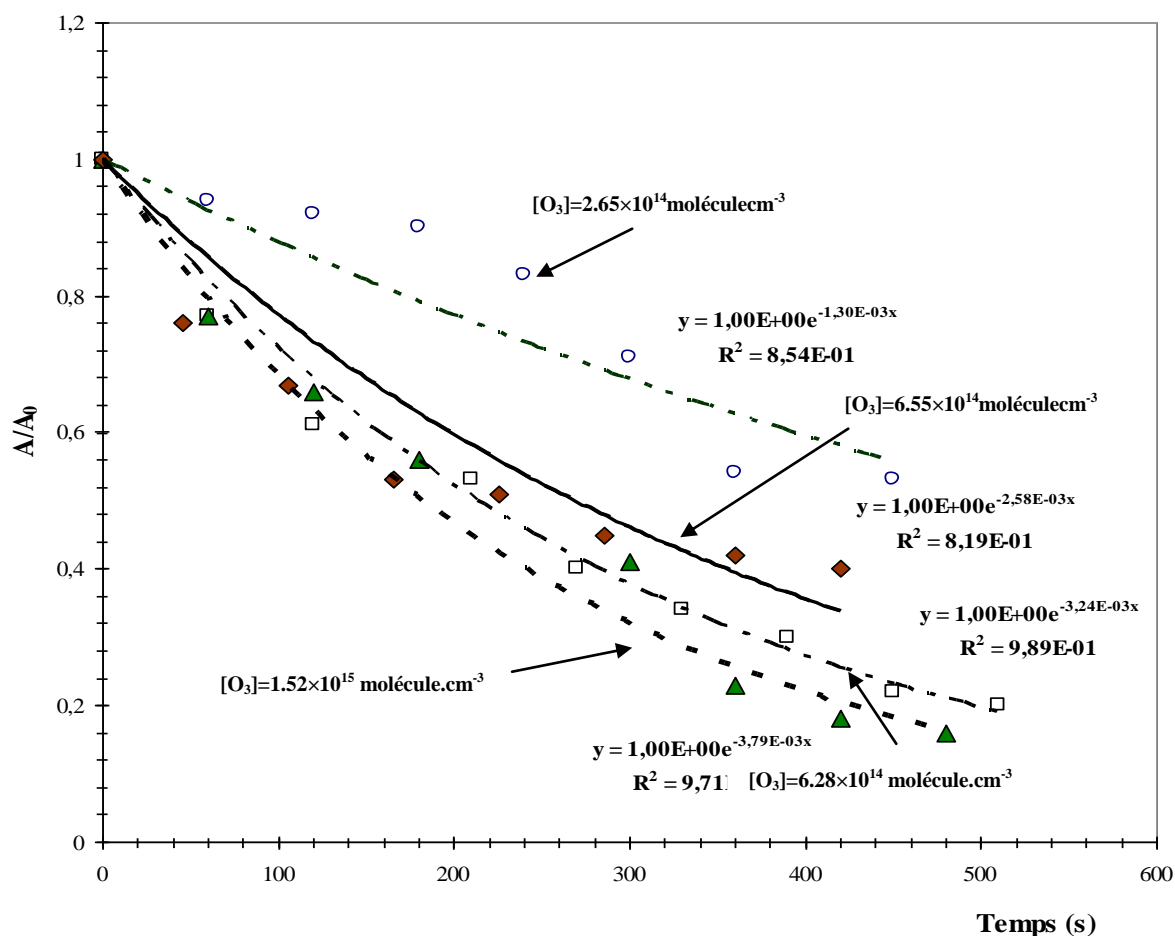


Figure IV.2 : Evolution de la quantité de bupirimate résiduelle pour différentes concentrations d'ozone.

Les expériences d'ozonolyse du bupirimate sont réalisées dans les conditions de pseudo premier ordre où la concentration de l'ozone est stable durant toute la période de l'expérience ([O₃] □ □ □[bupirimate]). La cinétique de pseudo premier ordre est décrite par la formule :

$$[\text{bupirimate}]_t = [\text{bupirimate}]_o \exp(-k_{obs}t) \quad (\text{IV. 1})$$

[bupirimate]_o et [bupirimate]_t sont les concentrations du bupirimate analysées par GCMS à t₀ et t, respectivement. k_{obs} est la constante apparente observée de premier ordre de la réaction d'ozonolyse du bupirimate.

La détermination de la constante apparente observée de premier ordre (k_{obs}) est réalisée pour chaque expérience (Tableau IV.2). Les incertitudes sur cette constante sont déterminées par la méthode des moindres carrés.

Tableau IV.2 : Constantes apparentes de la réaction d’ozonolyse du bupirimate solide

Expérience	[O ₃] (molecule.cm ⁻³)	k_{obs} (s ⁻¹)
1	$(2.65 \pm 0.35) 10^{14}$	$(1.30 \pm 0.60) 10^{-3}$
2	$(3.98 \pm 0.35) 10^{14}$	$(1.97 \pm 0.90) 10^{-3}$
3	$(5.66 \pm 0.18) 10^{14}$	$(2.70 \pm 1.20) 10^{-3}$
4	$(6.28 \pm 0.71) 10^{14}$	$(2.58 \pm 0.89) 10^{-3}$
5	$(9.82 \pm 1.70) 10^{14}$	$(3.00 \pm 1.20) 10^{-3}$
6	$(1.52 \pm 0.15) 10^{15}$	$(3.79 \pm 1.10) 10^{-3}$

I.3. Analyse et exploitation des résultats

Les données cinétiques obtenues (k_{obs}) sont exploitées par les deux modèles de cinétique hétérogène décrits dans le chapitre I : le modèle de Langmuir-Rideal (LR) et modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH).

I.3.1. Modèle de Langmuir Rideal

Ce modèle est basé sur l’hypothèse qu’un seul des deux réactifs est adsorbé à la surface, et le deuxième réactif reste en phase gazeux. La réaction a donc lieu entre l’ozone gazeux et le bupirimate adsorbé :



Dans ce modèle, la constante cinétique apparente observée est proportionnelle à la concentration de l’ozone gazeux. La constante de vitesse réelle k_{O_3} est une constante de deuxième ordre. Elle est obtenue à partir d’une régression linéaire des constantes apparentes en fonction de la concentration d’ozone (**figure IV.3**).

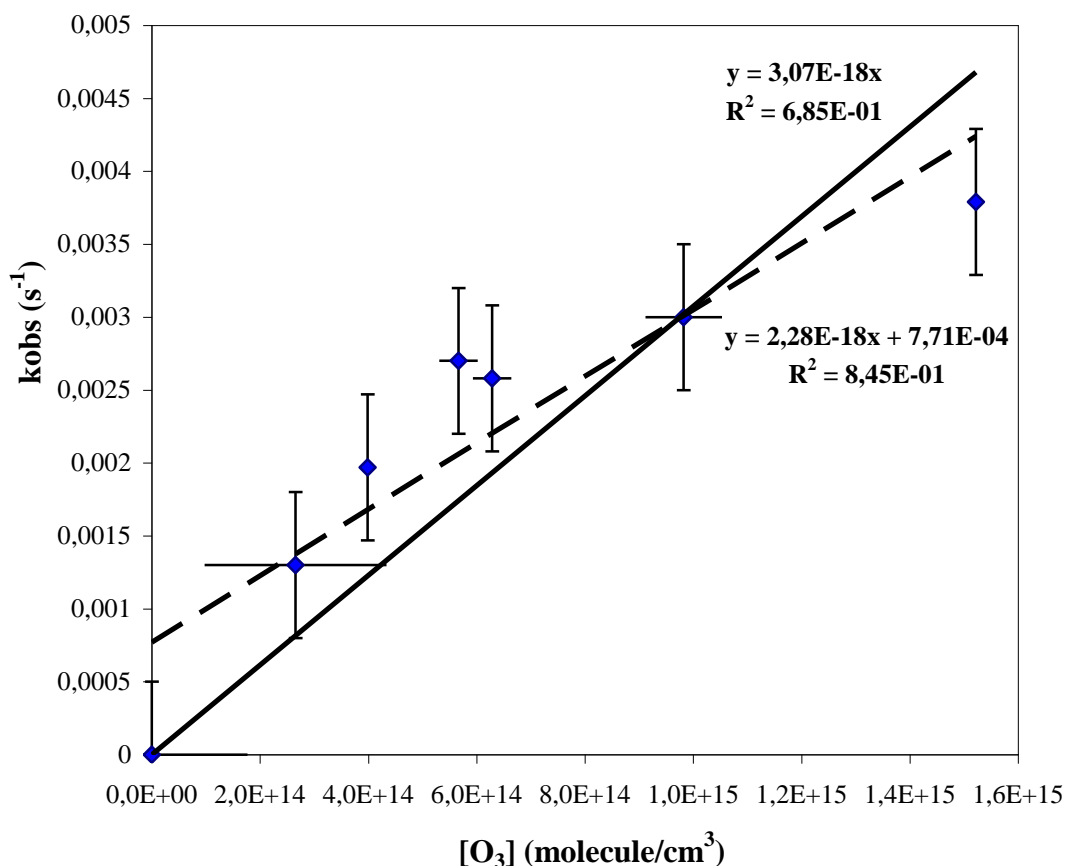


Figure IV.3: Tracé de la constante observée en fonction de la concentration en ozone et modèle de Langmuir Rideal (trait plein) et régression linéaire non forcée par l'origine (pointillés)

En toute rigueur, le modèle de Langmuir Rideal conduit à une relation de proportionnalité entre la constante apparente et la concentration en ozone gazeux :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_{\text{g}} \quad (\text{IV. 2})$$

Dans ce cadre, la valeur de la constante de second ordre obtenue k_{O_3} est :

$$k_{\text{O}_3} = (3,07 \pm 1,20) 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

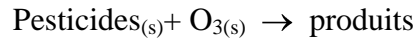
Toutefois le faible coefficient de corrélation de cette représentation, peut s'expliquer par le fait que d'autres processus secondaires interviennent dans la consommation (volatilisation,...). Si on modélise nos résultats par une équation de forme :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{O}_3} \cdot [\text{O}_3]_{\text{g}} + k_{\text{p}} \quad (\text{IV. 3})$$

où k_{p} est une constante de vitesse de premier ordre, on obtient alors une droite avec une bonne coefficient de corrélation. Dans ces conditions, la constante d'ozonolyse du bupirimate est de : $k'_{\text{O}_3} = (1,74 \pm 0,40) 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

I.3.2. Modèle de Langmuir Hinshelwood

Dans le cas du modèle de Langmuir Hinshelwood, il est supposé que l'ozone s'adsorbe sur les sites libres avant de réagir avec le pesticide. En effet, la vitesse de la réaction dépend du nombre de sites libres et de la concentration d'ozone. Le processus de la réaction à la surface peut s'écrire :



La constante de vitesse observée du pseudo premier ordre peut s'exprimer de la manière suivante (voir chapitre II pour plus de détails) :

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{max}} \cdot K_{\text{O}_3}} \cdot \frac{1}{[\text{O}_3]_{\text{g}}} + \frac{1}{k_{\text{max}}} \quad (\text{IV. 4})$$

K_{O_3} est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir de l'ozone ;

$[\text{O}_3]_{\text{g}}$ est la concentration d'ozone en phase gazeuse ;

k_{max} est la constante de vitesse maximale obtenue avec une très grande concentration d'ozone.

Le traçage de $1/k_{\text{obs}}$ en fonction $1/[\text{O}_3]$, permet de déduire la constante maximale k_{max} , et K_{O_3} (Figure 4.5). Les paramètres cinétiques obtenus dans les conditions du modèle de LH sont :

$$k_{\text{max}} = (8.10 \pm 1.8) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_{\text{O}_3} = (7.52 \pm 1.74) 10^{-16} \text{ cm}^3$$

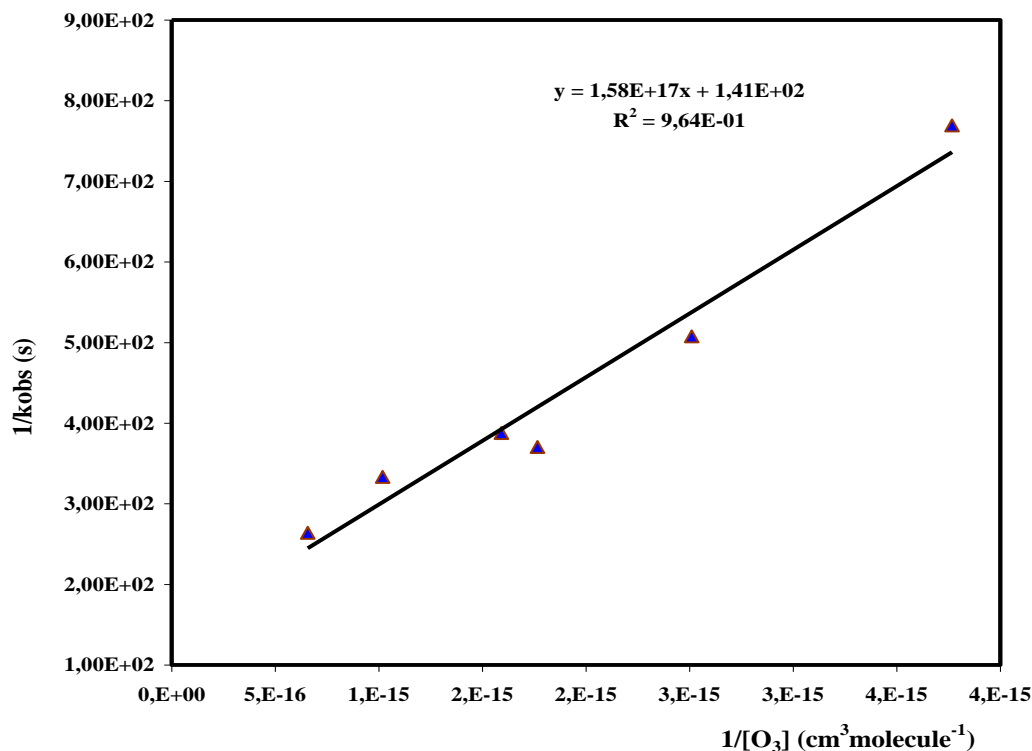


Figure IV.4: Représentation linéaire du modèle de Langmuir Hinshelwood

I.3.3. Langmuir Rideal ou Langmuir Hinshelwood ?

Le modèle LH conduit à un coefficient de corrélation de 0.964 (**Figure IV.4**) alors que celui de LR à 0.68 (**Figure IV.3**). Selon ce critère mathématique, il semblerait que l'ozone s'adsorbe d'abord sur la surface avant de réagir avec le bupirimate.

A faibles concentrations en ozone, le modèle de Langmuir Hinshelwood montre une bonne adéquation avec les points expérimentaux (**Figure IV.5**). Il est donc mieux adapté au calcul du temps de vie relatif à l'ozone qui est calculé pour une concentration de 40 ppb en ozone, c'est à dire environ 10^{12} molecule.cm⁻³

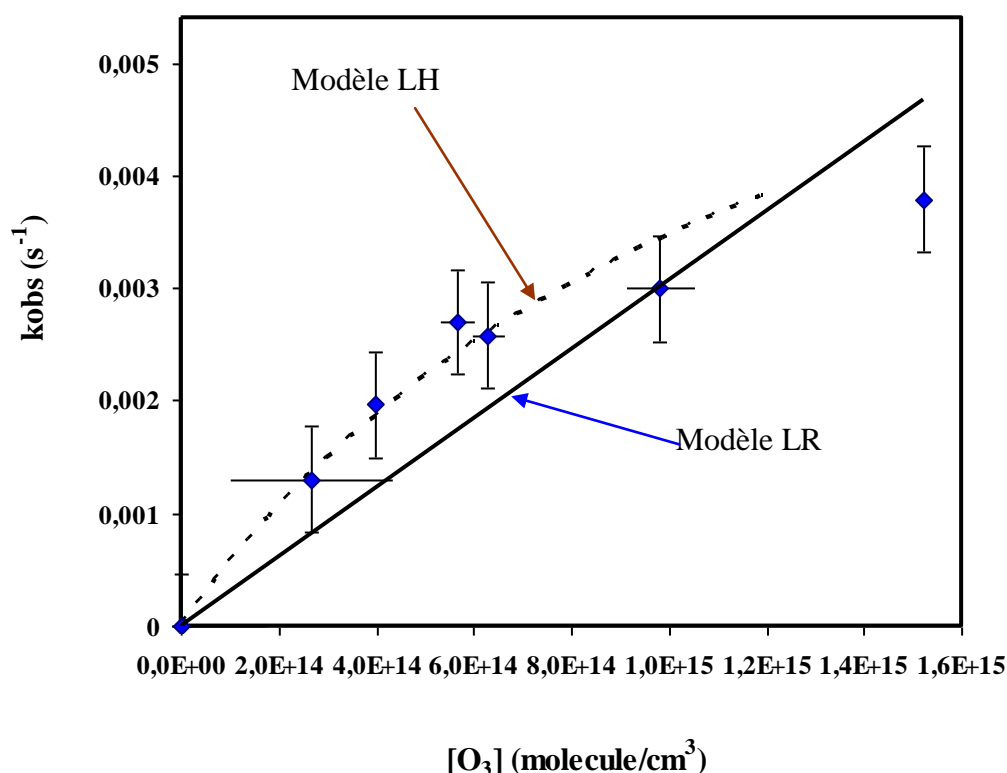


Figure IV.5 Représentation de la constante de vitesse apparente observée de réaction entre le bupirimate solide et l'ozone et exploitation selon les modèles de Langmuir Rideal LR et Langmuir Hinshelwood LH.

I.4. Comparaison avec la littérature (Tableau IV.6)

La constante d'équilibre d'adsorption K_{O_3} de l'ozone sur la surface de quartz dans les expériences d'oxydation du bupirimate est de $(7.52 \pm 1.74) 10^{-16}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

. Elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la même surface concernant l'ozonolyse du difenoconazole (**Al Rashidi et al., 2011**), 4 fois plus grande que celle déterminée lors de l'ozonolyse du folpel et deux fois plus faible que celle déterminée lors de

l'ozonolyse du diméthomorphe (Al Rashidi, 2012). Cette nouvelle étude confirme que la présence du pesticide modifie légèrement la surface et que les surfaces de même nature (silice ou plaque de quartz) ont un comportement similaire relativement à l'adsorption d'ozone (Pflieger, 2009). Par contre, la constante maximale atteignable k_{\max} est significativement plus grande que celle des autres espèces étudiées sur le même support (20 à 100 fois supérieure) témoignant de la grande réactivité du bupirimate par rapport à l'ozone. Cette réactivité est confirmée par la valeur de la constante de vitesse du second ordre k_{O_3} du bupirimate qui est 10 à 100 fois supérieure à celle des autres pesticides étudiés sur des supports de nature siliceuse (Al Rashidi et al., 2011; Al Rashidi, 2012; Idd Elmouden, 2010). Par contre des réactivités 10 fois plus grandes sont atteintes pour le pirimiphos-méthyl (Gan et al., 2010) et le vinclozolin (Yang et al., 2010) sur un support organique et pour le naphthalène sur la silice (Pflieger, 2009). Ces différences de réactivité montrent que les effets de la structure chimique du pesticide et la nature de la surface jouent un rôle important dans la dégradation de ces molécules chimiques en phase hétérogène.

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques de l'oxydation hétérogène des pesticides par l'ozone disponibles dans la littérature

Composé	Support	LH		LR	Référence
		$k_{max} (s^{-1})$	$K_{O_3} (cm^3)$	$k_{O_3} (cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1})$	
Difenoconazole	plaques quartz	$(4.9 \pm 0.5) 10^{-5}$	$(9.1 \pm 1.0) 10^{-16}$	$(2.6 \pm 0.4) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al., 2011)
Z-Dimethomorph	plaques quartz	$(2.8 \pm 1.4) 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.6) 10^{-15}$	$(1.7 \pm 0.5) 10^{-19}$	(Al Rashidi, 2012)
E-Dimethomorph	plaques quartz	$(2.7 \pm 1.0) 10^{-4}$	$(1.9 \pm 0.9) 10^{-15}$	$(2.1 \pm 0.8) 10^{-19}$	(Al Rashidi, 2012)
Folpel	plaques quartz	$(1.9 \pm 0.9) 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.9) 10^{-16}$	$(2.6 \pm 0.2) 10^{-20}$	(Al Rashidi, 2012)
Bupirimate	Plaque quartz	$(8.10 \pm 1.8) 10^{-3}$	$(7.52 \pm 1.74) 10^{-16}$	$(3.07 \pm 1.20) 10^{-18}$	Ce travail
Naphthalene Alachlore	silice	$(7.8 \pm 1.7) 10^{-5}$	$(4.6 \pm 1.3) 10^{-15}$	$(2.3 \pm 0.1) 10^{-17}$ $\leq 0.5 \times 10^{-19}$	Pflieger, 2009 Pflieger, 2009
Cyperméthrine	ZnSe	$(7.06 \pm 1.0) 10^{-4}$ $(1.0 \pm 0.4) 10^{-3}$	$(4.7 \pm 1.7) 10^{-16}$ $(5 \pm 2) 10^{-16}$		Segal-Rosenheimer ,2007 Segal-Rosenheimer et Dubowski et al., 2011
Terbuthylazine	Silice			$\leq 0.5 \times 10^{-19}$ $\leq 5 \times 10^{-19}$	(Pflieger, 2009) (Palm et al., 1999)
Pirimiphos-methyl	Acide azélaïque			$(2.0 \pm 0.3) 10^{-17}$	(Yang et al., 2010)
Vinclozolin	Acide azélaïque			$(2.4 \pm 0.4) 10^{-17}$	(Gan et al., 2010)

II. Implication atmosphérique

Les paramètres cinétiques permettent de déterminer la durée de vie du bupirimate solide dans l'atmosphère relativement à sa réaction d'ozonolyse et donc de connaître la persistance et les possibilités de dispersion du bupirimate dans l'atmosphère.

Le temps de vie du bupirimate relatif à une espèce oxydante X (OH, et O₃), est défini par:

$$\tau_x = \frac{1}{k_x + K} \quad (IV. 4)$$

Dans le cas du modèle de Langmuir Hinshelwood, le temps de vie est calculé à partir de la formule suivante :

$$\tau_{O_3} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + K_{O_3}[O_3]_g}{k_{max} \cdot K_{O_3} \cdot [O_3]_g} \quad (IV. 5)$$

Pour le calcul de la durée de vie relative à l'ozone en phase hétérogène, nous avons utilisé la valeur moyenne de 40 ppb d'ozone estimée aux moyennes latitudes dans l'hémisphère (**tableau IV 4**). Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la durée de vie du bupirimate, par rapport à sa dégradation hétérogène par l'ozone, est extrêmement faible. Ce temps faible montre que ce composé est peu persistant dans l'atmosphère. Cette constatation n'est valable que si l'on considère que ce composé se trouve en grande partie en phase particulaire dans l'atmosphère et qu'il réagisse principalement par voie photochimique.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de l'ozonolyse du bupirimate et temps de vie

Mécanisme LH			Mécanisme LR	
k_{\max} (s ⁻¹)	K_{O_3} (cm ³)	τ_{O_3}	k_{O_3} (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	τ_{O_3}
8.10x10 ⁻³	7.52x10 ⁻¹⁶	2 Jours	3.07x10 ⁻¹⁸	4 Jours

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'ozonolyse de bupirimate en phase hétérogène. Notre choix s'est porté sur ce composé car il est utilisé dans différentes cultures dans les régions Souss Massa et en Champagne Ardennes. Pour exploiter nos résultats expérimentaux, nous avons utilisés les modèles de cinétique hétérogènes : le modèle Langmuir Rideal et le modèle Langmuir Hinshelwood. Ce dernier montre une bonne adéquation avec les points expérimentaux obtenus. La comparaison de nos résultats à d'autres déterminés pour d'autres pesticides dans différentes conditions expérimentales, montre que la structure chimique du pesticide et la nature de la surface jouent un rôle important dans la dégradation de ces molécules chimiques en phase hétérogène. Un temps de séjour relativement court, par rapport à l'ozonolyse, a été estimé. Cela montre que ce composé est peu persistant dans l'atmosphère.

IV. Références

- J. Brion**, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C. Parisse, and J., Malicet, Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350-830 nm region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 30, (1998). 291-299.
- M. El Rashidi**, « Etude cinétique et mécanistique des réactions hétérogènes du folpet et diméthomorphe avec l'ozone et les radicaux OH. photooxydation homogène des composés morpholiniques avec les radicaux OH » Université de Reims, (2012).
- M. El Rashidi**, O. El Mouden, A. Chakir, E. Roth, and R. Salghi, The heterogeneous photo-oxidation of difénoconazole in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 45, (2011) 5997.
- M. Errami**, R. Salghi, N. Abidi, L. Bazzi, B. Hammouti, A. Chakir, E. Roth. Electrooxidation of Bupirimate: A Comparative Study of SnO₂ and Boron Doped Diamond Anodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4927 – 4938.
- J. Gan**, B. Yang, Y. Zhang, X. Shu, C. Liu, and J. Shu, Products and kinetics of heterogeneous reaction of suspended vinclozolin particles with ozone. *Journal of Physical Chemistry*, 114, (2010) 12231.
- M. Pflieger**, « Etude de la dégradation photochimique des produits phytosanitaires sorbés à la surface des aérosols atmosphériques », Université de Provence, (2009).
- M. Pflieger**, M. Goriaux, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski, A. Monod, and H. Wortham, Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, (2009) 2215.
- M. Segal-Rosenheimer**, and Y. Dubowski, Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry*, 111, (2007) 11682.
- M. Segal-Rosenheimer**, and Y., Dubowski, Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, (2008) 262.
- M., Segal-Rosenheimer**, R. Linker, and Y. Dubowski, Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 13, (2011)506.
- E. C Tuazon**, W. P. L. Carter, R. Atkinson, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr., "Atmospheric Reactions of N-Nitrosodimethylamine and Dimethylnitramine," *Environ. Sci. Technol.*, 18, (1984) 49-54
- B. Yang**, Y. Zhang, J. Meng, J. Gan, and J. Shu, Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environmental Science and Technology*, 44, (2010) 3311.

**Chapitre V : Devenir
atmosphérique des
composés hétérocycliques
azotés**

I. Etude spectroscopique et cinétique des composés hétérocycliques azotés

Les composés hétérocycliques sont des molécules cycliques possédant des atomes d'azote, d'oxygène, et de soufre. En chimie organique la classification des molécules est basée sur le nombre et la diversité des atomes qui les composent mais aussi sur les différents types de liaisons qui forment leur structure. Les cycles constitués d'au moins deux types d'atomes sont appelés composés hétérocycliques.

Ce travail consiste en l'étude des processus de dégradation atmosphérique en phase gazeuse de certains composés hétérocycliques azotés. Ces produits sont introduits directement dans l'atmosphère par des activités anthropiques et indirectement suite à la dégradation atmosphérique des composés phytosanitaires, comme la famille des pyrimidines.

Les études réalisées portent sur la famille des composés hétérocycliques azotés: la Pyridine, la Pyrimidine, le 4-Méthylpyrimidine et le Pyrrole.

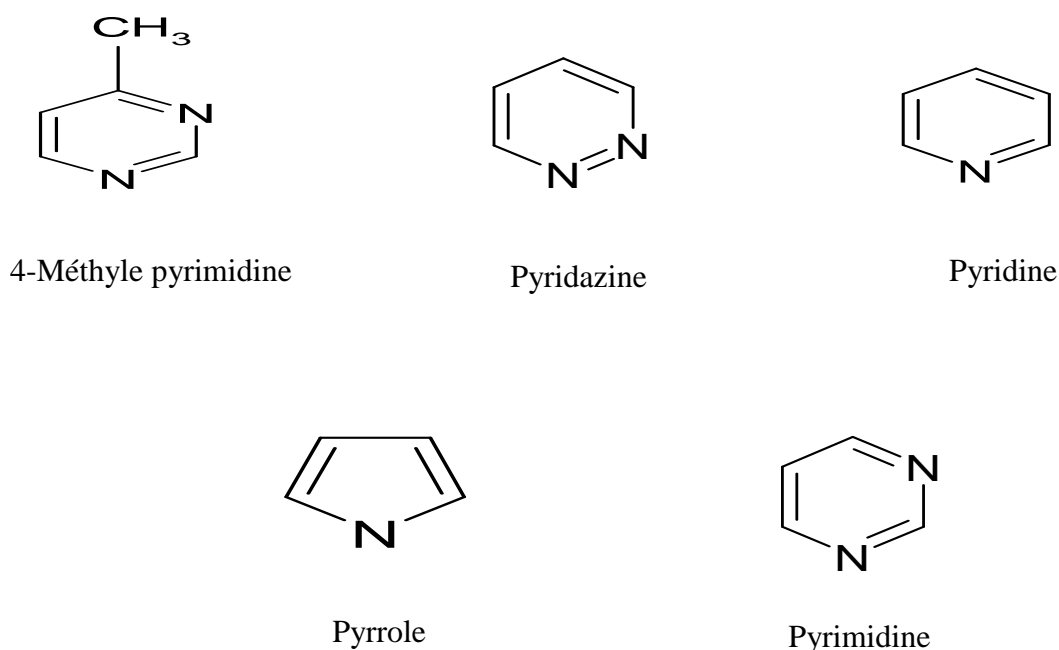


Figure V.1 : Structure moléculaire des composés hétérocycliques azotés étudiés au cours de ce travail.

I.1. Etude bibliographique des composés hétérocycliques azotés étudiés

Le tableau V.1. Présente les caractéristiques des composés hétérocycliques étudiés au cours ce travail. Les valeurs de leur pression de vapeur, s'elle est disponibles montrent que ces composés sont relativement volatils.

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques des composés étudiés

Composés	Etat physique	T _{ébullition} (°C)	Densité g·cm ⁻³	Pression de vapeur à 20 °C (torrs)	Masse molaire g·mol ⁻¹
Pyridine	Liquide hygroscopique, incolore	115,35	0,9819	18	79,0999
Pyrrole	Liquide incolore	129,7	0,9698	6,77	67,0892
Pyrimidine	Liquide Incolore	123-124	1,016	Non disponible	80,088
4- Méthylpyrimidine	Liquide incolore	142	1,031	Non disponible	94,11
Pyridazine	Liquide incolore	208	1,107	Non disponible	80,088

1.1.1. La pyridine

- **Généralités sur la pyridine**

La pyridine est un composé organique hétérocyclique de formule brute C₅H₅N : Elle intervient dans de nombreuses industries à la fois comme intermédiaire de synthèse et comme solvant. Ce composé est utilisé dans la fabrication des vitamines, des sulfamides, des désinfectants, des colorants et des explosifs, et il sert d'auxiliaire de teinture dans l'industrie textile. Elle est également utilisée dans les industries du caoutchouc et de la peinture, dans les forages de pétrole et de gaz et dans l'industrie alimentaire (**Atkinson et al., 1987**).

La pyridine est fréquemment utilisée comme précurseur dans la fabrication des pesticides telles que les insecticides, et les herbicides (**Worthing, 1979**). Plusieurs pesticides sont fabriqués à base de pyridine à savoir le Chlorpyrifos, le Méthyl Chlorpyrifos, l'imazéthapyr, etc. Puisque ce composé représente une des fonctionnalités de ces pesticides, il peut être l'un des produits de la dégradation atmosphérique des pesticides à base de la pyridine.

- **Réactivité de la pyridine**

L'existence de l'atome d'azote dans le cycle aromatique de la pyridine favorise une forte tendance à attirer les électrons, l'azote étant électronégatif. La position où va s'effectuer une substitution sur la pyridine dépend de la stabilité de l'intermédiaire de la réaction. D'après les formes mésomères, on constate que les positions ortho et para de la pyridine sont particulièrement appauvries en densité électronique, puisque l'on peut y faire apparaître des charges positives avec les formes de résonance (**Milcent et al., 2003**). De plus, l'azote attirant les électrons du cycle aromatique, celui-ci désactive la réactivité de la pyridine (**Schofield, 1967**). En conséquence, les substitutions électrophiles aromatiques se feront plutôt en position

méta, mais souvent dans des conditions dures en l'absence de groupements donneurs sur le cycle (amines, éthers...). Par contre les composés nucléophiles réagissent bien sur le cycle dans les positions appauvries en électrons par addition ou substitution.

Un certain nombre de travaux ont été effectués pour étudier la photooxydation atmosphérique de pyridine en phase gazeuse. **Atkinson et al, (1987)** a utilisé une chambre de simulation atmosphérique pour étudier en mode relative la cinétique de la réaction de ce composé avec les radicaux OH. Ces auteurs ont aussi étudié l'ozonolyse de pyridine dans des conditions proches à des conditions atmosphériques. **L. Y. Yeung et al. (2003)** ont utilisé un réacteur à écoulement turbulent (TF) couplé à un spectromètre de haute pression à ionisation chimique de masse (CIMS) pour étudier, en absolu, la cinétique de la réaction entre le pyridine et les radicaux OH à 298 K. Ces mêmes auteurs ont utilisé une approche théorique basée sur la théorie du complexe activé pour interpréter l'effet de la structure sur la cinétique de la réaction entre la pyridine et les radicaux OH. Des études purement théoriques ont été réalisées pour étudier la réactivité de pyridine vis-à-vis des radicaux OH (**Barckholtz et al., 2001**) et aux atomes de chlore (**Parveen et al., 2009**). Ces travaux montrent que le mécanisme d'addition est dominant à basse température et l'addition est favorable en position méta. Par ailleurs à haute le mécanisme d'arrachement d'un d'atome d'hydrogène situé en position ortho est favorable.

L'impact atmosphérique et sanitaire de la pyridine n'a été jusqu'alors que partiellement étudié. Il n'existe à notre connaissance aucune étude expérimentale de sa photolyse et du mécanisme de dégradation.

1.1.2. Le pyrrole

- **Généralités sur le pyrrole**

Le pyrrole ou azole est l'un des composés hétérocyclique qui peut se trouver dans l'atmosphère en quantité importante. Sa formule brute C_4H_5N constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote (**figure V.1**). C'est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène. Les principales sources d'émission de ce composé sont la conversion d'énergie (fuel, charbon,...) (**Wallington, 1986**). Ce composé est aussi l'un des composés organiques volatils hétérocycliques qui peut être émis dans les atmosphères intérieures à partir des pesticides. L'impact atmosphérique et sanitaire de ce composé n'a été pas étudié jusqu'alors. Les seules études de la réactivité en phase gazeuse du pyrrole sont, à notre connaissance, celles d'**Atkinson al. (1984)**, **Wallington (1986)** et tout récemment **Dillon et al. (2012)**.

- **Réactivité du pyrrole**

Atkinson et al. (1984) ont étudié le pyrrole dans une chambre de simulation atmosphérique en téflon de volume 160 L. L'évolution de la concentration de ce composé a été suivie par un GC/FID. Les constantes cinétiques de la réaction du pyrrole avec les radicaux OH sont déterminées par la méthode relative par rapport au propène. Les constantes cinétiques obtenues sont de $(1.57 \pm 0.20) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec l'ozone et de $(1.20 \pm 0.04) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec les radicaux OH.

Wallington (1986) a étudié la cinétique de la réaction de ce composé en présence des radicaux OH par la méthode absolue, en utilisant la technique de la Photolyse éclair pulsée et la Fluorescence-résonance. Ces études ont été effectuées dans un domaine de température compris entre 298-440 K. La valeur de la constante de vitesse déterminée dans cette étude est de $(1.05 \pm 0.06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25°C. Cette constante cinétique est en bon accord avec celle d' **Atkinson et al. (1984)**.

Dillon et al 2012 ont utilisé deux techniques expérimentales pour étudier la cinétique de la réaction entre les radicaux OH et le pyrrole. La technique de photolyse laser et fluorescence induite par laser. Ce montage leur a permis de réaliser des expériences dans un domaine de température compris entre 240-357 K et de pression compris entre 4 à 639 torr et d'extraire les paramètres cinétiques en mode absolue. Dans 2^{ème} approche les expériences ont été réalisées en relatif dans une cellule en quartz de 44 l K à température ambiante et à 760 torr. En outre, en utilisant les outils de la chimie théorique, ces auteurs ont montré que le mécanisme de cette réaction se déroule principalement par une multitude de voies réactionnelles d'addition.

1.1.3. La pyrimidine & le 4-Méthylpyrimidine

La pyrimidine (ou 1,3-diazine) est une molécule azotée hétérocyclique aromatique de formule chimique $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ voisine de la pyridine et comportant deux atomes d'azote. Le 4-Méthylpyrimidine est un composé substitué de pyrimidine. Ces composés sont utilisés pour la synthèse de plusieurs pesticides pyrimidiques tels que bupirimate, diazinon, pyriméthanil, etc. Les cycles diaziniques, dont la pyrimidine, sont des cycles aromatiques déficitaires en électron car le doublet non-liant de l'azote ne participe pas au système aromatique. En effet l'électronégativité des atomes d'azote est supérieure à celle des atomes de carbone générant une déficience en électrons sur les atomes de carbone. La pyrimidine sera sensible à la

complexation du fait de la disponibilité du doublet non liant de l'azote. Par contre les atomes de carbone du cycle pyrimidique peuvent subir des attaques nucléophiles sous forme d'addition ou de substitution, que ce soit avec des nucléophiles azotés, oxygénés, soufrés ou halogénés. Les principales voies d'oxydation atmosphérique de ces composés en phase gazeuse sont les réactions avec O_3 , NO_3 et OH . Jusqu'à présent, il n'existe à notre connaissance aucune donnée expérimentale sur la réaction en phase gazeuse de la pyrimidine et du 4-méthylpyrimidine avec ces oxydants.

I.2. Conclusion

Sur le plan expérimental, les données de la littérature disponibles concernant la réactivité des composés cités ci-dessus, vis-à-vis aux oxydants atmosphériques sont peu. Deux études, dans le cas de pyridine (Atkinson et al., 1986, . L. Y. Yeung et al. 2003) et trois études dans le cas de pyrrole (Wallington ; 1986, Atkinson et al., 1984, Dillon et al. 2012). Dans le cas de la pyrimidine et le 4-Méthylpyrimidine, à notre connaissance, aucune étude n'a été trouvée dans la littérature. Sachant que ces composés sont des produits de dégradation atmosphérique des pesticides à base d'hétérocycliques pouvant présenter un danger non négligeable pour l'environnement, il est donc très important d'évaluer leurs devenir atmosphériques, en particulier en vue de manque des données sur ces composés dans la littérature. Il nous a semblé, alors, intéressant de mener, dans les chambres de simulations atmosphériques disponibles aux laboratoires ICARE-Orléans et GSMA-Reims, une étude cinétique des réactions avec les radicaux OH de ces quatre composés hétérocycliques et la réaction d'ozonolyse de la pyridine. En outre, sur le plan spectroscopique, aucune détermination des spectres d'absorption UV-visible en phase gazeuse n'a été trouvée dans la littérature. De ce fait, nous avons également mesuré les spectres d'absorption UV-visible de ces composés ainsi que celui de la pyridazine.

II. Spectre d'absorption UV-visible

Le devenir atmosphérique des composés organiques volatils dépend de plusieurs phénomènes tel que le dépôt, l'oxydation par l'ozone, les NO_x , les radicaux OH et la photolyse. Par conséquent, la contribution de chacun de ces processus de dégradation pour l'élimination de ces composés dans l'atmosphère, est importante pour obtenir une bonne évaluation sur leur devenir atmosphérique. La détermination des spectres d'absorption est un

paramètre important pour estimer sa constante de la photolyse. Par ailleurs ces spectres d'absorption peuvent aussi être utilisés pour identifier et quantifier ces composés, in situ, dans un système réactif.

Tableau V.2: Conditions expérimentales des études spectroscopiques

Composés	GSMA			ICARE		
	P (Torr)	T (K)	T.O(cm)	P (Torr)	T (K)	T.O(cm)
Pyridine	0.14-0.6	343-356	50	/	/	/
Pyrimidine	0.18-1.6	343-358	50	0.1-1.55	295 ± 4	100
4-méthylpyrimidine	0.14-3.2	342-358	50	/	/	/
Pyrrole	/	/	/	0.08-0.25	295 ± 4	100
Pyridazine	/	/	/	0.1-0.55	295 ± 4	100

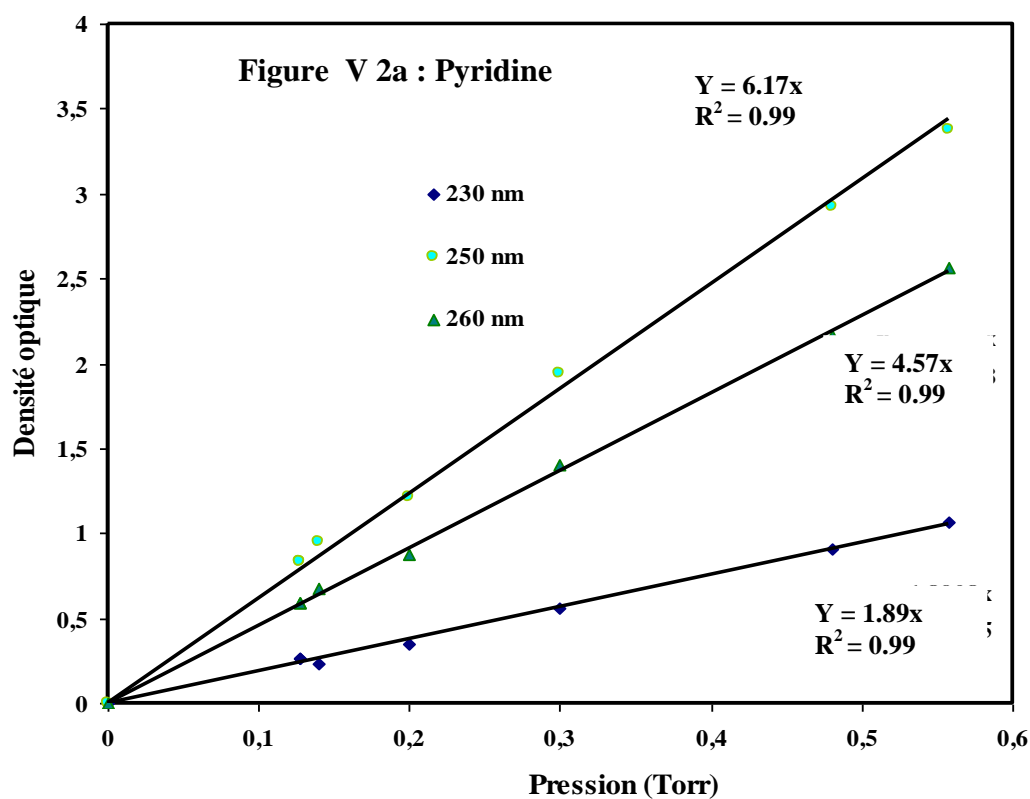
Lors de ce travail, les sections efficaces d'absorption dans l'UV-visible de la pyrimidine ont été déterminées à la fois au GSMA (Reims) et à ICARE (Orléans). Celles de la pyridine, du 4-méthyl pyrimidine ont été déterminées Au GSMA et celles de Pyrrole et du pyridazine ont été déterminées à ICARE. La détermination des spectres UV-Vis est réalisée par deux techniques différentes. Ces deux techniques sont décrites en détails dans le chapitre II. Les conditions expérimentales dans lesquelles sont effectuées ces mesures sont résumées dans le **Tableau V.2**.

II.1. Etudes au GSMA-Reims

Mesures des sections efficaces d'absorption par le monochromateur couplé à un photomultiplicateur (PM).

Les spectres d'absorption UV-Visible de la pyridine, la pyrimidine, le 4-méthylpyrimidine et du pyrrole ont été déterminés au moyen de dispositif expérimental décrit dans le chapitre II. Les mesures sont réalisées suivant la procédure expérimentale décrite au chapitre II. Avant chaque expérience les composés sont purifiés par un système de purification sous vide. Pour chaque composé, plusieurs mesures de spectres d'absorption sont réalisées à différentes températures et pressions. En effet, pour éviter la condensation de nos composés, la cellule a été chauffée à l'aide de cordons chauffants. La modification de la pression permet de modifier la concentration de composé dans la cellule. Ainsi, les expériences ont été réalisées dans les conditions de la linéarité de la loi de Beer Lambert. Pour chaque domaine spectral choisi, nous avons réalisé plusieurs mesures. De la relation de Beer

lambert (**Chapitre II**) on extrait la section efficace d'absorption. Sur la figure V.2, nous avons présenté quelques exemples de la densité optique en fonction de la pression pour différentes longueurs d'ondes. La bonne linéarité entre ces deux grandeurs montre que l'application de la loi de Beer-Lambert est valable dans nos conditions expérimentales.



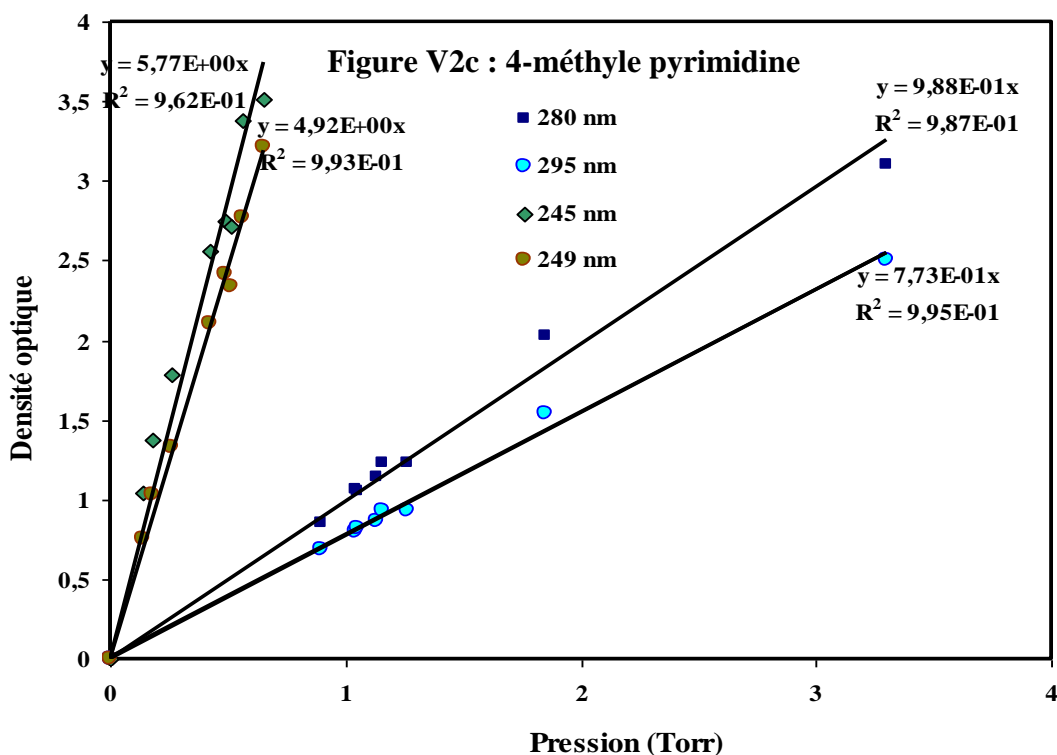
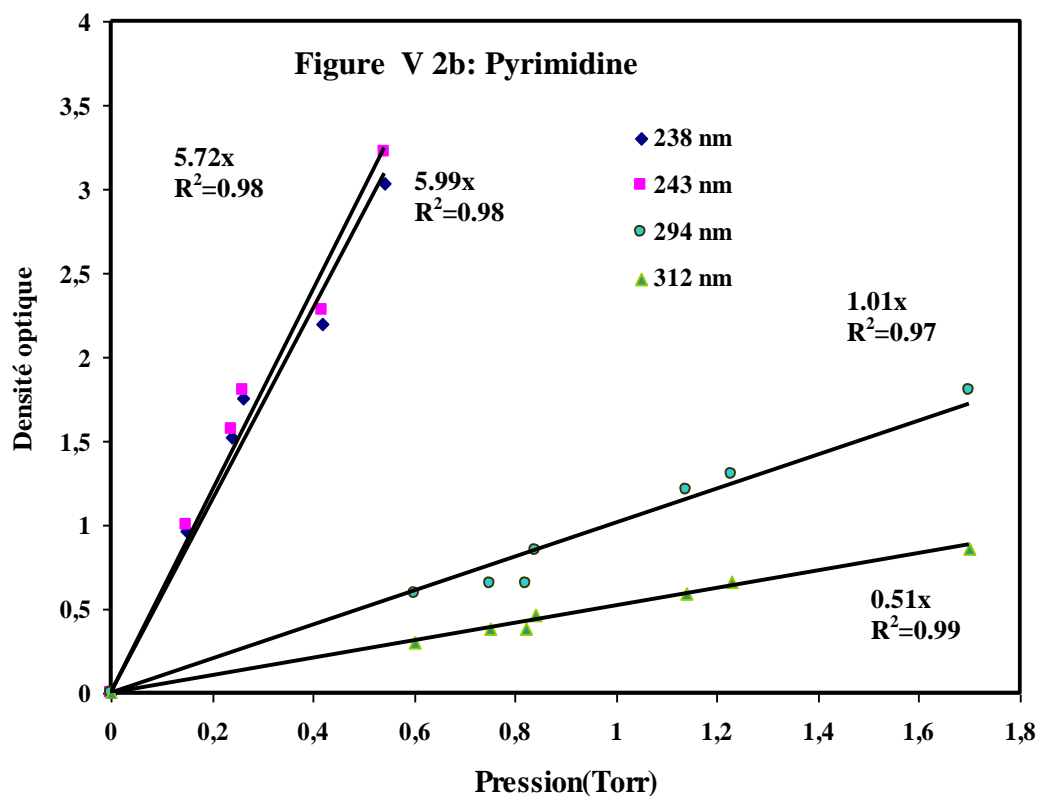
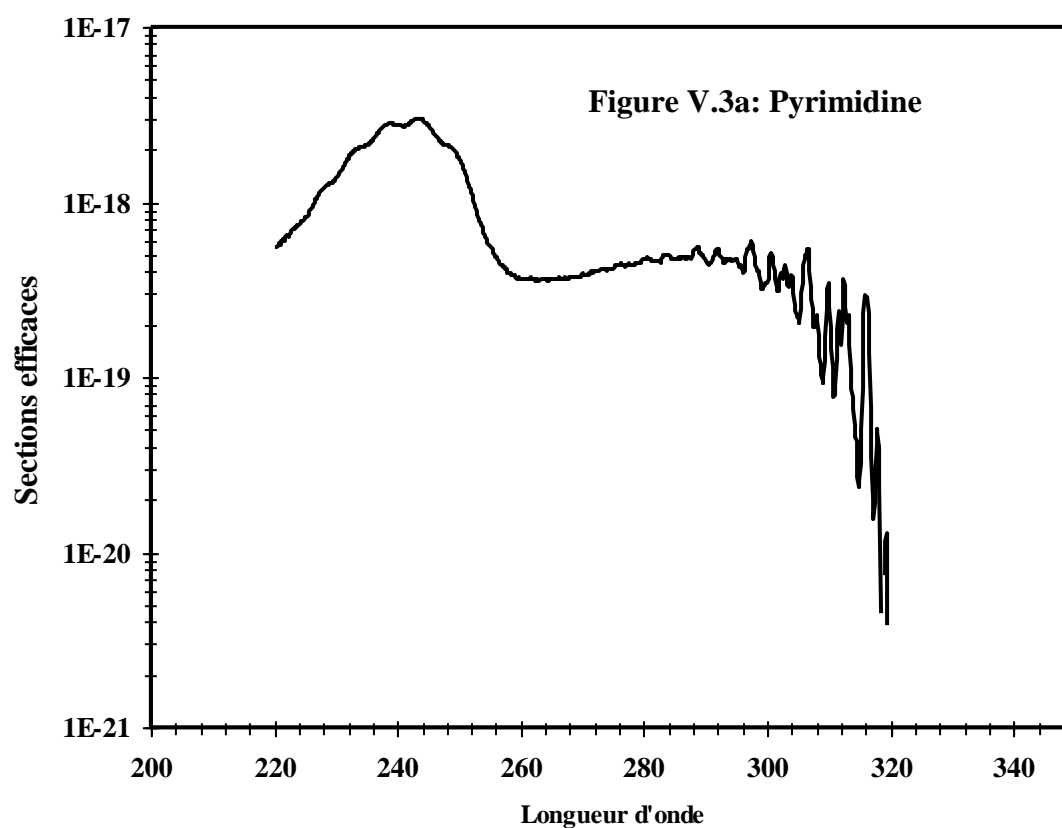


Figure V.2 : Densité optique de la pyridine (a), de la pyrimidine (b), du 4-méthypyrimidine (c) mesurées au GSMA-Reims en fonction de la pression en composé dans la cellule.

Les expériences ont été réalisées en mode statique. Les spectres enregistrés sont relativement reproductibles. En effet pour des longueurs d'onde inférieure à 310 nm, l'erreur relative est de 15-20%. Les résultats obtenus dans ce dispositif sont représentés sur la **figure V.3** et regroupés sur la **figure V.6** pour faciliter la comparaison des spectres.



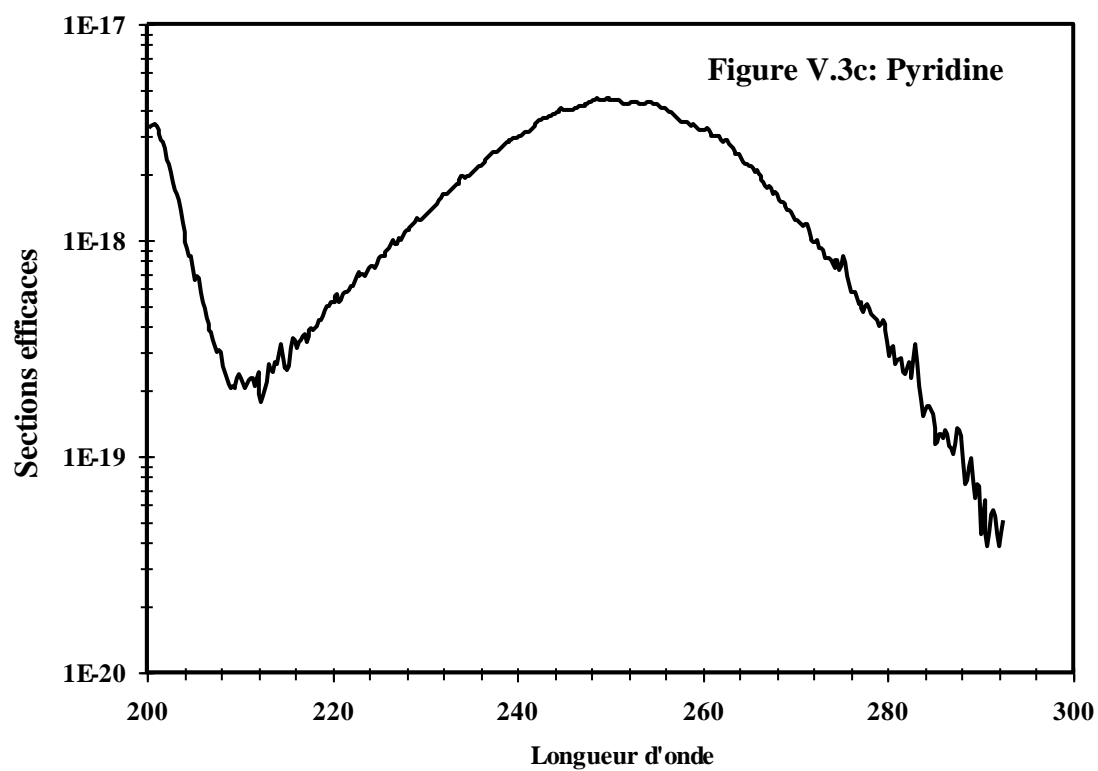
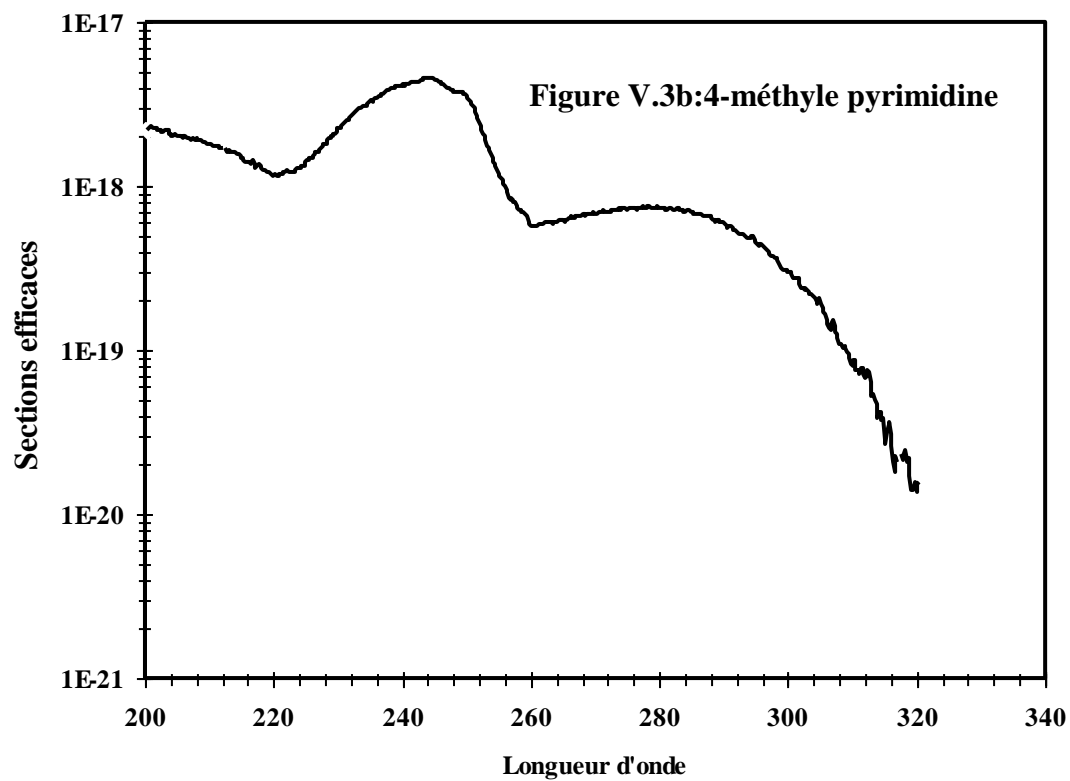
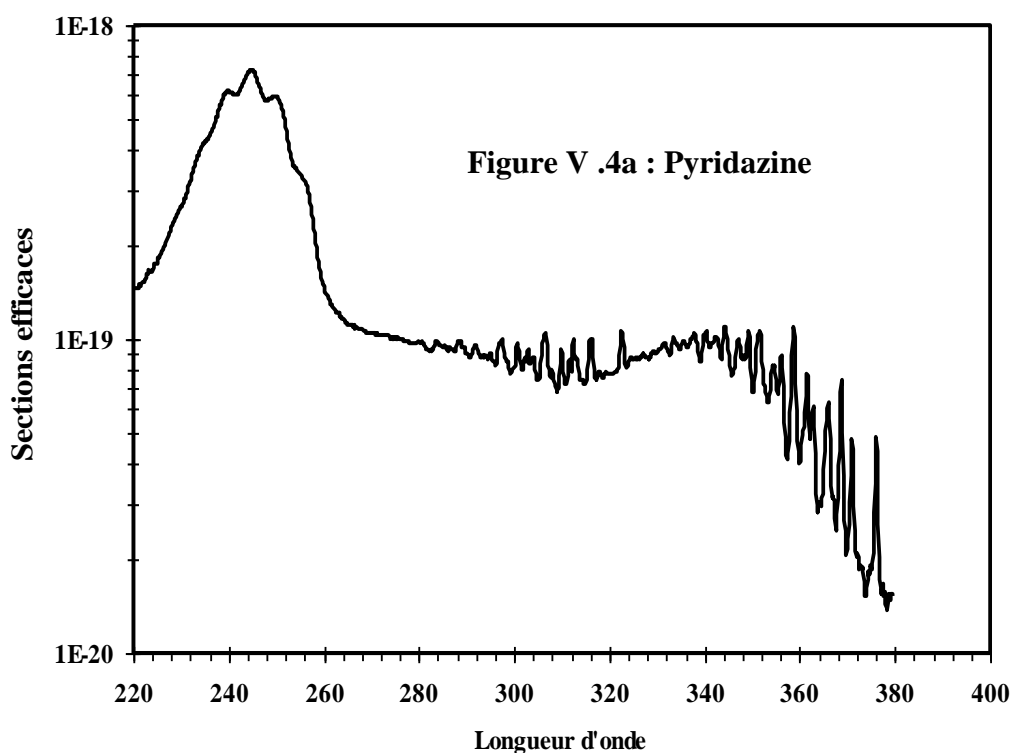


Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-visible de la pyrimidine (a), du 4-méthypyrimidine (b), et de la pyridine (c).

II.2. Etude à l'ICARE-Orléans

Mesures des sections efficaces d'absorption par le monochromateur couplé à caméra CCD.

Le dispositif expérimental disponible à ICARE est semblable à celui du GSMA, seule la technique d'analyse change : Camera CCD à la place du photomultiplicateur. Le dispositif disponible à ICARE est décrit dans le chapitre II. Pour chaque composé, nous avons réalisé plusieurs mesures des spectres à différentes pressions et à température ambiante (295 ± 4) K. Comme à Reims, avant chaque expérience les composés sont purifiés à l'aide d'un système de pompage sous vide par plusieurs cycles de refroidissement avec l'azote liquide. Les conditions expérimentales ont été fixées de telle sorte que la loi de Beer Lambert soit applicable, une bonne linéarité entre la pression et la densité optique (**figure V.5**). Les expériences sont faites en mode statique. Les spectres d'absorption des composés étudiés sont déterminés dans le domaine spectral de 220-360 nm. Les résultats sont reproductibles avec une incertitude qui ne se dépasse pas 20% entre 200-300 nm. Mais au delà de 300, l'incertitude peut atteindre 35% cette erreur est due à la faible absorption de ces composés dans cette région. Les résultats obtenus à ICARE-Orléans sont présentés sur la **figure V.4**.



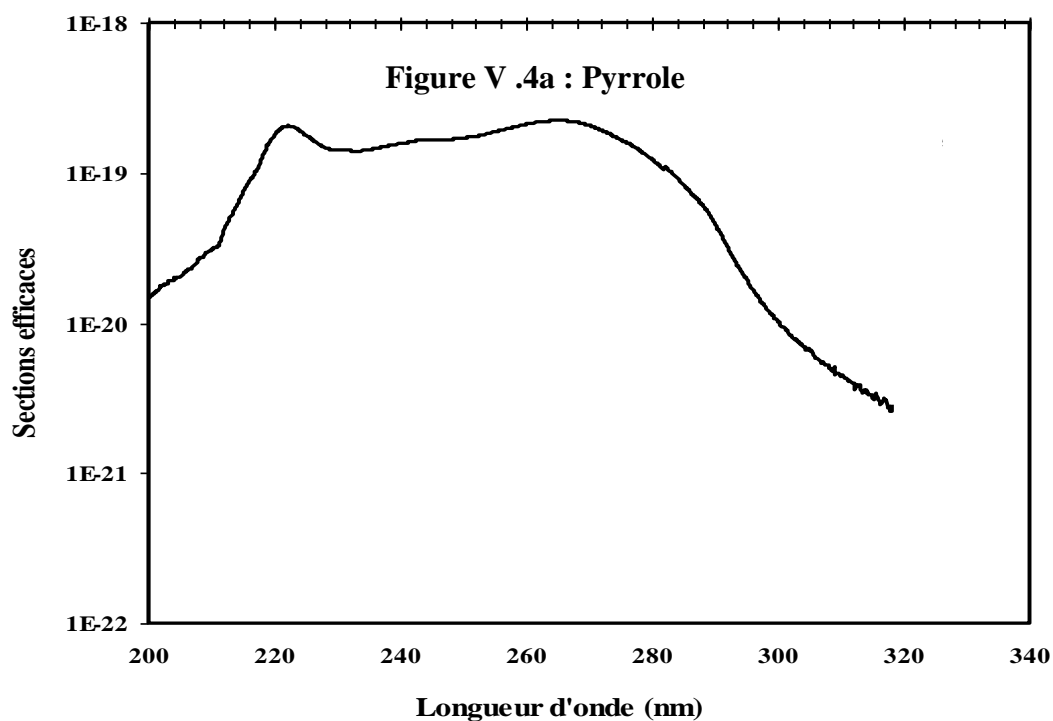
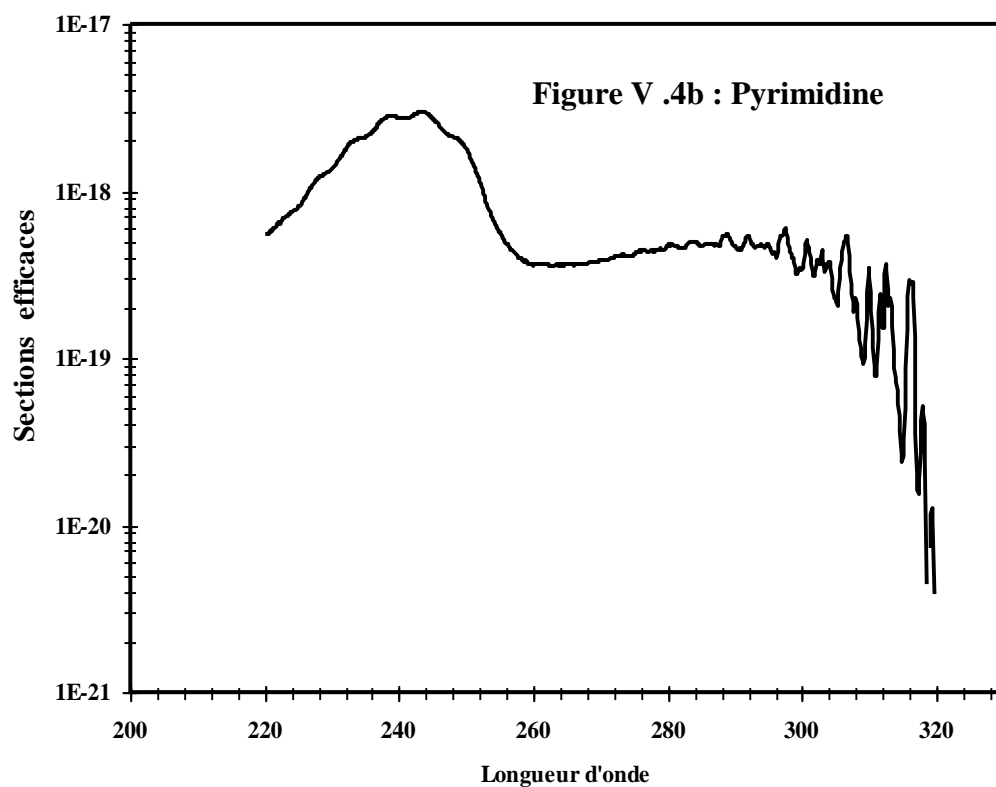


Figure V.4 : Spectres d'absorption UV-visible de la pyridazine (a), de la pyrimidine (b) et du pyrrole (c).

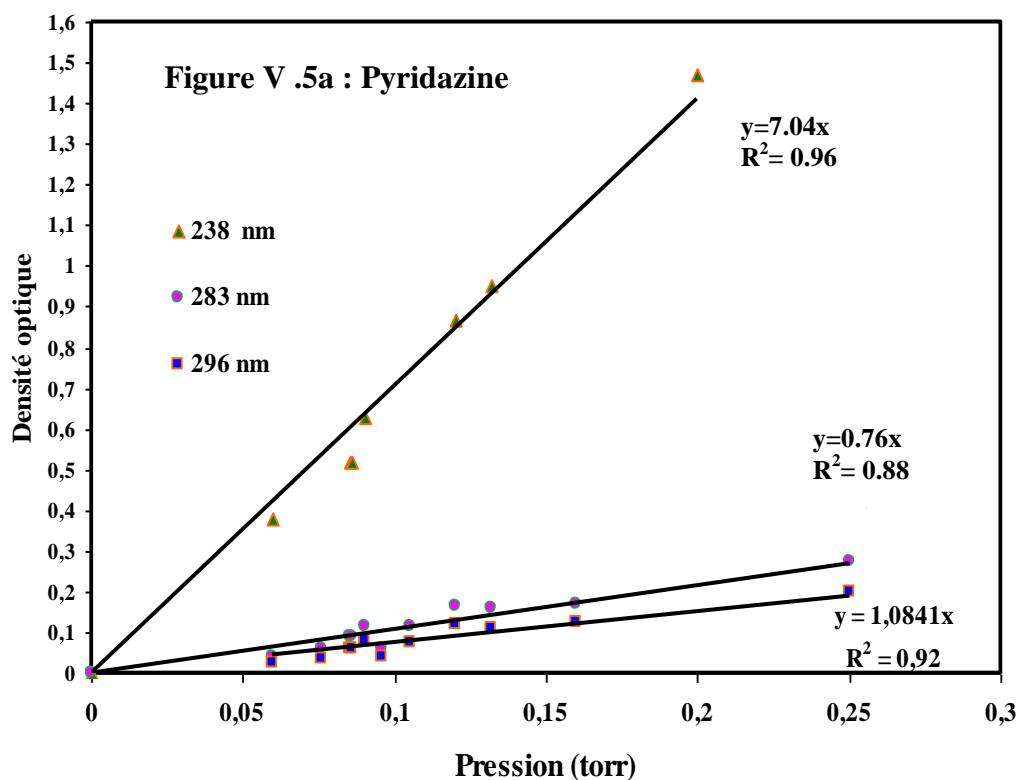
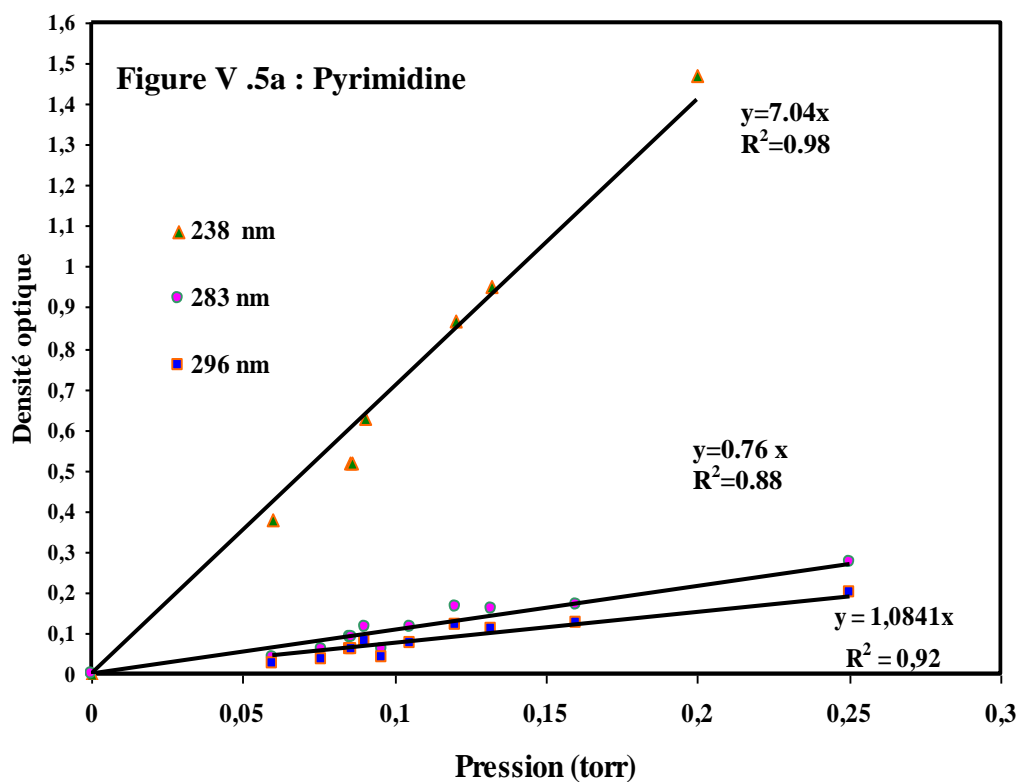


Figure V.5 : Densité optique de la pyrimidine (a) et de pyridazine (b) la mesurées à ICARE-Orléans en fonction de la pression en composé dans la cellule.

II.3. Discussion

A notre connaissance, il n'existe jusqu'à présent aucune étude des spectres d'absorption des composés hétérocycliques azotés étudiés en phase gazeuse ce qui rend impossible une comparaison avec la littérature.

II.3.1 Caractéristiques générales des spectres obtenus:

Sur la **figure V.6** nous avons présenté les spectres d'absorption de ces composés dans la région spectrale 200-360 nm. De la structure de ces composés, on peut déduire que les groupements chromophores responsables à l'absorption sont : C=C, C=N, N=N. Ces absorptions peuvent alors être attribuées aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et aux transitions électroniques interdite $n-\pi^*$ du groupement C=N qui comporte un hétéroatome porteur d'un doublet électronique libre appartenant à un système insaturé. En outre la conjugaison des doubles liaisons exerce un effet bathochrome des différentes absorptions observées.

Dans le cas du pyrrole on observe un continuum avec une large bande d'absorption entre 220-280 nm. Cette bande peut être attribuée aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$.

Dans le cas de la pyridine une forte absorption est observée entre 220 -270 nm avec un maximum autour de $7 \times 10^{-18} \text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Cette bande est attribuée aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$.

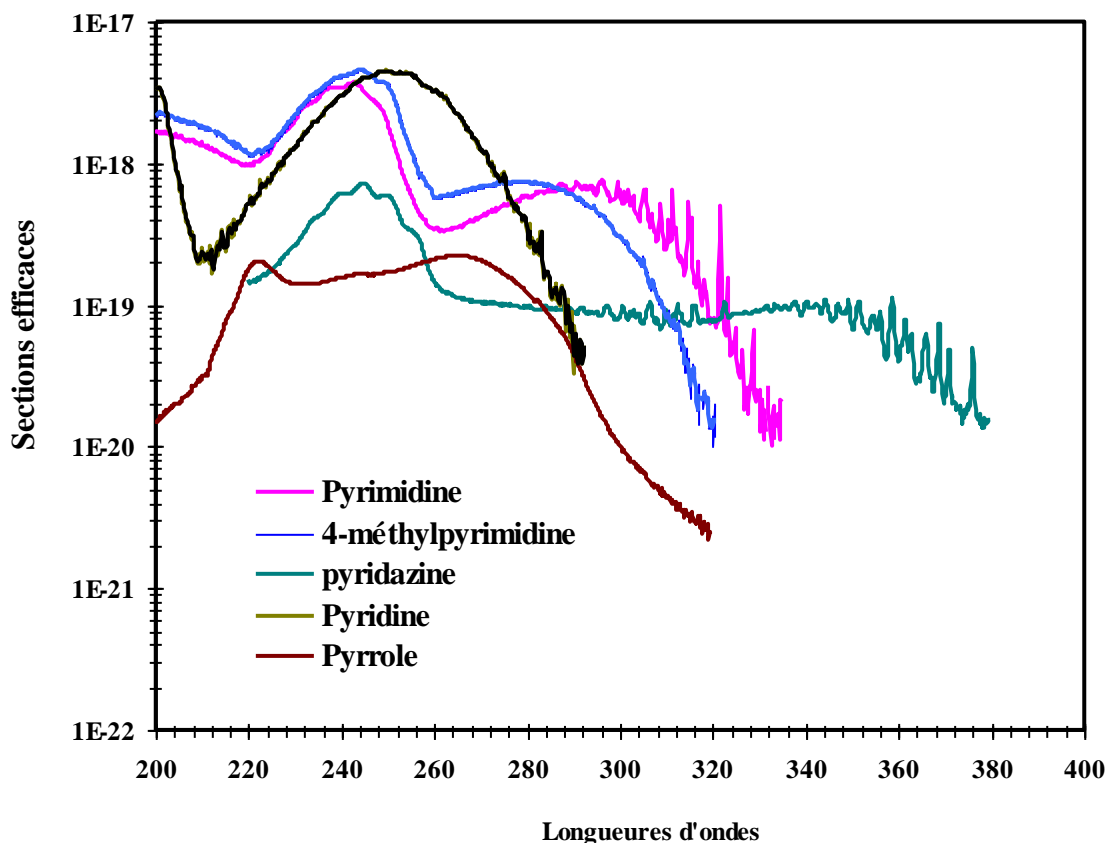


Figure V.6 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible de la pyrimidine, de la 4-méthyle pyrimidine, du pyrrole, de la pyridine et de la pyridazine.

Dans le cas de pyrimidine, le 4 methyl pyrimidine et le pyridazine, on constate la présence de deux bandes d'absorption. La première, très intense, est localisée entre 220 à 260 nm. Cette bande n'est pas très structurée pour une résolution de 0,1 nm, elle peut être attribuée aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$. La deuxième, moins intense, est située entre 320-380 nm, 300-340 nm et 280-320 nm respectivement pour le pyridazine, la pyrimidine et le 4-methyl pyrimidine. Elle peut être attribuée aux transitions électroniques interdites $n-\pi^*$. Nous constatons que cette bande est relativement structurée pour le pyridazine, la pyrimidine. En outre sa position spectrale est fortement influencée par la structure moléculaire du composé.

Dans le domaine spectral supérieur à 290 nm, correspondant au rayonnement solaire atteignant la troposphère, l'absorption de la pyrimidine, du 4 méthyle pyrimidine, du pyridazine et de la pyridine est non négligeable. De ce fait, la photolyse atmosphérique de ces composés par les rayonnements solaires peut être une voie de dégradation atmosphérique. Dans le cas du pyrrole, son absorption aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm est très

faible ($\leq 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$). Sa photodissociation atmosphérique ne peut donc pas être une voie importante de dégradation atmosphérique.

II-3-2. Comparaison des résultats au GSMA et à l'ICARE.

Sur la **figure V.7**, nous avons présenté les spectres de pyrimidine réalisés à ICARE et à GSMA. Cette comparaison montre un très bon accord, entre les deux déterminations, dans le domaine spectral 220-310 nm. On constate que ces spectres sont similaires en termes de position de pics, au niveau de la valeur des sections efficaces et de la largeur de bande. Au delà de 310 nm une différence, en intensité, qui peut dépasser 30% est observée, cela est due à la faible absorption dans ce domaine spectral.

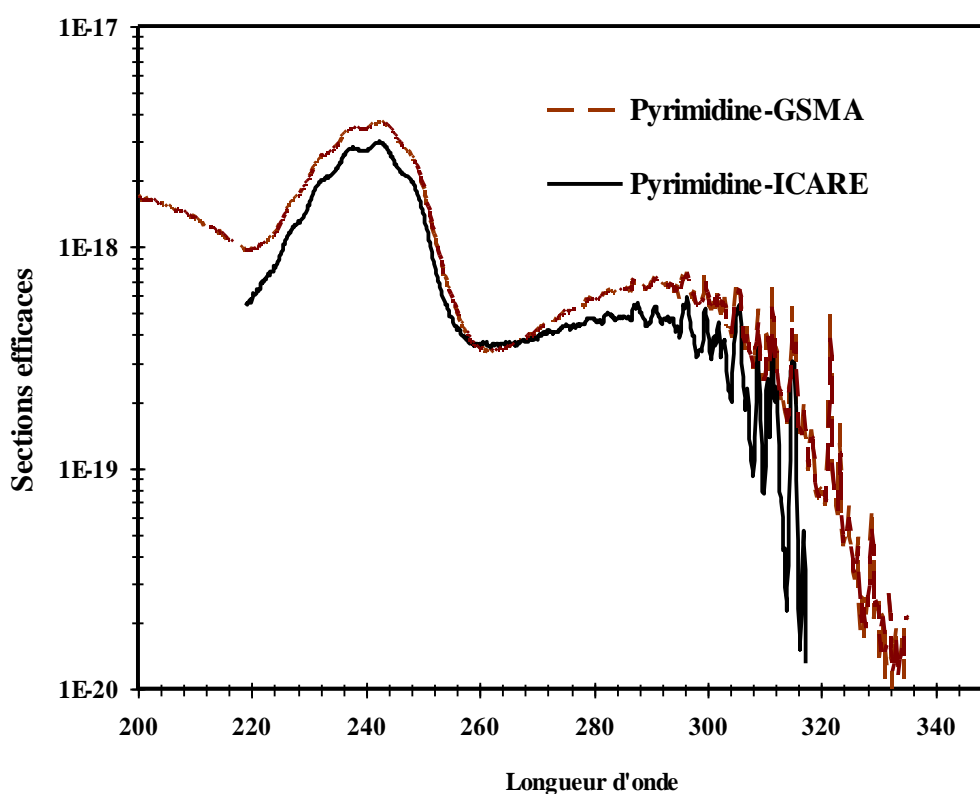


Figure V.7 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible de la pyrimidine à ICARE et au GSMA.

II.3.3 Sources d'erreurs :

Les composés étudiés ont tendance à se condenser sur les parois de la cellule faussant ainsi la lecture de la pression et entraînant une erreur, estimée à 10%, sur le calcul de la concentration. Pour minimiser l'erreur sur les spectres d'absorption UV, des mesures ont été effectuées à basse pression. D'autres erreurs sur les mesures proviennent de la calibration de

la spectroscopie UV, de la température, l'instabilité du signal, et de la longueur du chemin optique. L'incertitude liée à ces différents paramètres ne dépasse pas 1 %.

L'écart type sur notre mesure ne dépasse pas 20% dans la région spectrale 220-320 nm. Mais au-delà de 320 nm des incertitudes supérieures à 25% sont observées sur les sections efficaces. Cela pourrait être attribué aux phénomènes suivants :

(i) Les difficultés de manipulation et de mesure des concentrations des composés étudiés avec une bonne précision du fait de leur faible pression de vapeur. (ii) la faible densité optique des composés étudiés dans cette région spectrale (typiquement $\sigma \leq 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$). (iii) le degré de pureté du composé étudié.

II.4. Calcul des constantes de photolyse et implication atmosphérique

Les sections efficaces obtenues dans ce travail sont utilisées pour estimer les constantes de photolyse J_p pour chacun des composés étudiés, en utilisant la relation suivante :

$$J_p = \int_{\lambda} \sigma(\lambda) \Phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (\text{V-1})$$

où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption en $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, $\Phi(\lambda)$ est le rendement quantique en $\text{molécule.photon}^{-1}$ et $I(\lambda)$ est le flux actinique en $\text{photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La détermination des constantes de la photolyse est effectuée dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 380 nm pour la pyridazine, et de 290 à 340 nm pour les autres composés étudiés dans ce travail. 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 50°. Les valeurs de flux actiniques au niveau de la mer ont été tirées de la référence (**Finlayson-Pitts et al., 1999**). A noter qu'il n'existe pas de données sur le rendement quantique de ces espèces. Ainsi nous avons effectué le calcul en supposant que le rendement quantique $\phi(\lambda) = 1$ à toutes les longueurs d'onde. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau V.3** et représentent donc des limites supérieures des constantes de photolyse des cinq composés hétérocycliques azotés étudiés. L'impact d'erreur, obtenu sur les déterminations des sections efficaces d'absorption, sur la constante de photodissociation J_p est de l'ordre de $\pm 20\%$. Globalement, les constantes de photolyse calculées pour les composés étudiés, à l'exception de pyrimidine, sont relativement élevées. Pour le pyridine, il convient de noter que des mesures complémentaires sont nécessaires, en utilisant des cellules à grand trajet optique, dans le domaine spectral dépassant 300 nm. Cela pour vérifier sa capacité d'absorption dans ce domaine.

Tableau V.3: Constantes de photodissociation J_p (limite supérieure) calculées en fonction de l'angle zénithal

Composés	Constantes de photodissociation $J_p(s^{-1})$			
	$\theta = 20^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 40^\circ$	$\theta = 50^\circ$
Pyrimidine	7.70×10^{-3}	7.3×10^{-3}	6.70×10^{-3}	5.85×10^{-3}
4-méthyle pyrimidine	3.7×10^{-3}	3.51×10^{-3}	3.21×10^{-3}	2.87×10^{-3}
Pyridine	7.12×10^{-7}	6.16×10^{-7}	4.86×10^{-7}	3.34×10^{-7}
Pyridazine	1.24×10^{-3}	1.18×10^{-3}	1.09×10^{-3}	0.95×10^{-3}
Pyrrrole	1.86×10^{-4}	1.76×10^{-4}	1.61×10^{-4}	1.40×10^{-4}

III. Etudes cinétiques

III.1. Principe de détermination des constantes de vitesse de réaction

III.1.1. Mesures des constantes de vitesse en présence des radicaux OH

Dans cette étude les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux OH et la pyridine, la pyrimidine, la 4-méthyle pyrimidine et le pyrrole ont été mesurées par la méthode relative. Le principe de la mesure des constantes cinétiques par la méthode relative consiste à suivre la consommation du composé étudié par rapport à un composé de référence dont la constante cinétique de sa réaction avec les radicaux OH est connue et du même ordre de grandeur (facteur 10 maximum) que celle du composé étudié. Cette méthode n'exige pas de connaître la concentration exacte des radicaux OH. Il suffit d'en mettre une quantité suffisante pour pouvoir suivre la réaction. Seule la décroissance des deux composés est nécessaire pour la détermination de la constante cinétique de composé étudié. Cette méthode est utilisée dans ce travail pour déterminer les constantes de vitesse entre les radicaux OH et :

- la pyridine dans la grande chambre de simulation atmosphérique d'Orléans,
- la pyrimidine et le pyrrole dans la petite chambre de simulation atmosphérique d'Orléans.
- la 4-méthyle pyrimidine dans la chambre de simulation atmosphérique de Reims.

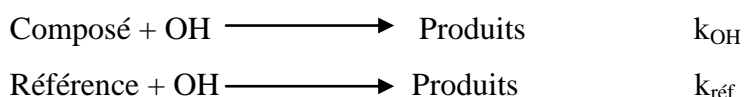
Le composé de référence, le composé à étudier et le précurseur des radicaux OH sont introduits dans la chambre de simulation atmosphérique concernée avant de mesurer la

Chapitre V Devenir atmosphérique des composés hétérocycliques azotés

consommation des deux composés en fonction du temps. On considère le moment d'allumage des lampes pour produire les radicaux OH à partir du précurseur comme temps origine de la cinétique t_0 .

Dans ces études, les composés à étudier et référence sont soumis à deux processus :

- leur réaction avec les radicaux OH (k).



k_{OH} et $k_{\text{réf}}$ ($\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sont respectivement les constantes de vitesse du composé étudié et du composé de référence avec les radicaux OH.

- leur perte (k_p) incluant les pertes aux parois de l'enceinte réactionnelle, par dilution, par les processus de photolyse et autres réactions secondaires de pseudo premier ordre:



k_p et $k_{p(\text{réf})}$ sont respectivement les pertes du composé à étudier et du composé de référence en absence des radicaux OH, exprimées en s^{-1} . La détermination de k_p a été réalisée par le suivi de la décroissance du composé et du composé de référence en l'absence de radicaux OH.

L'analyse cinétique des différents processus conduit alors à la relation :

$$\ln\left(\frac{[\text{Composé}]_0}{[\text{Composé}]_t} - k_p t\right) = \left(\frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{réf}}}\right) \left[\ln\left(\frac{[\text{Réf}]_0}{[\text{Réf}]_t} - k_{p(\text{réf})} t\right) \right] \quad (\text{V.2})$$

où $[\text{Composé}]_0$ et $[\text{Réf}]_0$ sont respectivement les concentrations initiales, à t_0 , du composé à étudier et du composé de référence. $[\text{Composé}]_t$ et $[\text{Réf}]_t$ sont respectivement les concentrations au cours du temps, à t , du composé à étudier et du composé de référence. La détermination de la constante cinétique du composé étudié se fait à partir du tracé de $\ln([\text{Composé}]_0/[\text{Composé}]_t) - k_p t$ en fonction de $\ln([\text{Réf}]_0/[\text{Réf}]_t) - k_{p(\text{réf})} t$, qui est une droite de pente $k_{\text{OH}}/k_{\text{Réf}}$, $k_{\text{réf}}$ étant connu. Les rapports des constantes cinétiques de plusieurs expériences sont moyennés et la valeur de la constante cinétique de vitesse du composé est déterminée en multipliant ce rapport moyen par la constante de la référence.

Lorsque les réactions secondaires sont considérées comme négligeables l'équation précédente devient :

$$\ln\left(\frac{[\text{Composé}]_0}{[\text{Composé}]_t}\right) = \left(\frac{k_{OH}}{k_{réf}}\right) \left[\ln\left(\frac{[\text{Réf}]_0}{[\text{Réf}]_t}\right) \right] \quad (\text{V.3})$$

La pente de la droite $\ln ([\text{Composé}]_0/[\text{Composé}]_t)$ en fonction de $\ln ([\text{Réf}]_0/[\text{Réf}]_t)$ correspond au rapport $k_{OH}/k_{réf}$, ce qui permet de déduire k_{OH} , la constante de vitesse de la réaction entre le composé à étudier et les radicaux OH.

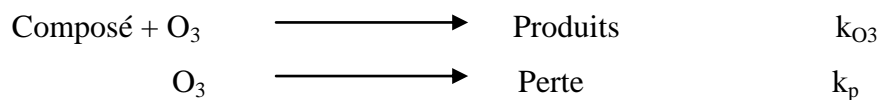
Pour la vérification la fiabilité des résultats, plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier le nombre de lampes allumées et le composé de référence. La constante de vitesse recommandée correspond à la moyenne des différentes valeurs obtenues. L'incertitude sur la constante cinétique de vitesse est calculée par la méthode de la propagation d'erreur.

III.1.2. *Mesure des constantes cinétiques de vitesse des réactions d'ozonolyse des composés étudiés*

Le principe consiste à suivre la décroissance de la concentration d'ozone en fonction du temps à l'aide d'un analyseur spécifique d'ozone et par IRTF. La constante cinétique de vitesse de la réaction d'ozonolyse de la pyridine dans la grande chambre de simulation atmosphérique d'Orléans a été mesurée par la méthode absolue.

Pour la détermination des constantes de vitesse des réactions d'ozonolyse, il faut toujours se placer dans des conditions de pseudo premier ordre pour lesquelles soit le composé est introduit en excès par rapport à l'ozone $[\text{Composé}]_0 \gg [\text{O}_3]_0$, soit l'ozone est en excès par rapport au composé $[\text{O}_3]_0 \gg [\text{Composé}]_0$.

Les processus de consommation d'ozone dans la chambre sont sa réaction avec le composé à étudier et sa perte par des réactions secondaires (dilution, parois,...) :



k_{O_3} et k_p sont respectivement la constante de vitesse d'ozonolyse du composé à étudier et celle de perte de l'ozone en absence de ce composé. La vitesse de la décroissance de l'ozone au cours du temps selon les deux voies de consommation peut donc s'écrire :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3}[\text{Composé}][O_3] + k_p[O_3] \quad (\text{V.4})$$

Les études cinétiques sont menées dans les conditions de pseudo premier ordre par rapport à l'un des réactifs. Si le composé à étudier est en excès par rapport à l'ozone, sa concentration est alors relativement constante au cours de l'expérience, l'intégration de l'équation d'ozone entre t_0 et t , conduit à :

$$-\text{Ln} \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k_{obs}t \quad (\text{V.5})$$

$$\text{Avec : } k_{obs} = k_{O_3}[\text{Composé}] + k_p \quad (\text{V. 6})$$

En traçant $\ln ([O_3]_0 / [O_3]_t)$ en fonction du temps on obtient une droite de pente k_{obs} . En réalisant plusieurs expériences à différentes concentrations, on peut extraire k_{O_3} à l'aide du droite k_{obs} en fonction de la concentration du composé étudié (en excès).

III.2. Oxydation de la pyridine par les radicaux OH et par l'ozone.

III.2.1. Oxydation de la pyridine par les radicaux OH

Les expériences sont réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique de 7,3 m³ à ICARE. Les constantes de vitesse de la réaction entre la pyridine et les radicaux OH sont déterminées en utilisant l'acétone comme référence ($k_{\text{acétone}} = 1.8 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 298 K, (Le Calvé et al., 1998)). Les valeurs des constantes de vitesse sont obtenues en suivant les décroissances parallèles de la pyridine et de l'acétone en fonction du temps. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre II consacré à la description des dispositifs expérimentaux. Les expériences sont réalisées à 760 Torr d'air purifié, et à température ambiante (295 ± 4) K. La photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisée comme source de radicaux OH à 254 nm. Les concentrations des composés sont suivies par PTR-TOF-MS. Deux à quatre lampes sont allumées pour l'irradiation à 254 nm. Les concentrations utilisées pour les composés sont de l'ordre de 623 ppb pour la pyridine et de 715 ppb pour l'acétone. La concentration de H_2O_2 est comprise entre 35 et 45 ppm.

Au cours de cette étude nous avons calibré le signal de PTR-TOF-MS en introduisant plusieurs concentrations connues du composé à étudier dans la chambre de simulation conduisant chacune à un signal avec une intensité de pic (Cps). Les figures V.8, et V.10 illustrent l'allure du signal au cours de temps lors de l'introduction des réactifs. Les figures V.9 et V.11 présentent les courbes de calibration de la pyridine et l'acétone par la PTR-TOF-

MS. La courbe de calibration de la pyridine a été réalisée dans une gamme de concentration de 40 ppb à 1413.9 ppb, et celle de l'acétone dans une gamme de 44.8 ppb à 1630 ppb. La courbe de calibration est modélisée par un polynôme d'ordre 2 (figures V.8 et V.10).

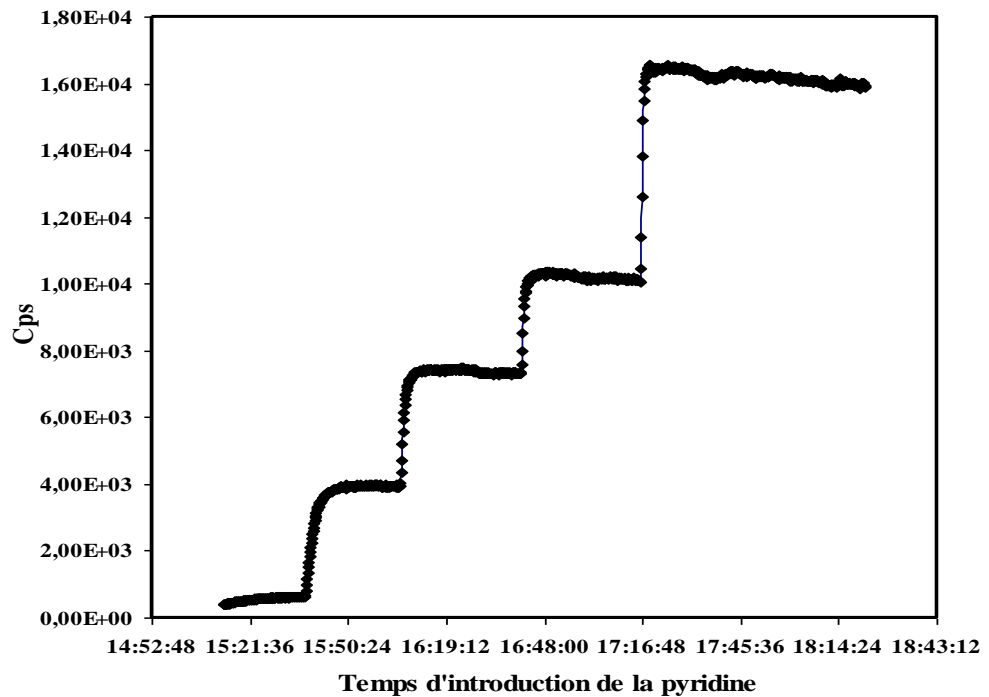


Figure V.8 Profil de l'évolution de la concentration de la pyridine en fonction du temps au cours de l'expérience de calibration.

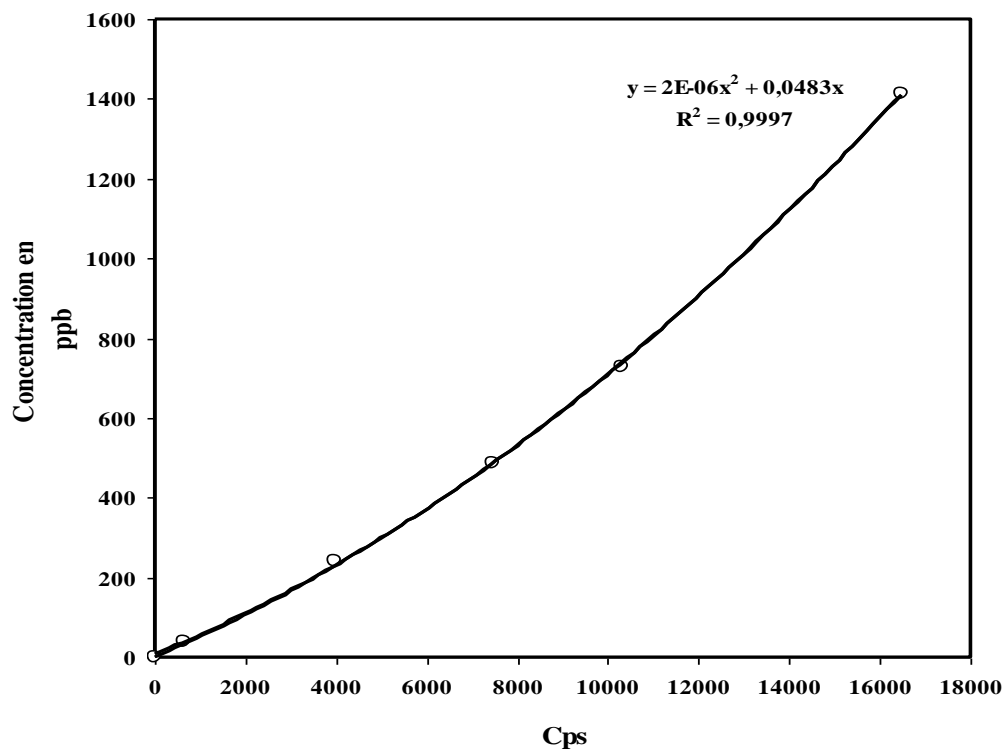


Figure V.9 : Courbe d'étalonnage de la pyridine

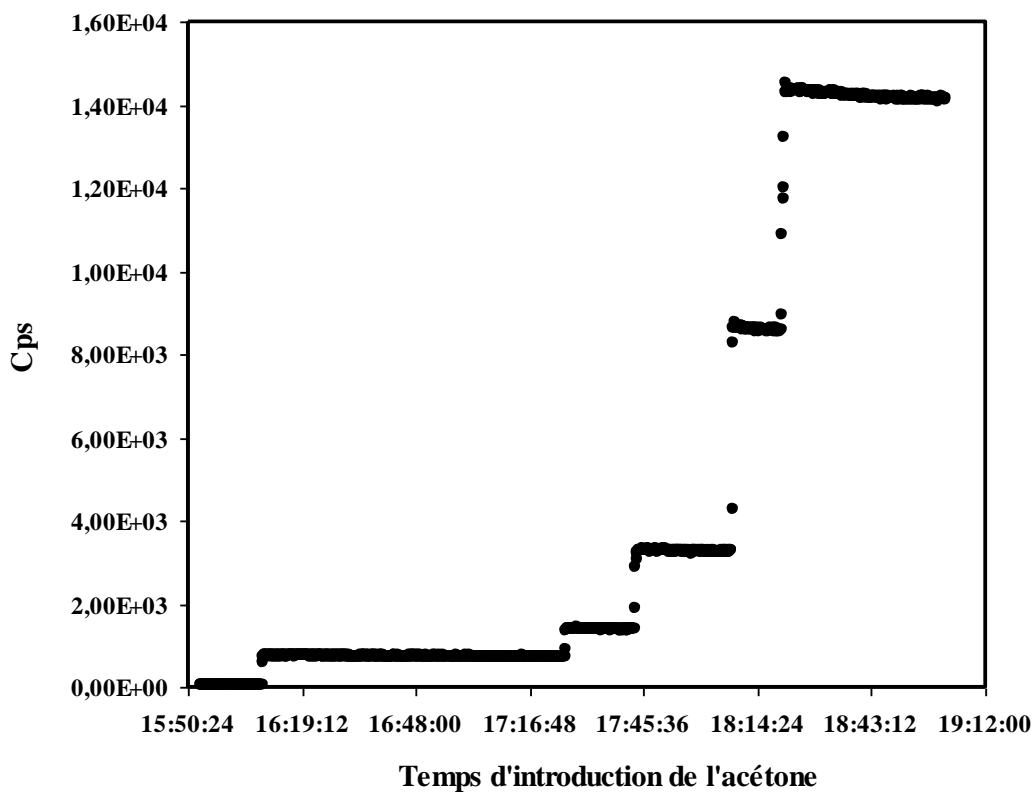


Figure V.10 : Profil de l'évolution de la concentration de l'acétone en fonction de temps au cours de l'expérience de calibration.

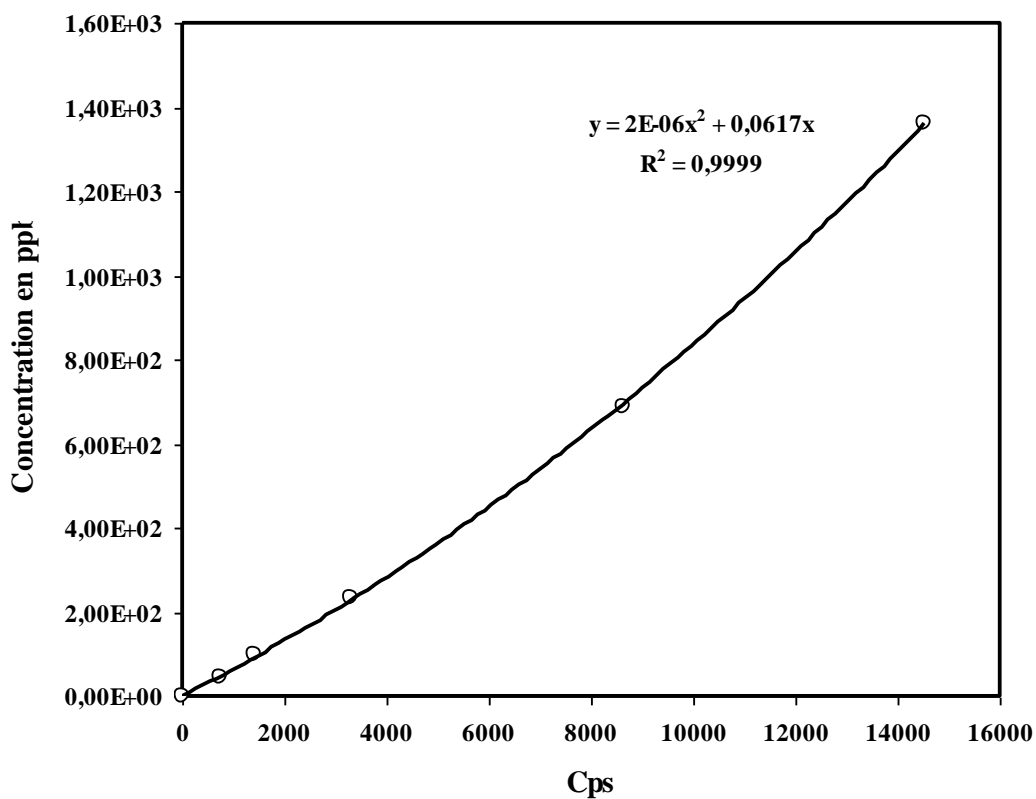


Figure V.11 : Courbe d'étalonnage de l'acétone.

Chapitre V Devenir atmosphérique des composés hétérocycliques azotés

Au cours de cette étude plusieurs tests préliminaires ont été réalisés dans le but d'examiner la stabilité de la pyridine et de l'acétone dans différentes conditions :

- Test de fuite et de dilution : pour le test de fuite et de dilution, nous avons introduit un composé inerte tel que SF₆ dans la chambre de simulation atmosphérique et comparé sa constante de fuite à celle des composés étudiés.
- Test de pertes aux parois du composé étudié : ce dernier est introduit dans la chambre de simulation atmosphérique pour une durée d'une heure. Sa décroissance permet de calculer la constante de pertes aux parois.
- Test de photolyse : Ce test a pour objectif de déterminer le comportement des composés par photolyse à 254 nm.
- Test de réactivité avec H₂O₂ : dans la chambre de simulation atmosphérique le peroxyde d'hydrogène est introduit avec les réactifs dont on suit l'évolution dans l'obscurité par la PTR-TOF-MS et FTIR pendant une heure.
- Test de réactivité du composé étudié avec la référence (Dark) : au cours de ce test, le composé à étudier et la référence sont introduits dans la chambre de simulation. Le suivi de l'évolution des concentrations est réalisé pendant une heure. Cela permet de vérifier si le composé à étudier réagit avec le composé de référence.

D'après ces tests, on constate que, dans nos conditions expérimentales, aucun réactif ne se photolyse à 254 nm, ni ne réagit avec H₂O₂ dans l'obscurité. Les constantes cinétiques de perte aux parois correspondant à la moyenne de plusieurs expériences sont :

$$k_P(\text{pyridine}) = 2,16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} ; k_P(\text{acétone}) = 1,01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Ainsi nous constatons que les pertes aux parois de la pyridine est supérieure à celle de l'acétone, cela est dû à la faible pression de vapeur de pyridine en comparaison de celle de l'acétone. La Figure V.12 montre le profil de l'évolution de la concentration de la pyridine et l'acétone, par la PTR-TOF-MS, en absence et en présence du H₂O₂ pendant tous les tests préliminaires.

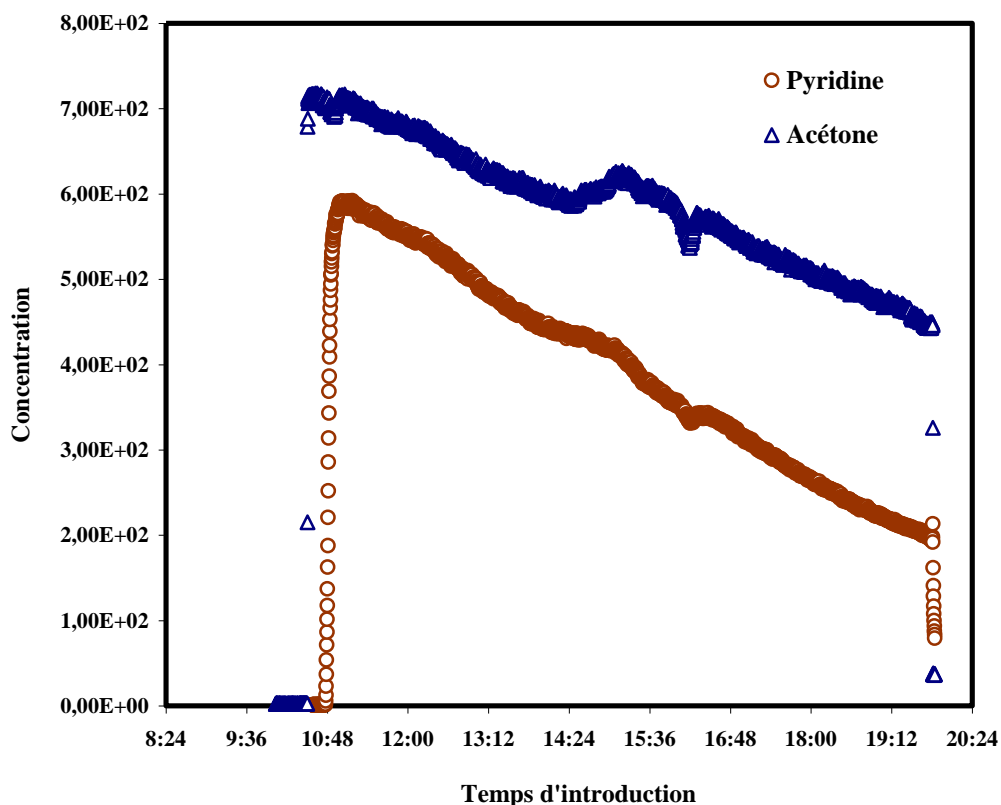


Figure V.12 : Réaction pyridine + OH : profils de l'évolution de la concentration de la pyridine et de l'acétone en fonction du temps.

La figure V.13 présente l'exemple de l'expérience des tests de stabilité de la pyridine et de l'acétone sous irradiation à 254 nm. Les dosages de la pyridine et de l'acétone sont réalisés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse de type Perkin Elmer équipé d'un thermodésorbeur et d'une colonne HP-Innowax (0.20 mm × 25 m × 0.20 × μm). Toutes les expériences de réactivité réalisées conduisent à des graphiques bien linéaires, avec un coefficient de corrélation dépassant 0,95. La figure V.14 présente un exemple d'étude cinétique de la réaction de la pyridine avec les radicaux OH par rapport à l'acétone. La constante cinétique moyenne déterminée relativement à l'acétone est :

$k(\text{pyridine} + \text{OH}) = (5,36 \pm 0,6) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec les constantes de vitesse déterminées par les travaux de **Atkinson et al, (1987)** et **L.Y. Yeung et al, (2003)** qui sont respectivement de $(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$ et $(5,31 \pm 0,60) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

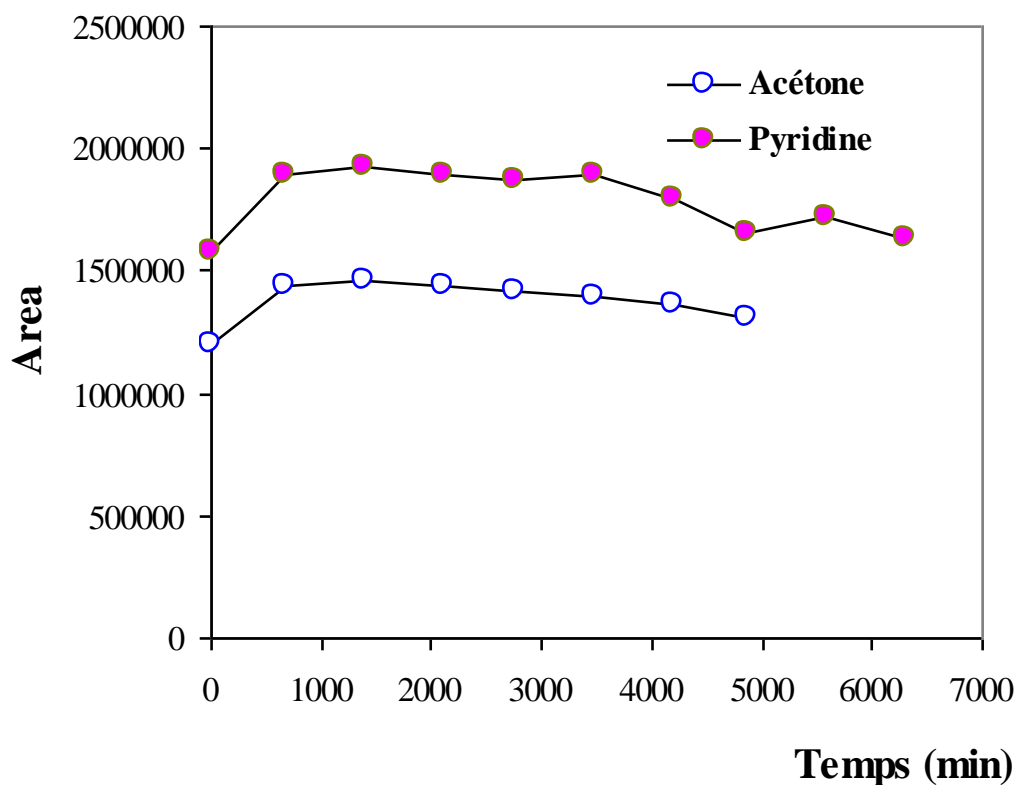


Figure V.13 : Tests de photolyse de la pyridine et de l'acétone pendant l'allumage des lampes à 254 nm.

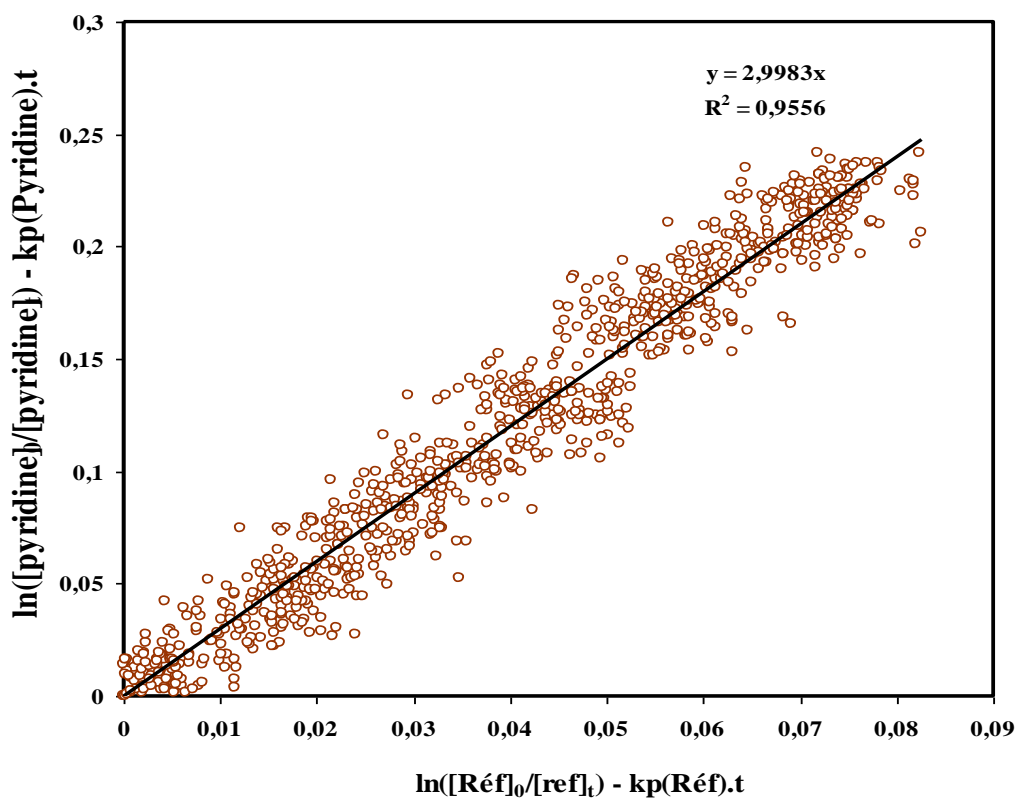


Figure V.14 : Réaction de la pyridine avec OH.

III.2.2. Détermination des constantes cinétiques des réactions d'ozonolyse de la pyridine

III.2.2.a. Conditions expérimentales

Ces études cinétiques ont été effectuées dans la grande chambre de simulation de 7,3 m³ d'Orléans, par la méthode absolue. Les expériences ont été réalisées dans deux types de conditions de pseudo-premier ordre :

- par rapport à la pyridine en introduisant un excès de pyridine par rapport à l'ozone ($[pyridine]_0 \gg [O_3]_0$).
- par rapport à l'ozone en introduisant un excès d'ozone par rapport à la pyridine.

En outre, quel que soient les conditions de pseudo premier ordre, l'évolution des concentrations des autres espèces oxydantes (NO, et NO₂) sont suivies pendant la réaction grâce à des analyseurs spécifiques. Lors de nos expériences, les résultats d'analyse journaliers, de ces composés ne dépassent pas 200 ppt. Cela montre que les éventuelles réactions secondaires avec les NO_x sont minimales. Par ailleurs, pour toutes les expériences, la constante cinétique de perte par dilution est déterminée par un ajout systématique de SF₆, traceur inerte. Sa teneur dans le milieu réactionnel est suivie par FTIR et la constante de fuite par dilution est extraite du tracé de $\ln ([SF_6]_0/[SF_6]_t)$ (Figure V.15). Des valeurs de l'ordre de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ont été trouvées lors de nos expérimentations.

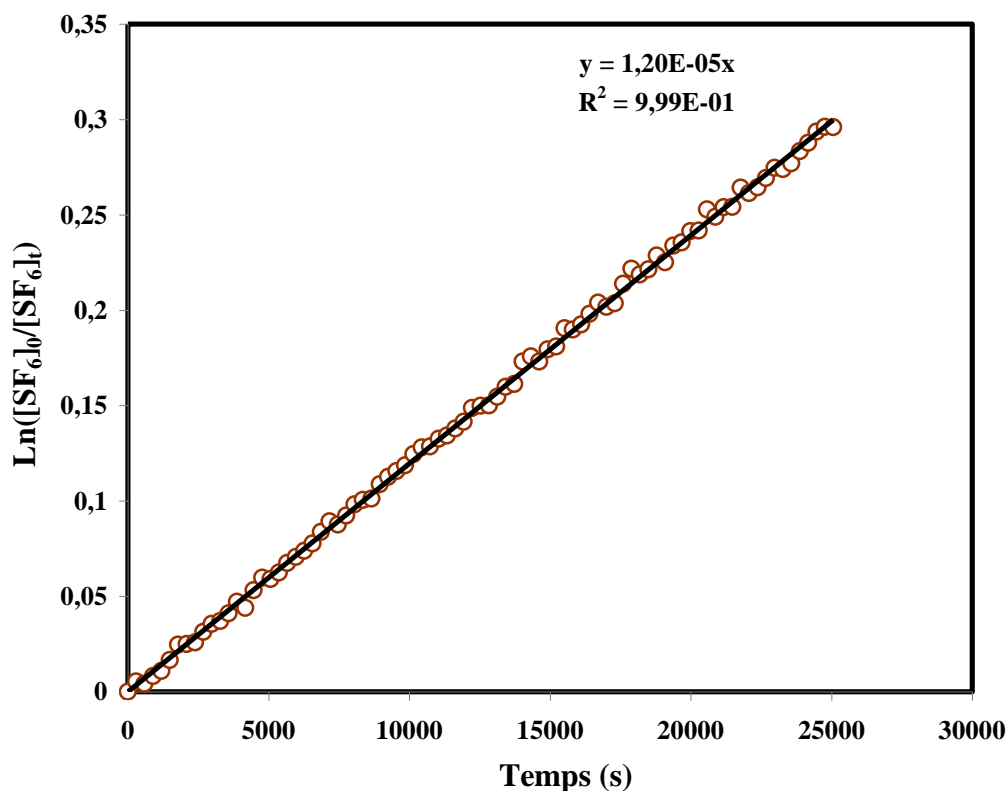


Figure V.15 : Evolution de SF₆ au cours de la réaction entre la pyridine et l’ozone.

III.2.2.b. Cas où $[\text{Pyridine}]_0 \gg ([\text{Ozone}]_0)$:

Dans ce cas la concentration d’ozone est suivie à la fois par l’analyseur spécifique d’ozone HORIBA-APOA et par spectrométrie infrarouge. Le protocole expérimental se fait de la manière suivante : l’ozone est introduit en premier lieu dans la chambre afin de suivre les pertes aux parois. Ensuite on introduit le pyridine en excès (entre 600-1000 ppb), il se produit une perturbation brusque du signal avant que celui-ci se retrouve dans la continuité du signal d’avant introduction (Figure V.16).

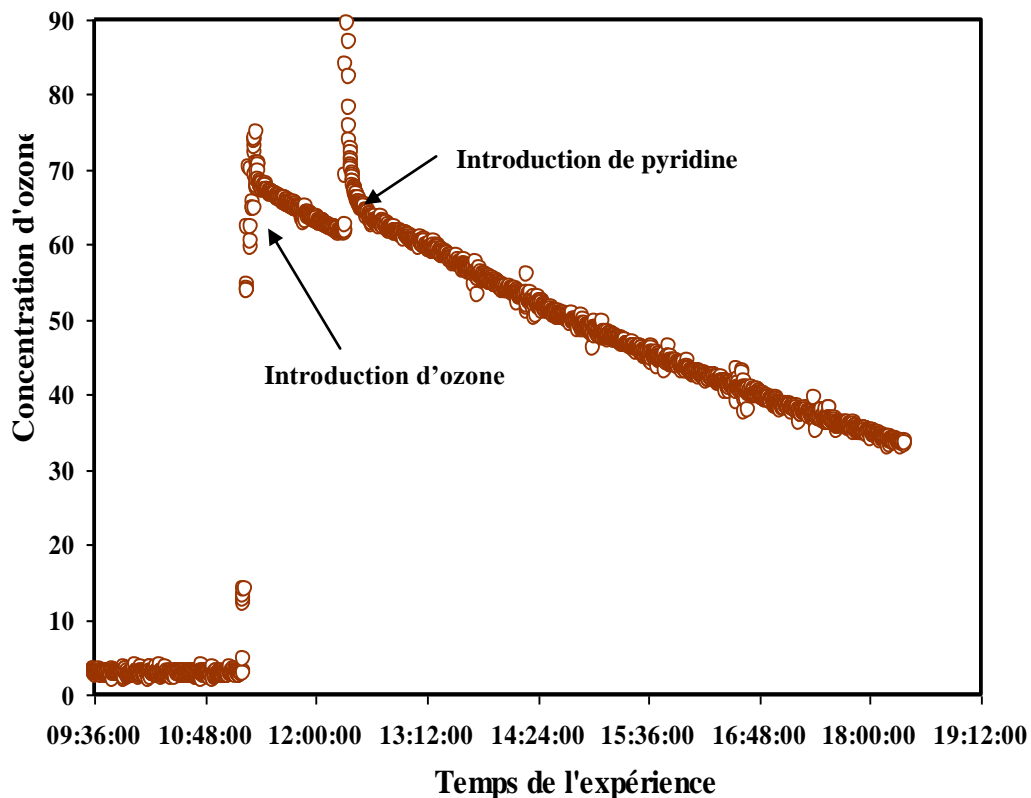


Figure V.16 : Profils temporels de la concentration en ozone au cours d'une expérience de cinétique de réaction entre l'ozone et la pyridine dans des conditions de pseudo-premier ordre relatif à la pyridine.

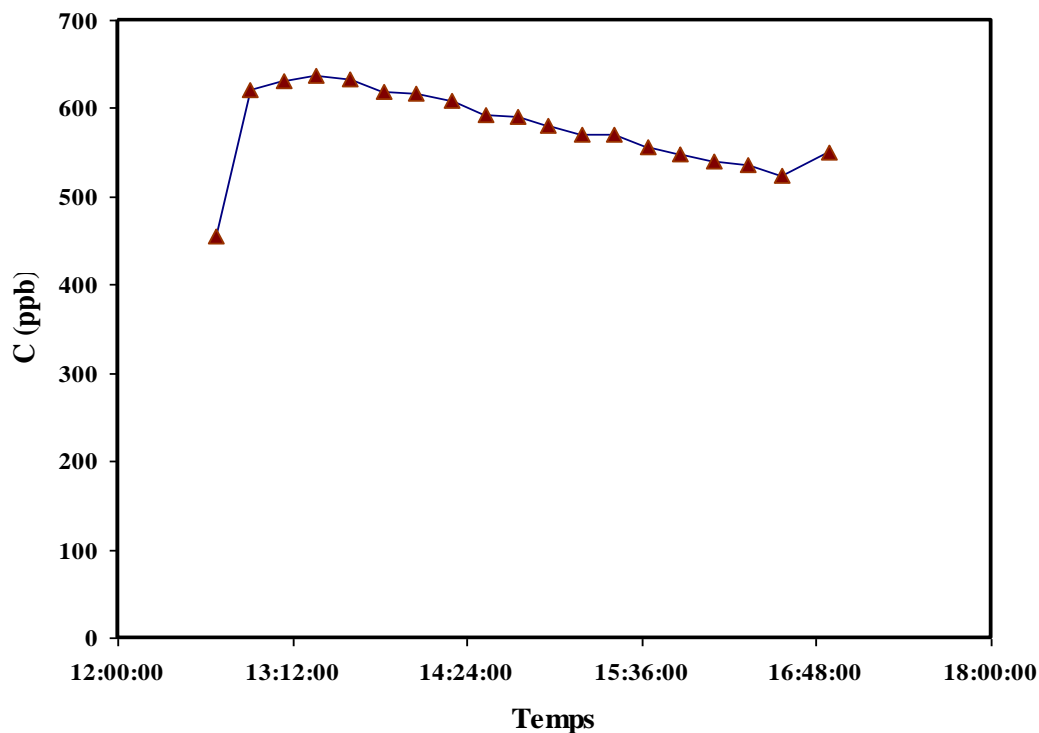


Figure V.17 : Profils temporels de la concentration de la pyridine au cours d'une expérience de cinétique de réaction d'ozonolyse.

Le suivi de la pyridine (en excès) est réalisé par GCMS afin de vérifier sa stabilité (Figure V.17). Sa variation, lors d'une expérience est de l'ordre de 10%.

La perte d'ozone (aux parois et par dilution) en l'absence de la pyridine (k_p) est de l'ordre de $2.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ce paramètre est calculé avant introduction de pyridine. Après introduction de la pyridine en excès dans le système réactif contenant déjà de l'ozone, la décroissance de l'ozone est suivie pendant quatre à cinq heures. La constante cinétique totale Elle est de l'ordre de $3,08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La différence entre la valeur de cette constante cinétique et de la perte d'ozone en l'absence de pyridine est faible. Cela indique que la réactivité de la pyridine vis à vis de l'ozone est relativement faible.

Une constante cinétique moyenne d'ozonolyse de la pyridine inférieure à $(1.15 \pm 0.4) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ est obtenue en appliquant la relation $k_{\text{tot}} = k_{\text{O}_3}[\text{Pyridine}] + k_p$.

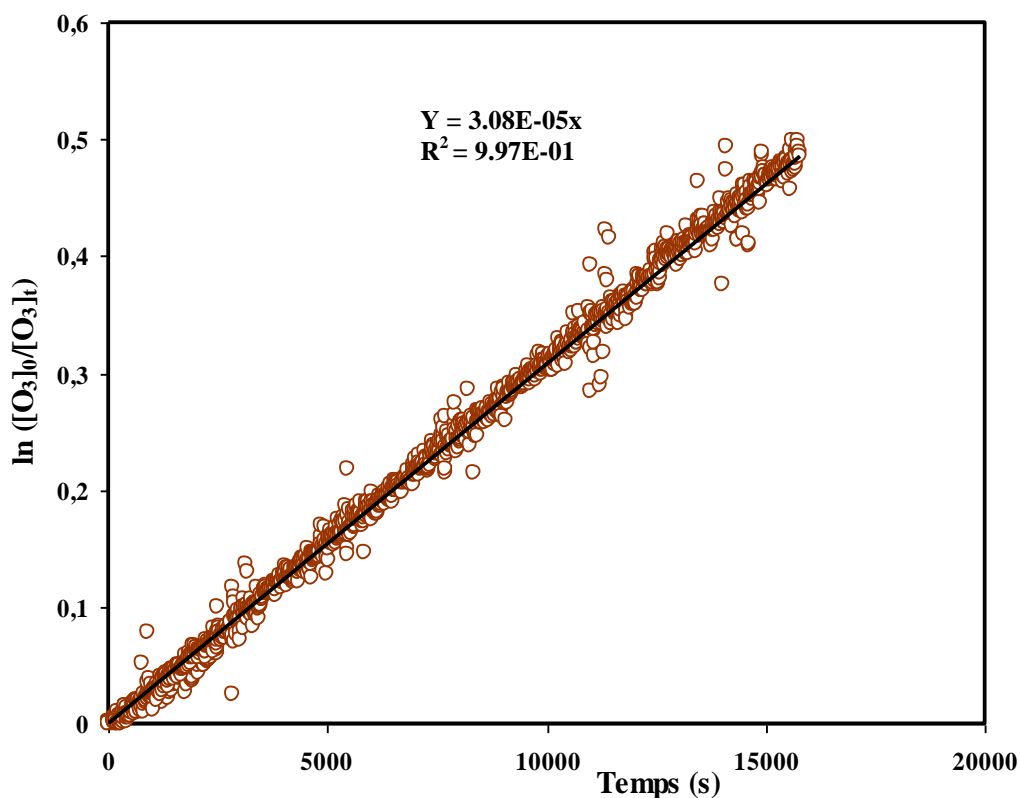


Figure V.18: Exemple de cinétique du premier ordre relatif à l'ozone pour la réaction $O_3 + \text{pyridine}$

III.2.2.c. Cas où $[Ozone]_0 \gg [Pyridine]_0$:

Dans ces conditions, la concentration de la pyridine est suivie par la PTR-MS. Les concentrations d'ozone sont d'environ, 4000-5000 ppb et de pyridine de (70-200) ppb. La

figure V.19 présente le profil de la concentration de la pyridine avant et après l'introduction de l'ozone.

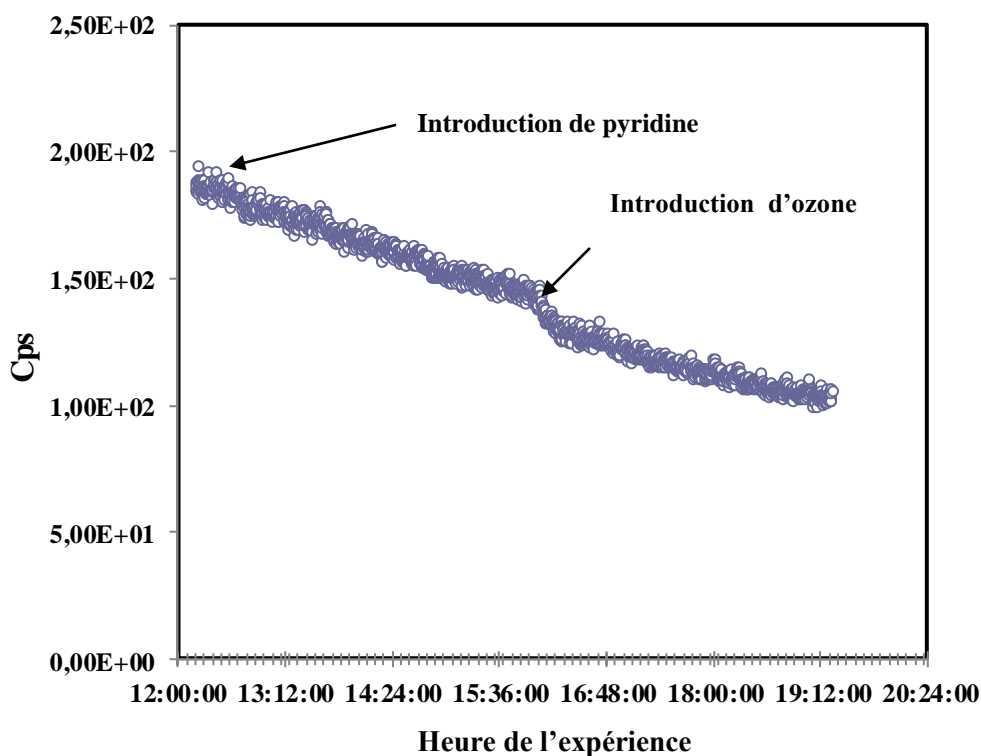


Figure V.19 : Réaction $O_3 + \text{Pyridine}$: exemple de profil du signal de la pyridine mesuré par la PTR-TOF-MS avant et après introduction de 70 ppb de pyridine (le temps initial correspond à la fin d'introduction de l'ozone (4330 ppb)).

La figure V.20 présente le tracé de $\ln([pyridine]_0/[pyridine])$ en fonction du temps de la réaction chimique d'ozonolyse. Le temps initial correspond au temps après dix minutes environ de la fin d'introduction de l'ozone.

La perte de la pyridine (en absence de O_3) suite à des réactions secondaires est de l'ordre de $(1,85 \pm 0,4 \times 10^{-5}) \text{ s}^{-1}$. En présence d'ozone, à environ 4330 ppb, la constante k_{obs} moyenne déterminée est : $k_{obs} = (2,2 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cela conduit à une constante cinétique, d'ozonolyse, limite inférieure à $(3,5 \pm 1,70) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante cinétique obtenue par cette méthode est environ 3 fois plus faible à celle trouvée par méthode précédente. La source de cet écart est probablement d'ordre technique. En outre, les deux déterminations obtenues par les deux méthodes dépassent largement la limite inférieure proposée par **Atkinson et al. 1987**.

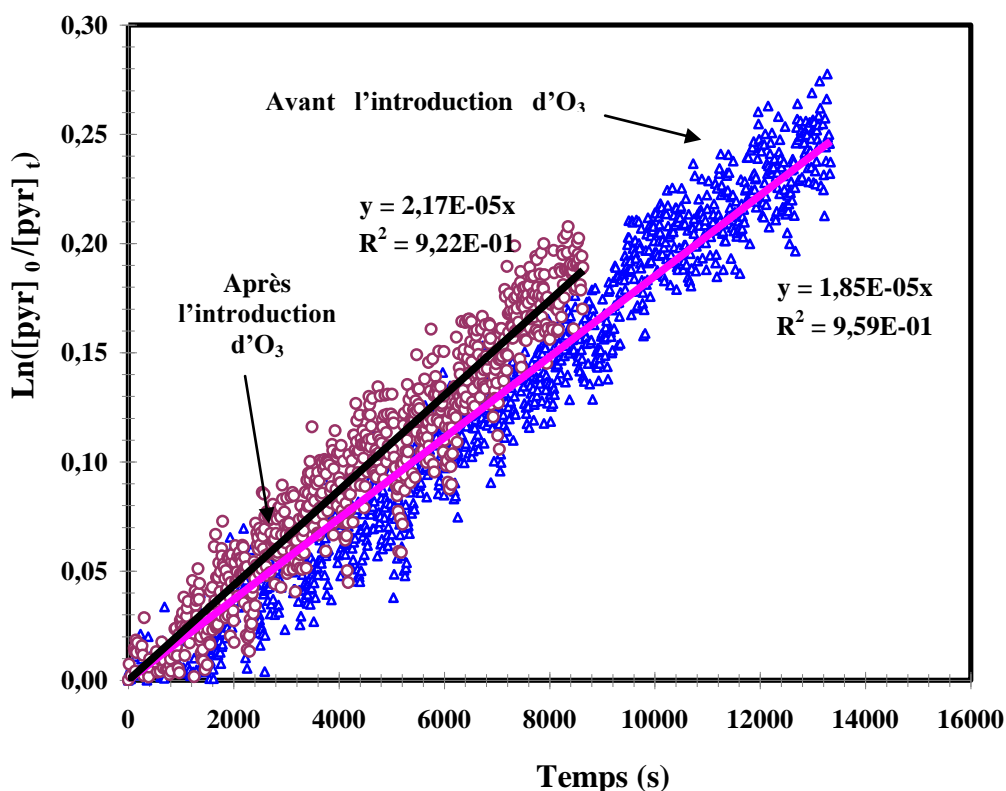


Figure V.20: Cinétique O₃ + Pyridine : exemple de décroissances du premier ordre de la concentration de la pyridine en absence ou en présence d'ozone.

III.3. Oxydation de la pyrimidine et du pyrrole par les radicaux OH.

Les constantes cinétiques de vitesse entre ces composés et les radicaux OH ont été déterminées en utilisant la méthode relative. Le principe de détermination de la constante de vitesse de réaction est détaillé dans le chapitre II ainsi que dans le paragraphe III.1 de ce chapitre. Les études menées sur la pyrimidine et le pyrrole ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique de 200 L au laboratoire ICARE-Orléans avec un suivi analytique par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (CPG-DIF). Dans cette étude les pertes aux parois sont négligeables en raison de la nature des parois en téflon et le fait que le collage de ces composés sur les parois est minime.

III.3.1. Conditions expérimentales

Les conditions d'analyse par la CPG-DIF sont groupées en annexe, les différentes références utilisées pour ces études sont l'éthyle formate et le méthyle formate pour l'étude de la pyrimidine, l'isoprène et le propène pour l'étude du pyrrole.

Les composés à étudier sont introduits en phase gazeuse à partir d'un ballon de volume de

5 79 mL connecté directement à la CSA. Les composés étudiés et les références sont introduits avant le peroxyde d'hydrogène. L'injection de H₂O₂ est réalisée à l'aide d'une seringue sous courant d'air purifié. Le mélange gazeux est ensuite laissé pendant une heure pour atteindre une bonne homogénéité. La valeur initiale de la concentration des composés étudiés et des références est considérée à l'allumage des lampes à 254 nm. Le nombre de lampes allumées est de quatre à six lampes pour la pyrimidine, et de 2 à 4 pour le pyrrole. Ce nombre de lampes est dépendant de la réactivité des composés. La cinétique du mélange gazeux est suivie par CPG/DIF. La température de la colonne du chromatographe consiste en une isotherme à 60°C pour le pyrrole et à 110°C pour la pyrimidine. La concentration de H₂O₂ était de 50 à 160 ppm. Les concentrations initiales des composés à étudier s'étendent de 50 à 110 ppm et celles des composés de référence, de 60 à 140 ppm. Au cours de chaque expérience plusieurs tests de vérification sont effectués. Tout d'abord la stabilité du mélange réactionnel en l'absence d'irradiation à 254 nm est vérifiée. Ensuite, on s'assure que les composés étudiés et les références ne se photolysent pas, à la longueur d'onde de 254 nm, par les lampes utilisées pour la régénération des radicaux OH (Figures V.21 et V.22).

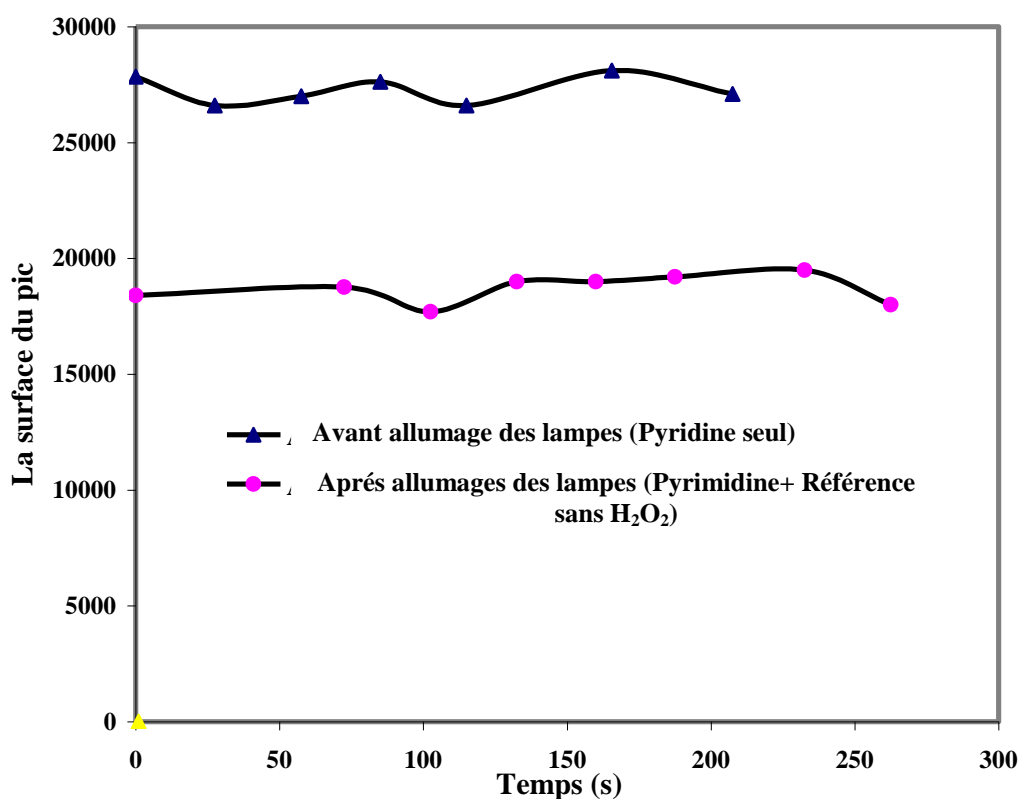


Figure V.21 : Exemple de test de photolyse de la pyrimidine et des références utilisés.

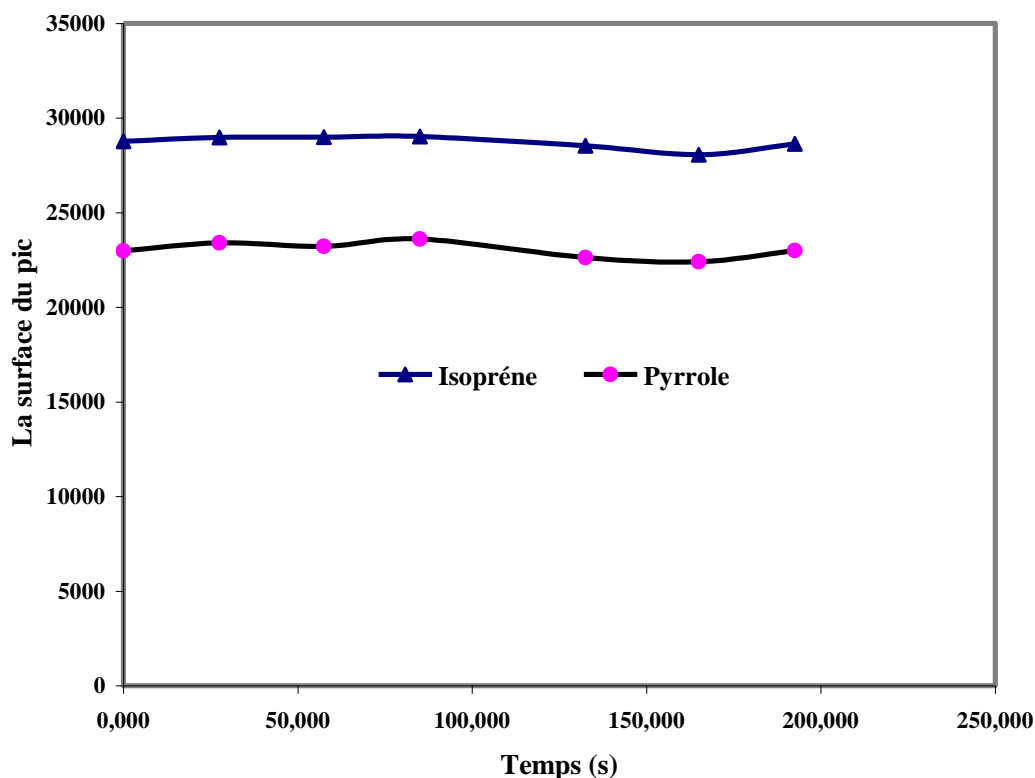


Figure V.22 : Test de photolyse du pyrrole et de sa référence, l'isoprène pendant l'allumage des lampes.

III.3.2. Résultats

Pour chaque composé étudié, au moins trois expériences sont réalisées avec au moins deux références afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La figure V.23 montre la bonne reproductibilité des résultats des expériences effectuées pour le pyrrole et la pyrimidine avec les radicaux OH en présence des différentes références utilisées. Les constantes de vitesse des composés de référence en ($\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) utilisées sont à 298 K :

$$k(\text{isoprène} + \text{OH}) = (1.01 \pm 0.1) \times 10^{-10} \quad (\text{Atkinson et al., 2006})$$

$$k(\text{propène} + \text{OH}) = (2.90 \pm 0.3) \times 10^{-11} \quad (\text{Atkinson et al., 2006})$$

$$k(\text{méthyle formate} + \text{OH}) = (1.79 \pm 0.07) \times 10^{-13} \quad (\text{Le calvé et al., 1997})$$

$$k(\text{éthyle formate} + \text{OH}) = (8.74 \pm 0.52) \times 10^{-13} \quad (\text{Le calvé et al., 1997})$$

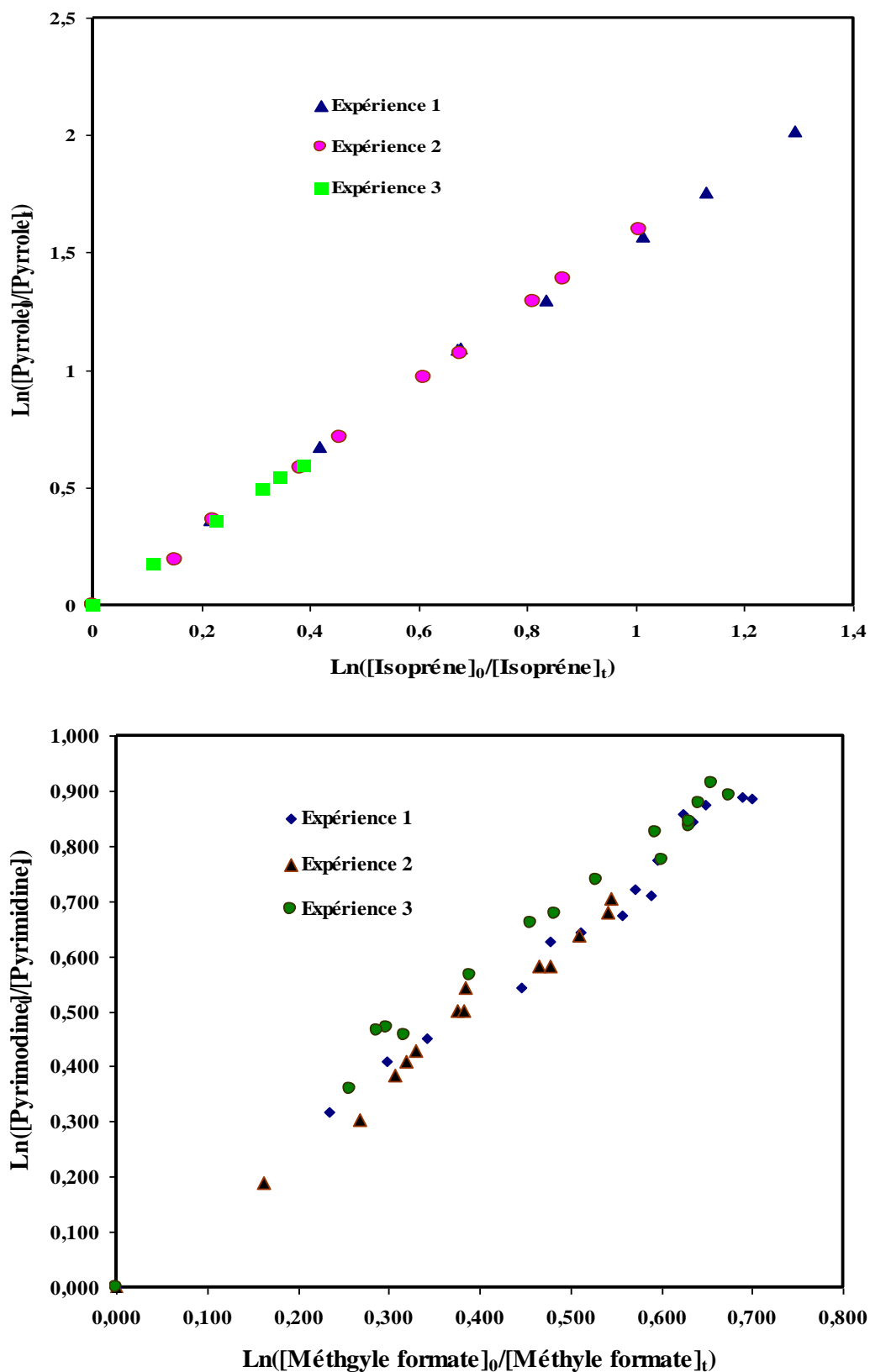


Figure V.23 : Cinétique de la pyrimidine et du pyrrole par rapport aux composés de référence utilisés pendant la réaction avec les radicaux OH ($R^2 > 0,993$).

Les études cinétiques illustrées de la Figure V.24 et la Figure V.25 montrent globalement une bonne linéarité. Les moyennes des constantes de vitesse des réactions obtenues avec les radicaux OH pour chacun des composés à température ambiante par la méthode relative sont :

$k(\text{Pyrimidine} + \text{OH}) = (2,29 \pm 0,16) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, par rapport au éthyle formate.

$k(\text{Pyrimidine} + \text{OH}) = (2,38 \pm 0,20) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, par rapport au méthyle formate.

$k(\text{Pyrrole} + \text{OH}) = (1,57 \pm 0,11) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, par rapport à l'isoprène.

$k(\text{Pyrrole} + \text{OH}) = (1,39 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$, par rapport au Propène.

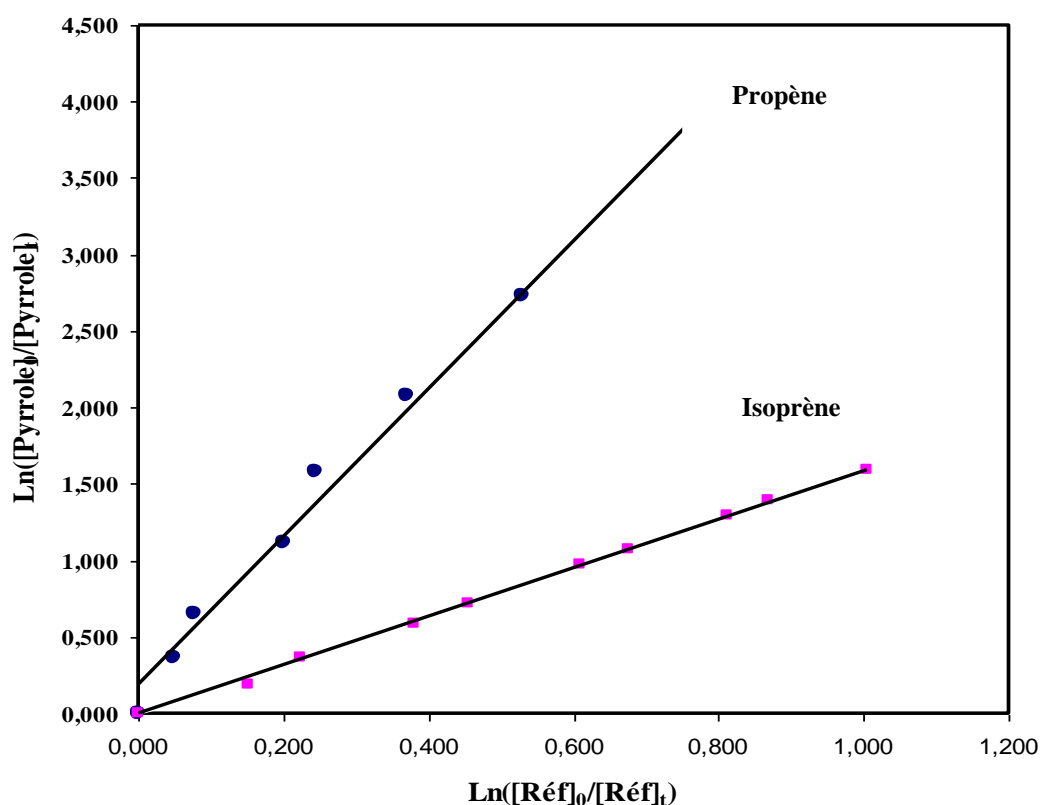


Figure V.24 : Cinétique du Pyrrole par rapport au propène et à l'isoprène en présence des radicaux OH.

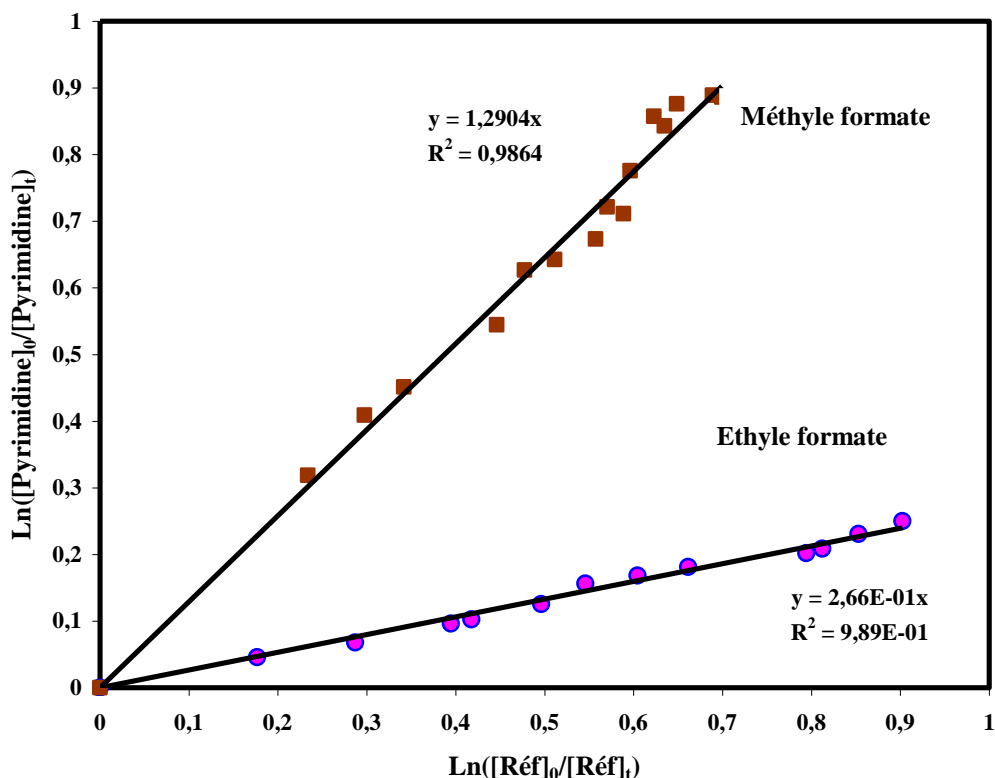


Figure V.25 : Cinétique du Pyrimidine par rapport au Méthyle formate et à l'éthyle formate en présence de radicaux OH.

III.4. Oxydation de la 4-méthyle pyrimidine avec les radicaux OH.

Les constantes cinétiques de la réaction d'oxydation de la 4-méthyle pyrimidine (4MP) par les radicaux OH sont déterminées, en relatif, en utilisant la chambre de simulation atmosphérique (CSA) au GSMA (Reims) de volume 64 L couplée avec un spectromètre FTIR. La description de CSA, la méthode d'analyse, et le principe de détermination de la constante de vitesse de réaction sont détaillés dans le chapitre II. Ce travail a été motivé d'une part, par le fait que ce composé peut être un produit de dégradation atmosphérique des pesticides de la famille pyrimidine et d'autre part, parce que la cinétique de cette réaction n'a jamais été déterminée.

III.4.1. Conditions expérimentales

Nos expériences ont été réalisées dans les conditions expérimentales résumées dans le Tableau V.4. La génération des radicaux OH est effectuée par la photolyse de l'acide nitreux autour de 300 à 400 nm à l'aide des lampes à lumière noire. L'éthyle formate est choisi comme composé de référence car son spectre présente des bandes qui n'interfèrent pas avec le 4MP (**Figure V.26**). Par ailleurs les paramètres cinétiques de la réaction entre les radicaux OH et l'éthyle formate sont bien connus à différentes températures (**Le Calvé et al., 1997**):

$$k (\text{OH} + \text{éthyle formate}) = (5.66 \pm 1.08) \times 10^{-13} \exp((1110 \pm 450)/RT) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Comme précédemment, avant chaque expérience, des tests préliminaires ont été effectués pour vérifier si des réactions secondaires (photolyse, parois, ...) peuvent se produire. Ces tests montrent que l'impact des réactions secondaires est négligeable. L'ordre de grandeur des quantités initiales des différents réactifs sont déterminées par la mesure de leurs pressions partielles introduites dans la chambre réactionnelles.

L'évolution du milieu réactionnel a été contrôlée par analyses FTIR, en suivant simultanément la décroissance de 4MP et du composé de référence. La cinétique commence à l'allumage des lampes. Chaque expérience est effectuée 3 fois au minimum pour vérifier la reproductibilité de résultats.

Tableau V-4 Conditions expérimentales.

Temperature (K)	280-360	
Pression (Torr)	760 ± 5	
[4 MP] (ppm)	10-100	
[reference] (ppm)	10-50	
Trajet optique (m)	24	
Régions spectrales explorées (cm ⁻¹)	4-méthyl Pyrimidine	2609-2670 1930-1970
	Ethyle formate	1980-2055 2250-2430 3445-3510

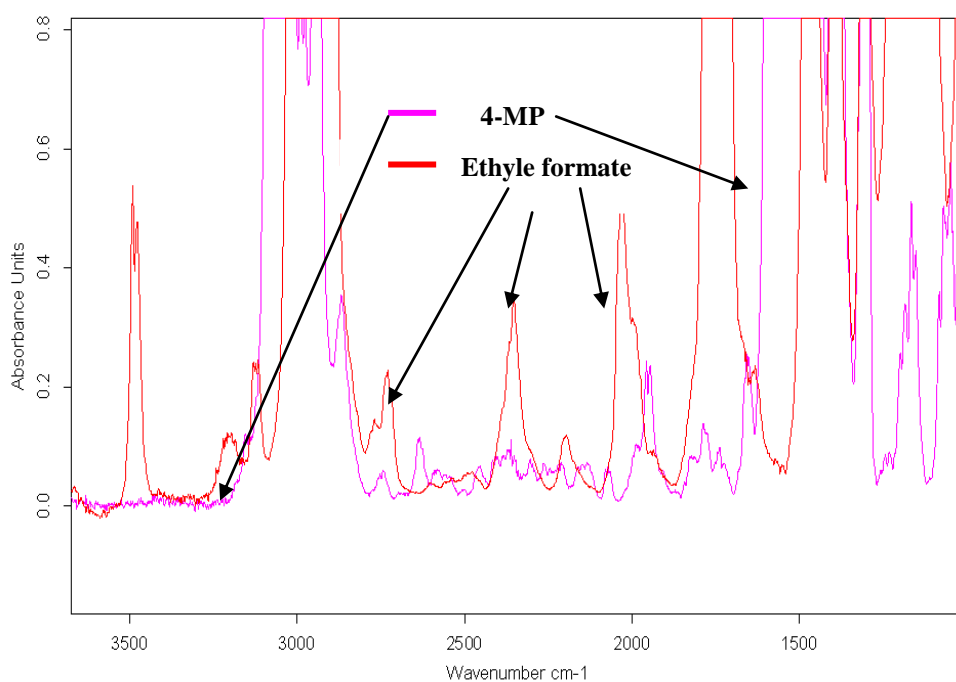
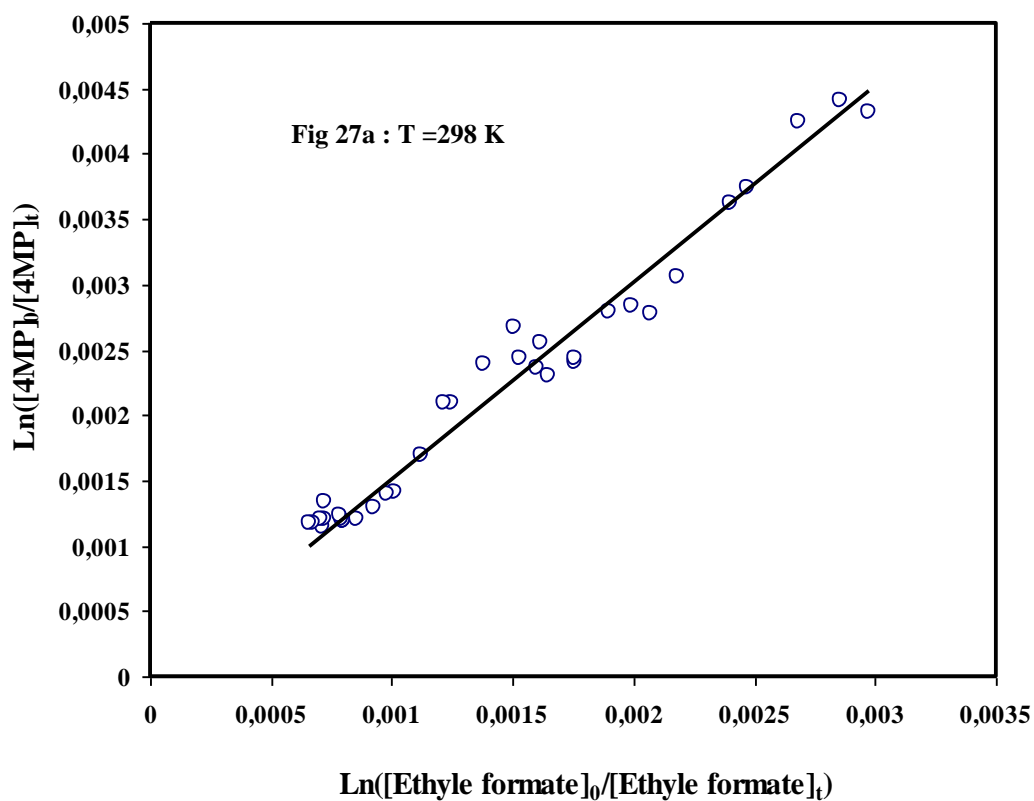


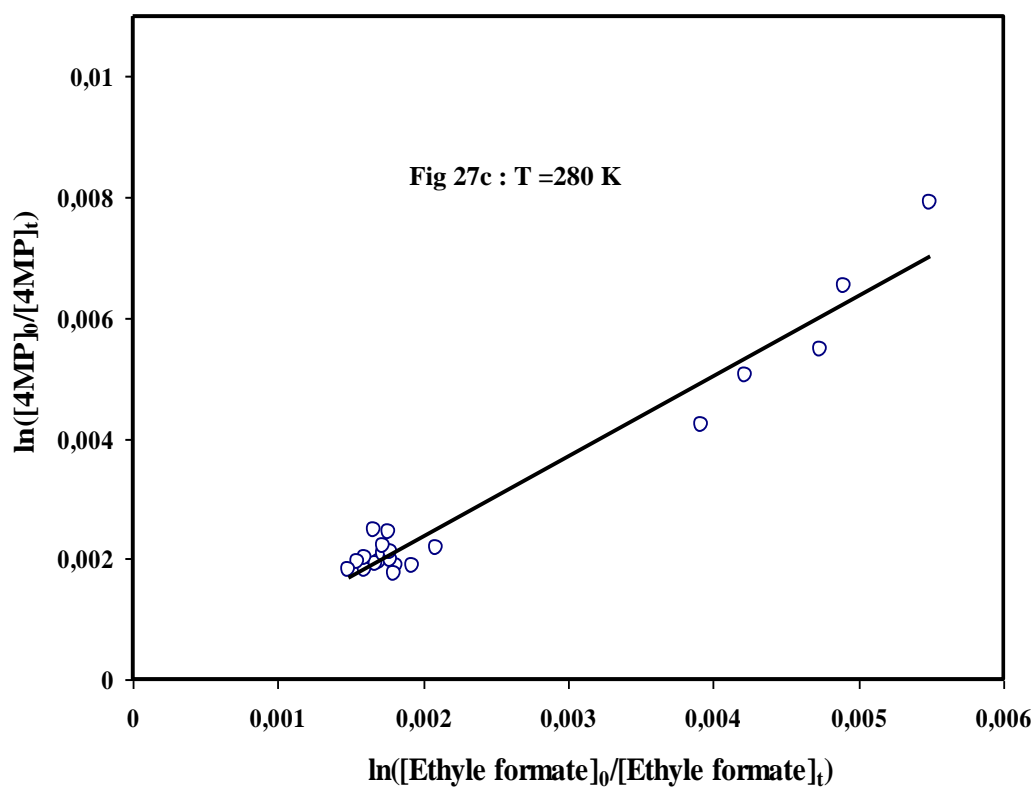
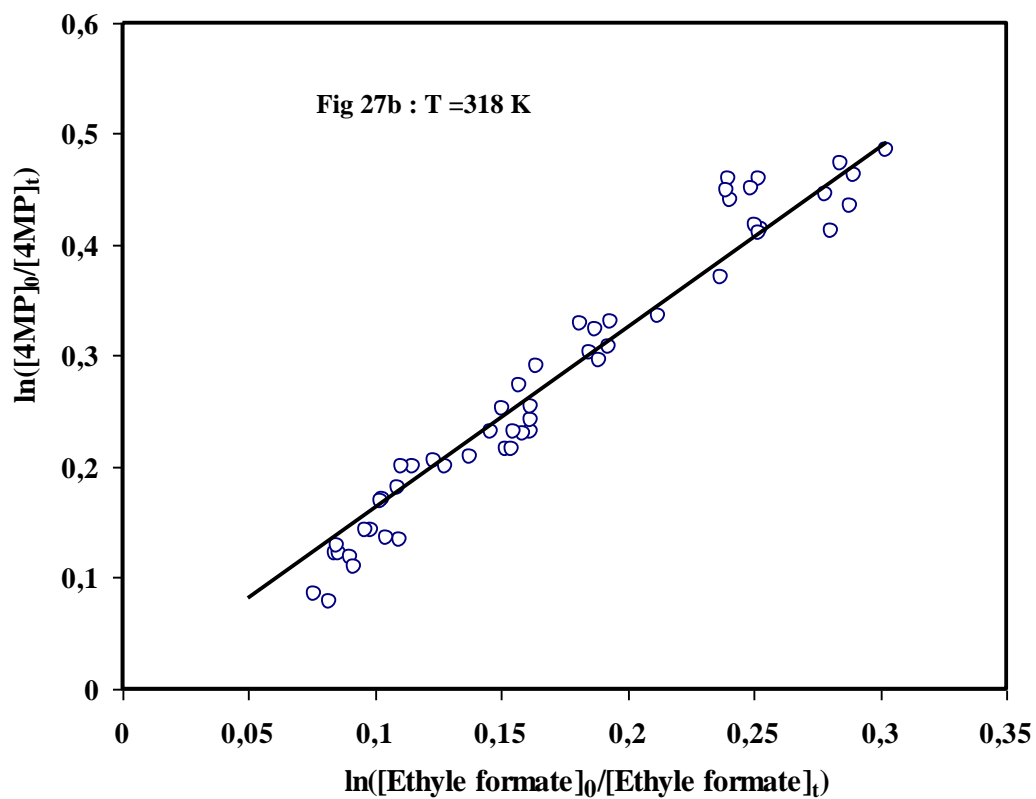
Figure V.26 : Spectre Infra-rouge de 4MP seul et l'éthyle formate seul.

III.4.2. Résultats

Ce travail correspond à la première étude, en fonction de la température, de la photooxydation du 4-méthyle pyrimidine avec les radicaux OH en phase gazeuse.

Les figures V.27 à V.27e représentent les droites de la cinétique de consommation de 4 méthyle pyrimidine en fonction de la disparition de la référence, à différentes températures.





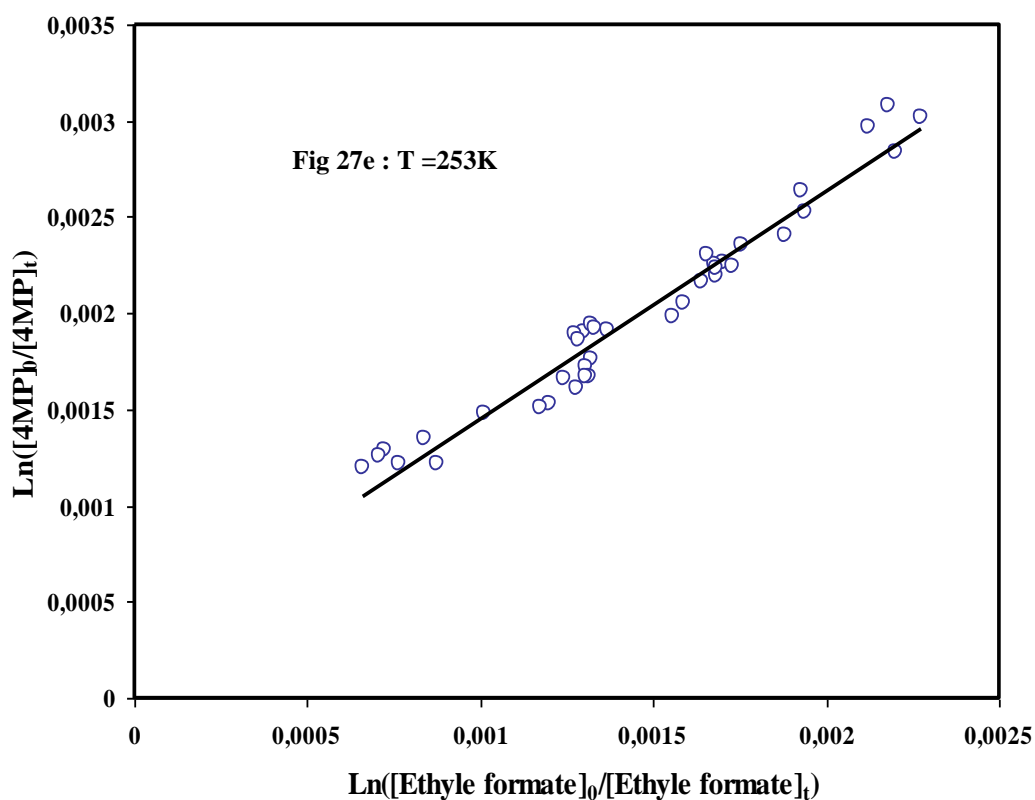
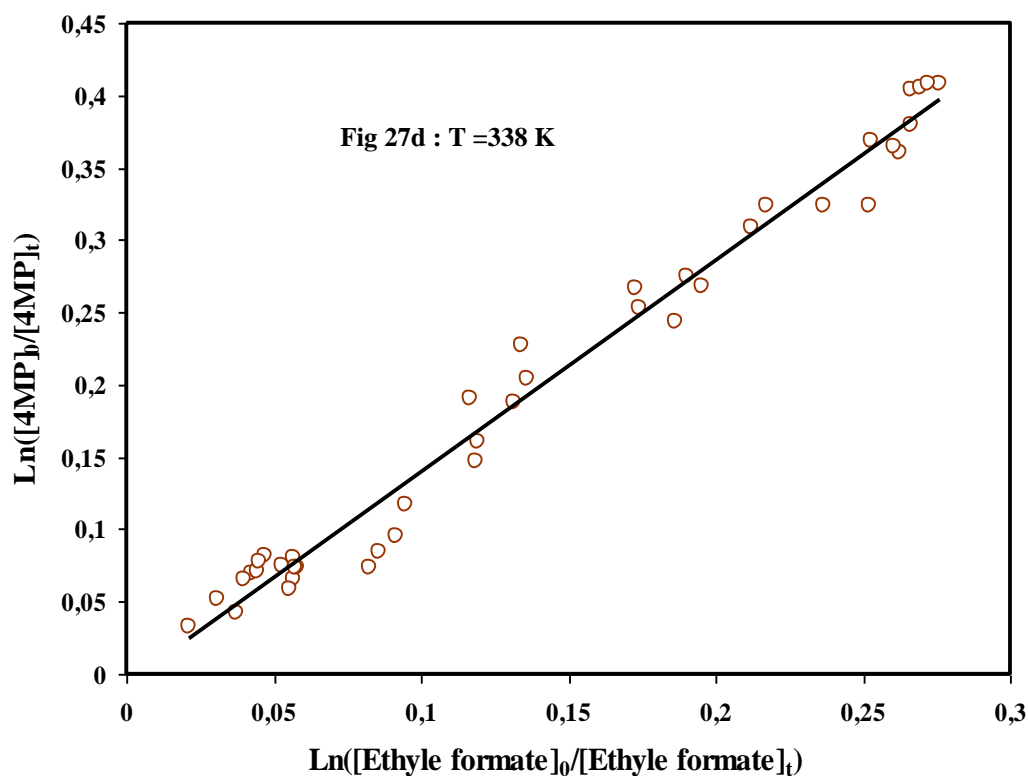


Figure V.27 : Cinétique de pseudo-premier ordre de la réaction du 4-méthyle pyrimidine avec les radicaux OH à différentes températures.

Chapitre V Devenir atmosphérique des composés hétérocycliques azotés

Les différentes droites obtenues dans le domaine de température 298-353 K présentent une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation dépassant 0,90. A basse température (fig. V.27e) les points du graphique sont relativement dispersés, cela est dû à la faible pression de vapeur du composé qui a tendance à coller sur les parois, ce qui rend difficile les mesures de sa concentration. Les constantes cinétiques déterminées à partir de ces expériences à plusieurs températures sont groupées dans le **tableau V-5**.

Tableau V-5 Valeurs moyennes des constantes de vitesse obtenues à différentes températures pour le 4MP et le composé de référence.

Température en (K)	R=k/kref	$k_{OH}(\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$	Nombre d'expérience
280	1.42±0.30	$(1.20 \pm 0.30) \cdot 10^{-12}$	3
298	1.39 ±0.17	$(1.21 \pm 0.18) \cdot 10^{-12}$	3
318	1.30 ±0.42	$(1.12 \pm 0.43) \cdot 10^{-12}$	3
338	1.20 ±0.34	$(1.01 \pm 0.35) \cdot 10^{-12}$	3
353	1.18 ±0.42	$(9.74 \pm 0.42) \cdot 10^{-13}$	2

En utilisant la procédure de minimisation des moindres carrés, les valeurs obtenues sont analysées par la relation d'Arrhenius. On obtient ainsi l'expression :

$$k_{OH} = (2.86 \pm 0.56) 10^{-13} \exp ((434 \pm 10)/T). \quad (\text{V.7})$$

Cette relation est illustrée dans la **figure V.28**. On obtient une droite montrant que la réaction étudiée présente un coefficient de température négatif.

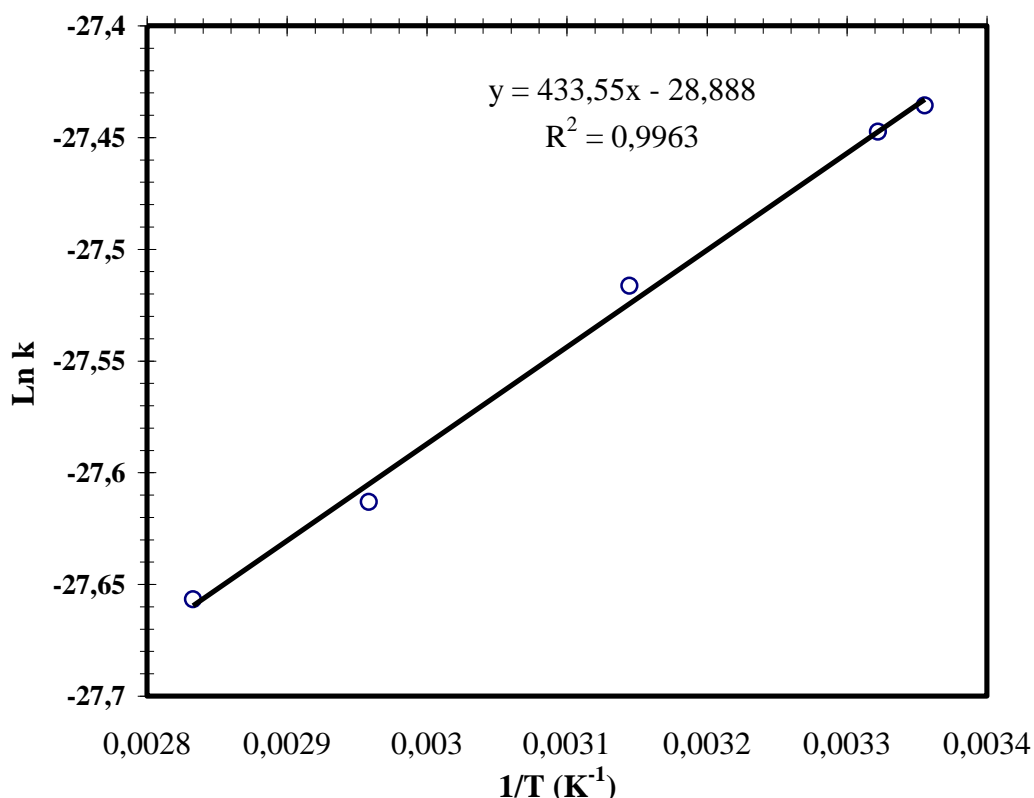


Figure V.28 : Représentation d'Arrhénius des constantes de vitesse pour la réaction du 4-méthyle pyrimidine avec OH.

III.5. Discussion des cinétiques d'oxydation des composés hétérocycliques azotés avec les radicaux OH

III.5.1. Comparaison avec les données de la littérature

Les résultats cinétiques sont rassemblés dans le tableau V-6 et comparés aux données trouvées dans la littérature et les estimations de **AOPwin v.1.92** basées sur les relations structure/réactivité d'Atkinson (**Kwok et al 1995**).

Pour la pyridine, deux études ont été trouvées dans la littérature. Les deux travaux ont été effectués à température ambiante et en mode relatif, utilisant le méthyle éther comme référence. Nos résultats sont en excellent accord avec ces deux déterminations. Dans le cas du pyrrole nos résultats sont comparés à ceux de la littérature obtenus par différentes techniques en absolue et en relatif. Globalement nos déterminations sont en bon agreement avec les différentes déterminations de la littérature.

Pour la pyrimidine et le 4-méthyle pyrimidine, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude cinétiques antérieure et nos données sont ainsi les premières déterminations cinétiques

expérimentales. Il est intéressant de noter que d'après le modèle AOPwin, basé sur les relations structure/réactivité, les constantes de vitesse, des réactions entre les radicaux OH et ces deux composés sont bon accord avec nos mesures.

Tableau V-6 Comparaison des constantes de vitesse des réactions des composés étudiés avec les radicaux OH obtenus dans ce travail avec la littérature.

Composé	T(K)	k (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)	Technique ^a	Référence
Pyridine	298 ± 2	(5.37±0.80)×10 ⁻¹³	MR	Ce travail
	298 ± 2	(4.90±0.40)×10 ⁻¹³	MR	R. Atkinson et al. (1987)
	298 ± 2	(5.31±0.60)×10 ⁻¹³	RE-MS	L.Y. Yeung et al., 2003.
	298	4.90×10 ⁻¹³	estimée	Aopwin
Pyrrole	298 ± 2	(1.57±0.10)×10 ⁻¹⁰	MR	Ce travail ^b (isoprène)
	298 ± 2	(1.39±0.20)×10 ⁻¹⁰	MR	Ce travail ^c (propène)
	298 ± 2	(1.20±0.04)×10 ⁻¹⁰	FP-FR	R. Atkinson et al (1984)
	298 ± 2	(1.05±0.06)×10 ⁻¹⁰	MR	T. Wallington et al (1986)
	298 ± 2	(1.10±0.27)×10 ⁻¹⁰	MR	T.J. Dillon et al (2012)
	298 ± 2	(1.28±0.10)×10 ⁻¹⁰	PL-FIL	T.J. Dillon et al (2012)
	298	1.10×10 ⁻¹⁰	estimée	Aopwin (SAR)
Pyrimidine	298 ± 2	(2.29 ± 0.16) ×10 ⁻¹³	MR	Ce travail ^d
	298 ± 2	(2.38 ± 0.20) ×10 ⁻¹³	MR	Ce travail ^e
	298	2.30×10 ⁻¹³	Estimée	Aopwin (SAR)
4 MP	298 ± 2	(1.2±0.30) ×10 ⁻¹²	MR	Ce travail
	298	0.74×10 ⁻¹²	Estimée	Aopwin (SAR)

^a : MR : Méthode Relative ; RE-MS : Réacteur à Ecoulement Spectrométrie de Masse ; FP-FR : Flash photolyse Résonance Fluorescence ; PL-FIL : Photolyse Laser Fluorescence Induite par Laser.

^b : composé référence l'isoprène ; ^c composé référence le propène ; ^d composé référence le méthyle formate; ^e composé référence l'éthyle formate.

III.5.2. Mécanisme et réactivité comparée

Le mécanisme de la réaction entre les radicaux OH et les composés aromatiques hydrocarbonés ou azoté-hydrocarbonés se fait selon un processus d'addition (R. Atkinson et al. 1987).

Dans le cas du pyrrole, les études théoriques de **Dillon et al. 2012**, montrent que l'addition des radicaux OH sur les doubles liaisons oléfiniques se produit par la formation d'un complexe pré-réactif intermédiaire (pyrrole-OH) suivi d'une addition sur le carbone

adjacent de l'atome d'azote. La réactivité de pyridine est similaire à celle de benzène dominé par un mécanisme d'addition qui se fait de préférence en position méta par rapport à l'atome d'azote. (Yeung et al. (2003)). Pour la réactivité de la pyrimidine, l'addition la plus favorable du radical OH peut être probablement sur le carbone situé entre deux atomes d'azote. Pour le 4-méthyle pyrimidine, sa réaction avec les radicaux OH peut s'effectuer selon deux mécanismes : addition de OH sur le cycle aromatique et abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle.

Par ailleurs, à partir des paramètres cinétiques déduits de ce travail et ceux trouvés dans la littérature concernant les composés aromatiques, les conclusions suivantes peuvent être dégagées : Globalement, la réactivité des composés hétérocycliques azotés aromatiques à six atomes vis à vis les radicaux OH est relativement lente, en comparaison avec leur homologues aromatiques hydrocarbonés. La présence d'un atome d'azote dans le cycle aromatique à 6 exerce un effet désactivant sur cette réaction : $k(\text{OH} + \text{pyridine}) < k(\text{OH} + \text{benzène})$. Cet effet désactivant devient de plus en plus prononcé lorsque le nombre d'atome d'azote dans le cycle aromatique augmente : $k(\text{OH} + \text{pyridine}) > k(\text{OH} + \text{pyrimidine}) > k(\text{OH} + \text{triazole})$. En outre, comme dans le cas des composés aromatique hydrocarboné, la substitution d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique par un alkyle exerce un effet activant sur la réaction entre les radicaux OH et les composés aromatiques azoté-hydrocarbonés : $k(\text{OH} + \text{pyrimidine}) < k(\text{OH} + \text{4-methyl pyrimidine})$. Par ailleurs les études de réactivité entre OH et des composés hétérocycliques azotés à cinq atomes tel que le pyrrole montrent une forte réactivité avec une constante de vitesse de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

III.6. Implications atmosphériques

Les spectres d'absorption UV-Visible et les constantes de vitesse déterminées dans cette étude sont utilisées pour calculer les temps de vie atmosphériques des composés hétérocycliques azotés relativement aux différents processus qui entraînent leur élimination dans l'atmosphérique. Ces processus peuvent être la photolyse et leurs réactions avec les principaux oxydants atmosphériques. Ainsi, la durée de vie est calculée suivant les équations : $\tau_p = 1/J_p$ dans le cas de photolyse avec J_p est la constante de photodissociation, ou l'équation $\tau_x = 1/k_x[X]$ dans le cas la réaction biomoléculaire du composé avec l'oxydant atmosphérique, où $[X]$ représente la concentration moyenne de l'oxydant atmosphérique (OH, O₃) et k_x la constante de vitesse de la réaction biomoléculaire. La durée de vie globale d'un composé i (τ_i) sera donc estimée à partir de la formule suivante :

$$\tau_I = \frac{1}{J_P + \sum k_x [X]} \quad (\text{V.8})$$

Le Tableau V.7 regroupe l'ensemble des durées de vie des composés hétérocycliques azotés étudiés dans ce travail via leur différents processus de dégradation. Dans le calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 24 h de OH égale à 1×10^6 molécule.cm⁻³ (Finlayson-Pittz et al., 2000), une concentration moyenne sur 24 h des radicaux nitrate NO₃ égale à $2,5 \times 10^8$ molécule.cm⁻³ (Atkinson et al., 1997) et une concentration moyenne sur 24 h d'ozone égale à 7×10^{11} molécule.cm⁻³ (Logan et al., 1985). Par ailleurs les constantes cinétiques utilisées sont celles qui ont été déterminées à température ambiante.

D'après les valeurs des temps de vie, on constate que le pyrrole est le composé qui possède la plus courte durée de vie, de quelques secondes à quelques heures. Par ailleurs la photolyse est le processus dominant dans l'élimination de ces espèces. Cependant, ces durées de vie par rapport à la photolyse doivent être considérées comme des limites inférieures, puisque le rendement quantique de photolyse pourrait être beaucoup plus faible que l'unité. En outre, il est important de noter que cette analyse de temps de séjours atmosphérique ne tient pas compte des processus de l'élimination de ces composés par voies hétérogènes, en particulier les dépôts secs ou humides.

En conclusion les durées de vie de ces composés hétérocycliques azotés sont relativement courtes (de quelques heures à quelques jours). Ceci montre que, si ces composés sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la pollution photochimique principalement à l'échelle locale.

Tableau V.7 Durées de vie des composés azotés hétérocycliques étudiés vis à vis de leur photolyse, leurs réactions avec OH, NO₃ et O₃.

Composé	$\tau_{\text{photolyse}}^{(a)}$	τ_{OH}	τ_{NO_3}	τ_{O_3}
Pyridine	> 19 j	22 j	/	> 166 j
Pyrrole	> 2 h	2 h	23 s ^(b)	25 h ^(c)
Pyrimidine	> 3 min	50 j	/	/
4-methyl Pyrimidine	> 5 min	10 j	/	/

^a valeur calculée en utilisant la constante de photodissociation déterminée à $\theta = 30^\circ$

^b valeur calculée en utilisant la constante cinétique déterminée par Cabanas et al. (2004).

^c valeur calculée en utilisant la constante cinétique déterminée par R. Atkinson et al. (1984).

III.7. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons mesuré les spectres d'absorption UV-Visible des composés azoté-hydrocarbonés aromatiques. Ces résultats ont permis d'estimer

Chapitre V Devenir atmosphérique des composés hétérocycliques azotés

les constantes de photodissociation atmosphérique de ces espèces. Les résultats obtenus montrent que la contribution de la photolyse, dans la dégradation atmosphérique de ces composés, est non négligeable car leur capacité d'absorption est relativement élevée aux longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons déterminé les paramètres cinétiques de la réaction des radicaux OH et l'ozone avec la pyridine et ceux de la réaction entre les radicaux OH avec le pyrrole, la pyrimidine et le 4-méthyle pyrimidine. Différentes chambres de simulations atmosphérique ont été utilisées pour réaliser ces travaux. Les constantes cinétiques obtenues présentent un bon accord avec les données trouvées dans la littérature. Toutes ces réactions ont un mécanisme dominé par les processus d'addition. En outre ces données cinétiques montrent que la réactivité de ces composés vis à vis les radicaux OH est influencée par leur structure. En effet la présence des atomes d'azote dans le cycle aromatique exerce un effet désactivant. La substitution d'un atome d'hydrogène de cycle par un alkyle présente un effet activant.

IV. Références

- R. Atkinson, S. M. Aschmann, A.M.Wine, and W.p.l.Carter, rate constants for the gas phase reactions of OH radicals and O₃ with pyrrole at 295 K and atmospheric pressure, *Atmospheric Environment*, 18 (1984), 2105- 2107.
- R. Atkinson, E.C. Tuazon, T.J. Wallington, S. M. Aschmann, J. Arey, M. Wlner, and J.N. Pitts, Experimental and Computational Study of the Kinetics of OH + Pyridine and Its Methyl and Ethyl-Substituted Derivatives, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987), 64-72.
- R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi et J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, (2006), 3625-4055.
- J. Brion, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C. Parisse, J. Malicet, *J. Atmos. Chem.*, 30, (1998) 291.
- E. Bjergbakke, A. Sillesen, and P. Pagsberg, "UV Spectrum and Kinetics of Hydroxycyclohexadienyl Radicals," *J. Phys. Chem.*, 100, (1996) 5729-5736.
- B. Cabanas, M.T. Baeza, S. Salgado, P. Martin, R. Taccone, E. Martinez, Oxidation of heterocycles in the atmosphere: Kinetic study of their reactions with NO₃ radical, *J. Phys. Chem.* 108(2004)10818.
- S. Le Calvé, G. Le Bras, and A. Mellouki, Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates, *J. Phys. Chem.* 101, (1997)5489.
- Y. Laurence, Yeung and Matthew J. Elrod. Experimental and Computational Study of the Kinetics of OH + Pyridine and Its Methyl and Ethyl-Substituted Derivatives, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 4470-4477.
- J. A Logan and V. W. J. H. Kirchhoff, "Seasonal Variations of Tropospheric Ozone at Natal, Brazil," *J. Geophys. Res.*, 91(1986)7875-7881.
- T. J. Dillon, M. E. Tucceri, K. Dulitz, A. Horowitz, L. Vereecken, and J. N. Crowley, Reaction of Hydroxyl Radicals with C₄H₅N (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients, *J. Phys. Chem.*, 116, (2012) 6051.
- E. S. C. Kwok, et R. Atkinson. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gasphase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Environment*, 29 (1995) 1685-1695.
- R. Hein, P. J. Crutzen et M. Heimann. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemistry Cycles*, 11, (1997) 43-76.
- R. Milcent et F. Chau, Chimie organique hétérocyclique : Structures fondamentales, chimie et biochimie des principaux composés naturels, *EDP Sciences*, 846 (2003).
- K. Schofield, Hetero-aromatic nitrogen compounds : Pyrroles and pyridines, *Plenum Press*, 434. (1967).
- C. F. Worthing, The Pesticide Manual, 6th ed.; The British Crop Protection Council Publications: **Croyden, UK**, (1979).
- H. Brederick, R Gompfer, G Morlock, *Eine neue pyrimidin-synthese*, Chem. Ber., 90 (1957), 942.
- F. Halverson, R.C Hirt, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951), 711.
- A. A. Hasanein, G. M. El-Subruiti, G. O. Younes and M. H. Srouf. Spectral Studies on Some Pyrimidine Derivatives in Different Solvents. *Journal of Solution Chemistry*, 33(2004), DOI: 10.1007/s10953-004-1407-7.
- J. Barbara Finlayson-Pitts, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications.(2000).
- F. Witte, E. Urbanik, C. Zetzsch, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 251.
- T.J. Wallington, Kinetics of the gas phase reaction of OH radicals with pyrrole and thiophene, *International Journal of Chemical Kinetics.*, 18(1986), 487-496.
- C. F. Worthing, the Pesticide Manual, 6th ed.; the British Crop Protection Council Publications: **Croyden, UK**, (1979).
- L. Y. Yeung and M. J. Elrod, Atmospheric Chemistry of Aniline, N,N-Dimethylaniline, Pyridine, 1,3,5-Triazine, and Nitrobenzene, *J. Phys. Chem.*, 107(2003), 4470-4477.

Conclusions Générale et Perspectives

Conclusion Générale et perspectives

L'usage des pesticides s'est diversifié et répandu à travers le monde, notamment depuis la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Avec les progrès de la recherche, des centaines de nouvelles molécules ont été mises sur le marché. Néanmoins, les limites de cette lutte chimique, alors peu contrôlée, se sont rapidement manifestées par une contamination de l'environnement. Une législation de plus en plus stricte envers ces composés a donc vu le jour à différents niveaux (international, européen, national).

Le travail présenté dans cette thèse est centré sur un fongicide de la famille des pyrimidines : le bupirimate, pesticide largement utilisé dans le périmètre de Souss Massa au Maroc. L'étude balaye un grand nombre de problématiques liées à son utilisation dans la culture des fruits de tomate à savoir :

- sa dissipation dans les fruits de tomate,
- la dégradation électrochimique d'effluents aqueux contenant du bupirimate,
- son devenir atmosphérique après pulvérisation,
- la réactivité de ses métabolites gazeux dans l'atmosphère.

La première partie de cette étude a donc pour objectif d'étudier la faisabilité d'une méthode électrochimique directe pour le traitement des eaux chargées en pesticides, et pour réduire les risques de pollution des champs par les effluents issus du rinçage du matériel agricole. Cette partie du travail détermine des valeurs optimales des paramètres électrochimiques expérimentaux optimaux par une mesure de la DCO des solutions de bupirimate. Les résultats obtenus nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

Le taux de minéralisation du bupirimate diminue avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures en solution (électrolyte support). Il passe de 74%, pour une solution à 2% de NaCl, à 43%, pour une solution à 4% de NaCl. La dégradation suit une loi cinétique de premier ordre. La constante cinétique (k) de dégradation du bupirimate varie de $109 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour une solution à 2% de NaCl à $49 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour une solution de 4% de NaCl.

Le pH de la dégradation de bupirimate sur l'électrode DDB croît au cours des dix premières minutes de l'électrolyse puis se stabilise aux pH alcalins. Cette augmentation a été attribuée à la formation de substances basiques qui se produisent au sein de la solution au cours de la dégradation du pesticide.

Conclusions Générale et Perspectives

Le courant d'électrolyse a un effet notable sur la vitesse de dégradation et la minéralisation du bupirimate. En effet, la valeur de la constante cinétique croît de $35.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ à $52.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ puis $109.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour des courants imposés respectivement égaux à 20 mA, 40 mA et 60 mA. Par contre, l'élévation de la température a un effet inverse sur la cinétique de dégradation. La valeur de la constante cinétique passe de $109.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour une température de l'électrolyte égale à 25°C à $30.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour 65°C .

L'étude de la dégradation de bupirimate par Chromatographie en phase Gazeuse (GC/ECD) et par Spectroscopie UV montre que le rendement d'élimination est de 99% avec l'électrode DDB. Ce résultat est confirmé par l'analyse en spectroscopie UV grâce à laquelle on observe la disparition des deux bandes d'absorption à des longueurs d'ondes de 240 nm et 310 nm.

La comparaison des performances de la minéralisation du bupirimate en solution aqueuse a montré que l'électrode de DDB est plus efficace que celle en dioxyde de l'étain.

L'optimisation du procédé électrochimique de dégradation des rejets agricoles chargés en bupirimate correspond ainsi à un courant imposé de 60 mA dans un électrolyte support de 2% NaCl et une température de 25°C .

En conclusion, la dépollution des eaux usées par voie électrochimique constitue d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. L'application du procédé électrochimique dans cette étude a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des pesticides, permettant d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 70%.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons réalisé une campagne d'analyse des résidus de pesticides sur les fruits de tomates. Sur les 194 échantillons analysés, il y a présence de bupirimate (10%), endosulfan (7%), bifenthrine (4%), cyhalothrine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltaméthrine (2%), tétradifon (2%), cyperméthrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) et inférieur à la limite de détection (63%).

En comparant nos résultats aux LMR fixées par l'U.E, nous constatons que, sur la totalité des échantillons, deux dépassements sont enregistrés pour le bupirimate et deux non conformités pour l'endosulfan.

Dans la troisième partie de cette thèse, la dégradation hétérogène du bupirimate sous forme de dépôt solide en présence de l'ozone a été étudiée. Nous avons obtenu un taux de dégradation de 75 à 80% après 8 heures de l'exposition de pesticide à l'ozone avec des concentrations d'ozone varie de 2.65×10^{14} à $15.2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$. La constante cinétique d'ozonolyse de ce pesticide sous forme solide est de l'ordre de $k_{O_3} = (3.07 \pm 1,20) 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Conclusions Générale et Perspectives

De cette constante de vitesse, un temps de séjour relativement court, par rapport à l'ozonolyse, a été estimé de quelques jours. Cela montre que ce composé est peu persistant dans l'atmosphère.

Enfin, nous avons consacré la dernière partie de ce travail à la détermination des sections efficaces et l'étude cinétique de la réactivité en phase homogène de la pyrimidine, de la 4-méthyle pyrimidine, du pyrrole, de la pyridazine, et de la pyridine avec les radicaux OH et l'ozone. Les déterminations cinétiques obtenues ont conduit aux conclusions suivantes :

- Pour les composés possédants des hétérocycles à 6 atomes, avec 1 ou 2 atomes d'azote les constantes de vitesse avec le radical OH sont du même ordre de grandeur. Cependant, la présence des atomes d'azote dans le cycle aromatique exerce un effet désactivant sur la réactivité de ces composés avec le radical OH.
- Le pyrrole, hétérocycle à 5 atomes, est hautement plus réactif vis-à-vis le radical OH.
- La réaction de la pyridine avec l'ozone est très faible. Cela est dû à l'aromaticité du cycle.
- A l'exception de pyridine, le processus de photolyse est le processus dominant dans l'élimination de ces espèces, sous réserve que le rendement quantique est égal à l'unité.
- La contribution des processus d'oxydation par le radical OH dans la dégradation atmosphérique de ces composés est relativement importante.
- Les durées de vie atmosphériques de ces composés, déduites de nos mesures cinétiques et spectroscopiques, montrent que ces espèces ont tendance à s'éliminer rapidement par les différentes voies photochimiques. Précisons en fin que l'étude cinétique de ce travail est la première en ce qui concerne l'oxydation de pyrimidine et méthyle pyrimidine par les radicaux OH. En outre ce travail présente aussi les premières déterminations des spectres d'absorption UV, en phase gazeuse, des composés hétérocycliques aromatiques.

Au terme de ce travail, nous suggérons :

- L'identification des métabolites de dégradation de bupirimate par voie électrochimique.
- L'étude de la dégradation de bupirimate sous l'effet des radicaux OH à l'interface solide/gaz.
- L'étude de l'ozonolyse de la pyrimidine, le 4-méthyle pyrimidine, le pyrrole et la pyridazine.

Conclusions Générale et Perspectives

- L'identification des produits de dégradation atmosphériques des composés hétérocycliques azotés étudiés
- L'étude de la photo-oxydation atmosphérique des autres composés hétérocycliques azotés en chambre de simulation atmosphérique.

Annexes

Annexe I

Sections efficaces d'absorption UV-visible (cm² molécule⁻¹) des Pyridine, 4-méthyle pyrimidine, pyrimidine, pyridazine, et pyrrole.

λ (nm)	Pyridine	Pyrimidine σ (cm ² molécule ⁻¹)	4-méthyle pyrimidine	Pyridazine	Pyrrole
200	3,32E-18	1,71E-18	2,24E-18		1,60E-20
201	3,30E-18	1,65E-18	2,27E-18		1,82E-20
202	2,38E-18	1,65E-18	2,21E-18		1,95E-20
203	1,65E-18	1,60E-18	2,19E-18		2,13E-20
204	1,05E-18	1,53E-18	2,04E-18		2,26E-20
205	6,23E-19	1,52E-18	1,97E-18		2,35E-20
206	5,12E-19	1,47E-18	2,03E-18		2,57E-20
207	3,70E-19	1,47E-18	1,88E-18		2,72E-20
208	2,84E-19	1,45E-18	1,96E-18		3,07E-20
209	1,94E-19	1,38E-18	1,81E-18		3,29E-20
210	2,56E-19	1,34E-18	1,78E-18		3,63E-20
211	2,34E-19	1,30E-18	1,74E-18		3,84E-20
212	2,21E-19	1,27E-18	1,87E-18		4,92E-20
213	2,54E-19	1,24E-18	1,68E-18		6,91E-20
214	2,59E-19	1,18E-18	1,59E-18		7,05E-20
215	2,65E-19	1,12E-18	1,46E-18		9,61E-20
216	3,27E-19	1,08E-18	1,39E-18		9,86E-20
217	3,41E-19	1,03E-18	1,29E-18		1,15E-19
218	3,77E-19	1,00E-18	1,28E-18		1,59E-19
219	4,63E-19	9,63E-19	1,24E-18		1,61E-19
220	5,22E-19	9,61E-19	1,17E-18	1,48E-19	1,74E-19
221	5,49E-19	9,71E-19	1,20E-18	1,46E-19	1,78E-19
222	6,19E-19	1,04E-18	1,27E-18	1,54E-19	1,67E-19
223	6,85E-19	1,09E-18	1,21E-18	1,66E-19	1,66E-19
224	7,32E-19	1,14E-18	1,22E-18	1,67E-19	1,53E-19
225	8,35E-19	1,24E-18	1,43E-18	1,78E-19	1,39E-19
226	9,13E-19	1,45E-18	1,49E-18	1,91E-19	1,28E-19
227	1,01E-18	1,61E-18	1,62E-18	2,07E-19	1,19E-19
228	1,10E-18	1,69E-18	1,79E-18	2,31E-19	1,12E-19
229	1,25E-18	1,81E-18	2,04E-18	2,48E-19	1,10E-19
230	1,30E-18	2,01E-18	2,27E-18	2,66E-19	1,10E-19
231	1,47E-18	2,30E-18	2,50E-18	2,88E-19	1,10E-19
232	1,65E-18	2,50E-18	2,72E-18	3,26E-19	1,09E-19
233	1,77E-18	2,64E-18	2,97E-18	3,71E-19	1,09E-19
234	1,95E-18	2,71E-18	3,10E-18	4,04E-19	1,09E-19
235	2,05E-18	2,88E-18	3,28E-18	4,27E-19	1,11E-19
236	2,20E-18	3,18E-18	3,49E-18	4,45E-19	1,13E-19
237	2,48E-18	3,33E-18	3,68E-18	4,88E-19	1,16E-19
238	2,65E-18	3,42E-18	3,89E-18	5,52E-19	1,18E-19
239	2,85E-18	3,41E-18	4,07E-18	5,99E-19	1,21E-19
240	2,99E-18	3,42E-18	4,13E-18	6,16E-19	1,23E-19
241	3,16E-18	3,51E-18	4,17E-18	6,04E-19	1,25E-19
242	3,47E-18	3,64E-18	4,30E-18	6,12E-19	1,28E-19
243	3,69E-18	3,65E-18	4,46E-18	6,59E-19	1,29E-19
244	3,88E-18	3,48E-18	4,55E-18	7,03E-19	1,30E-19
245	3,99E-18	3,17E-18	4,47E-18	7,16E-19	1,30E-19
246	4,04E-18	2,92E-18	4,25E-18	6,64E-19	1,29E-19
247	4,20E-18	2,75E-18	3,96E-18	5,98E-19	1,31E-19
248	4,42E-18	2,58E-18	3,75E-18	5,76E-19	1,33E-19

Annexes

249	4,47E-18	2,28E-18	3,72E-18	5,88E-19	1,36E-19
250	4,46E-18	1,88E-18	3,48E-18	5,90E-19	1,36E-19
251	4,36E-18	1,49E-18	3,04E-18	5,49E-19	1,40E-19
252	4,30E-18	1,14E-18	2,38E-18	4,51E-19	1,40E-19
253	4,30E-18	8,95E-19	1,82E-18	3,81E-19	1,47E-19
254	4,37E-18	7,20E-19	1,44E-18	3,49E-19	1,47E-19
255	4,22E-18	5,95E-19	1,18E-18	3,34E-19	1,55E-19
256	4,05E-18	5,03E-19	9,67E-19	3,15E-19	1,55E-19
257	3,70E-18	4,33E-19	8,38E-19	2,70E-19	1,61E-19
258	3,49E-18	3,94E-19	7,26E-19	2,11E-19	1,62E-19
259	3,41E-18	3,54E-19	6,77E-19	1,70E-19	1,66E-19
260	3,22E-18	3,40E-19	5,71E-19	1,46E-19	1,70E-19
261	3,02E-18	3,30E-19	5,80E-19	1,33E-19	1,75E-19
262	2,87E-18	3,34E-19	5,95E-19	1,25E-19	1,75E-19
263	2,67E-18	3,38E-19	6,08E-19	1,22E-19	1,77E-19
264	2,49E-18	3,44E-19	5,95E-19	1,16E-19	1,77E-19
265	2,23E-18	3,56E-19	6,04E-19	1,11E-19	1,77E-19
266	1,99E-18	3,56E-19	6,32E-19	1,09E-19	1,77E-19
267	1,75E-18	3,76E-19	6,53E-19	1,08E-19	1,72E-19
268	1,58E-18	3,90E-19	6,83E-19	1,08E-19	1,72E-19
269	1,42E-18	3,97E-19	6,64E-19	1,05E-19	1,63E-19
270	1,24E-18	4,17E-19	6,70E-19	1,04E-19	1,62E-19
271	1,21E-18	4,44E-19	6,93E-19	1,04E-19	1,50E-19
272	9,57E-19	4,51E-19	6,93E-19	1,03E-19	1,50E-19
273	8,18E-19	4,69E-19	6,97E-19	1,04E-19	1,40E-19
274	7,43E-19	4,80E-19	7,32E-19	9,94E-20	1,30E-19
275	7,91E-19	5,06E-19	7,06E-19	1,00E-19	1,29E-19
276	5,60E-19	5,22E-19	7,38E-19	9,96E-20	1,20E-19
277	5,05E-19	5,27E-19	7,30E-19	9,94E-20	1,10E-19
278	4,60E-19	5,60E-19	7,50E-19	9,72E-20	1,09E-19
279	3,86E-19	5,77E-19	7,30E-19	9,63E-20	9,99E-20
280	3,16E-19	5,92E-19	7,43E-19	9,68E-20	9,20E-20
281	3,03E-19	5,78E-19	7,28E-19	9,54E-20	8,57E-20
282	2,57E-19	6,21E-19	7,10E-19	9,17E-20	7,36E-20
283	3,32E-19	6,30E-19	7,21E-19	9,32E-20	7,27E-20
284	1,70E-19	6,38E-19	7,10E-19	9,67E-20	6,05E-20
285	1,17E-19	6,43E-19	6,92E-19	9,50E-20	5,98E-20
286	1,22E-19	6,57E-19	6,68E-19	9,17E-20	4,93E-20
287	1,00E-19	7,19E-19	6,55E-19	9,36E-20	4,80E-20
288	1,23E-19	6,84E-19	6,44E-19	9,77E-20	3,76E-20
289	8,46E-20	6,44E-19	6,18E-19	9,40E-20	3,71E-20
290	3,32E-20	6,83E-19	5,79E-19	9,01E-20	2,68E-20
291	5,15E-20	7,09E-19	5,54E-19	8,76E-20	2,61E-20
292	3,86E-20	6,61E-19	5,22E-19	9,50E-20	1,88E-20
293		6,82E-19	5,04E-19	8,65E-20	1,88E-20
294		6,96E-19	4,84E-19	8,85E-20	1,52E-20
295		5,86E-19	4,51E-19	8,85E-20	1,19E-20
296		7,15E-19	4,26E-19	8,26E-20	1,18E-20
297		6,45E-19	3,91E-19	9,71E-20	9,52E-21
298		5,30E-19	3,70E-19	8,75E-20	8,88E-21
299		5,66E-19	3,12E-19	7,75E-20	7,69E-21
300		5,96E-19	2,99E-19	8,13E-20	6,79E-21
301		6,26E-19	2,86E-19	9,06E-20	6,46E-21
302		5,36E-19	2,37E-19	8,74E-20	5,80E-21
303		5,91E-19	2,29E-19	9,13E-20	5,53E-21
304		4,17E-19	2,16E-19	8,72E-20	5,03E-21
305		6,62E-19	1,93E-19	7,42E-20	4,67E-21
306		4,63E-19	1,46E-19	1,00E-19	4,11E-21
307		4,03E-19	1,50E-19	8,43E-20	3,98E-21
308		2,89E-19	1,06E-19	7,95E-20	3,82E-21

Annexes

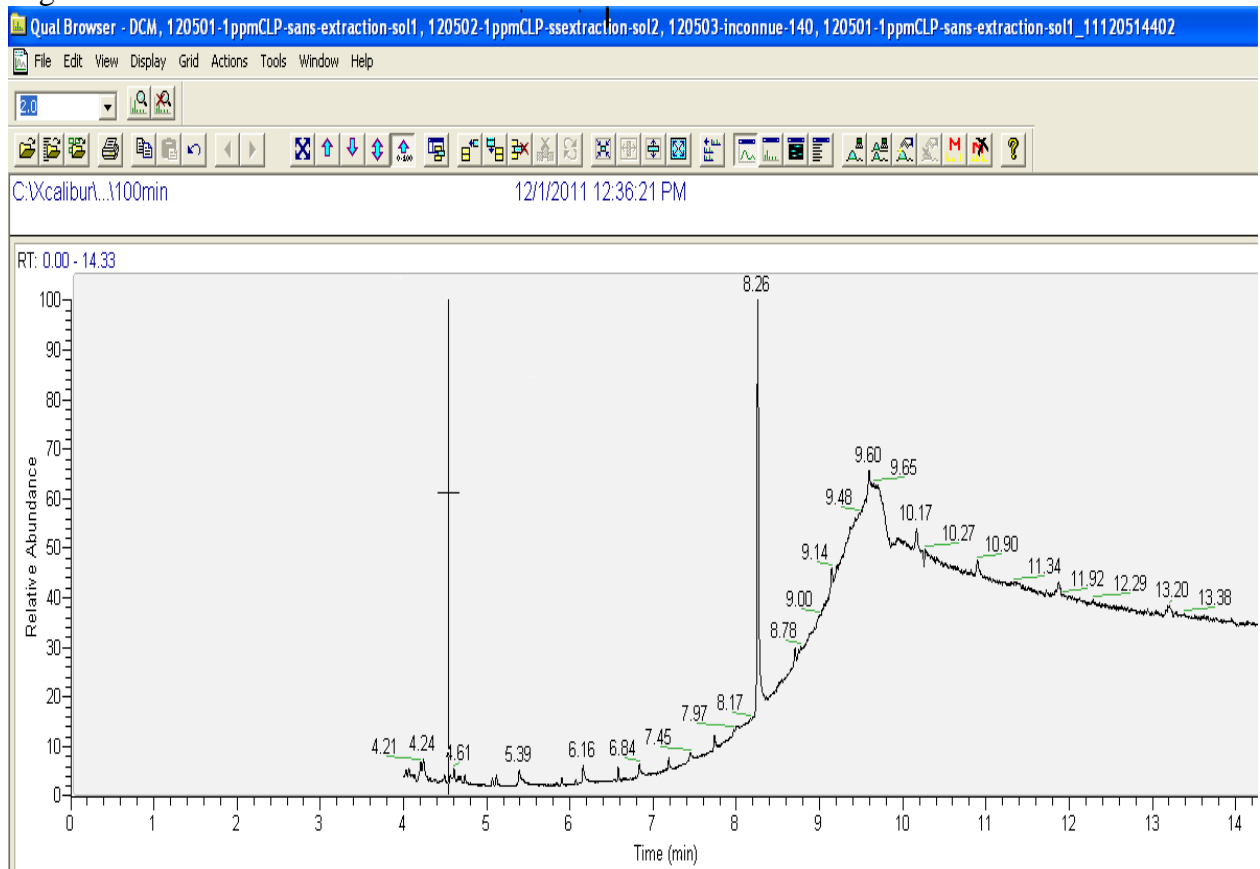
309	3,71E-19	9,63E-20	6,98E-20	3,20E-21
310	2,49E-19	8,06E-20	8,71E-20	3,02E-21
311	2,91E-19	6,99E-20	7,36E-20	3,07E-21
312	3,50E-19	6,76E-20	8,06E-20	2,69E-21
313	2,21E-19	4,88E-20	8,76E-20	2,73E-21
314	1,59E-19	3,36E-20	7,40E-20	2,54E-21
315	3,25E-19	2,21E-20	7,29E-20	2,23E-21
316	1,42E-19	2,80E-20	9,81E-20	2,51E-21
317	1,60E-19	1,39E-20	7,49E-20	2,18E-21
318	1,23E-19	2,55E-20	7,75E-20	
319	8,17E-20	1,36E-20	7,79E-20	
320	7,67E-20	1,03E-20	7,75E-20	
321	7,69E-20		7,90E-20	
322	9,66E-20		8,54E-20	
323	7,80E-20		9,07E-20	
324	4,50E-20		8,57E-20	
325	4,87E-20		8,54E-20	
326	3,45E-20		8,64E-20	
327	2,16E-20		8,99E-20	
328	2,66E-20		8,70E-20	
329	2,38E-20		9,08E-20	
330	5,19E-21		9,09E-20	
331	1,11E-20		9,63E-20	
332	1,69E-20		9,34E-20	
333	1,96E-20		9,80E-20	
334	1,60E-20		9,63E-20	
335	2,05E-20		9,55E-20	
336	1,35E-20		9,50E-20	
337	2,03E-20		1,00E-19	
338	4,62E-21		9,99E-20	
339	7,10E-21		8,40E-20	
343	1,60E-18		9,09E-20	
344	1,53E-18		1,09E-19	
345	1,52E-18		9,05E-20	
346	1,47E-18		7,93E-20	
347	1,47E-18		1,00E-19	
348	1,45E-18		8,97E-20	
349	1,38E-18		1,05E-19	
350	1,34E-18		6,75E-20	
351	1,30E-18		1,01E-19	
352	1,27E-18		8,25E-20	
353	1,24E-18		6,42E-20	
354	1,18E-18		7,92E-20	
355	1,12E-18		7,06E-20	
356	1,08E-18		8,98E-20	
357	1,03E-18		4,41E-20	
358	1,00E-18		6,99E-20	
359	9,63E-19		7,92E-20	
360	9,61E-19		4,11E-20	
361			6,13E-20	
362			4,67E-20	
363			4,81E-20	
364			3,08E-20	
365			4,14E-20	
366			5,99E-20	
367			3,11E-20	
368			3,72E-20	
369			4,19E-20	
370			2,27E-20	
371			1,48E-19	

Annexes

372	1,46E-19
373	1,54E-19
374	1,66E-19
375	1,67E-19
376	1,78E-19
377	1,91E-19
378	2,07E-19
379	2,31E-19
380	2,48E-19

Annexe II

Un Chromatogrammes du bupirimate enregistrés à l'aide de GC/MS après 8 heures de dégradation.

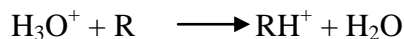


Annexes

Annexes III

Calcul des concentrations pour les mesures par PTR-MS

La réaction de transfert de proton qui a lieu au sein du PTR-MS est la suivante :



Des conditions bien définies dans la chambre de réaction autorisent le calcul du ratio de mélange absolu des gaz (équation E1) sans passer par une étape de calibration spécifique à chaque composé :

$$[\text{R}] = ([\text{R}]/[\text{air}]) \times 10^3 \text{ (ppb)} \quad (\text{E}_1)$$

L'expression de la densité de l'air, [air] en molec.cm⁻³, dans la chambre de réaction est donnée par l'équation E2 :

$$[\text{air}] = (\text{P}_d \cdot \text{N} \cdot \text{T}_{\text{atm}}) / (\text{P}_{\text{atm}} \cdot \text{V}_{\text{air}} \cdot \text{T}_d) [\text{air}] \quad (\text{E}_2)$$

Avec :

P_{atm} : pression atmosphérique (1013 mbar)

P_d : pression dans le « drift tube » (mbar)

V_{air} : volume molaire de l'air à T_{atm} (cm³)

T_d : température dans le « drift tube » (K)

T_{atm} : température ambiante (K)

N : nombre d'Avogadro (6,022.10²³ molec)

L'équation E₃ permet de calculer la densité du composé R suivi, [R] :

$$[\text{R}] = (1/k_i \cdot \text{T}_R) \times ([\text{RH}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (\text{E}_3)$$

Avec :

[RH⁺] : Densité de l'ion RH⁺ suivi

[H₃O⁺] : Densité de l'ion primaire H₃O⁺

k_i : Constante cinétique de réaction (cm³.s⁻¹.molec⁻¹)

T_R : Temps de réaction (s)

Le facteur de transmission des ions doit également être pris en compte puisqu'il varie selon la masse de l'ion analysé :

Annexes

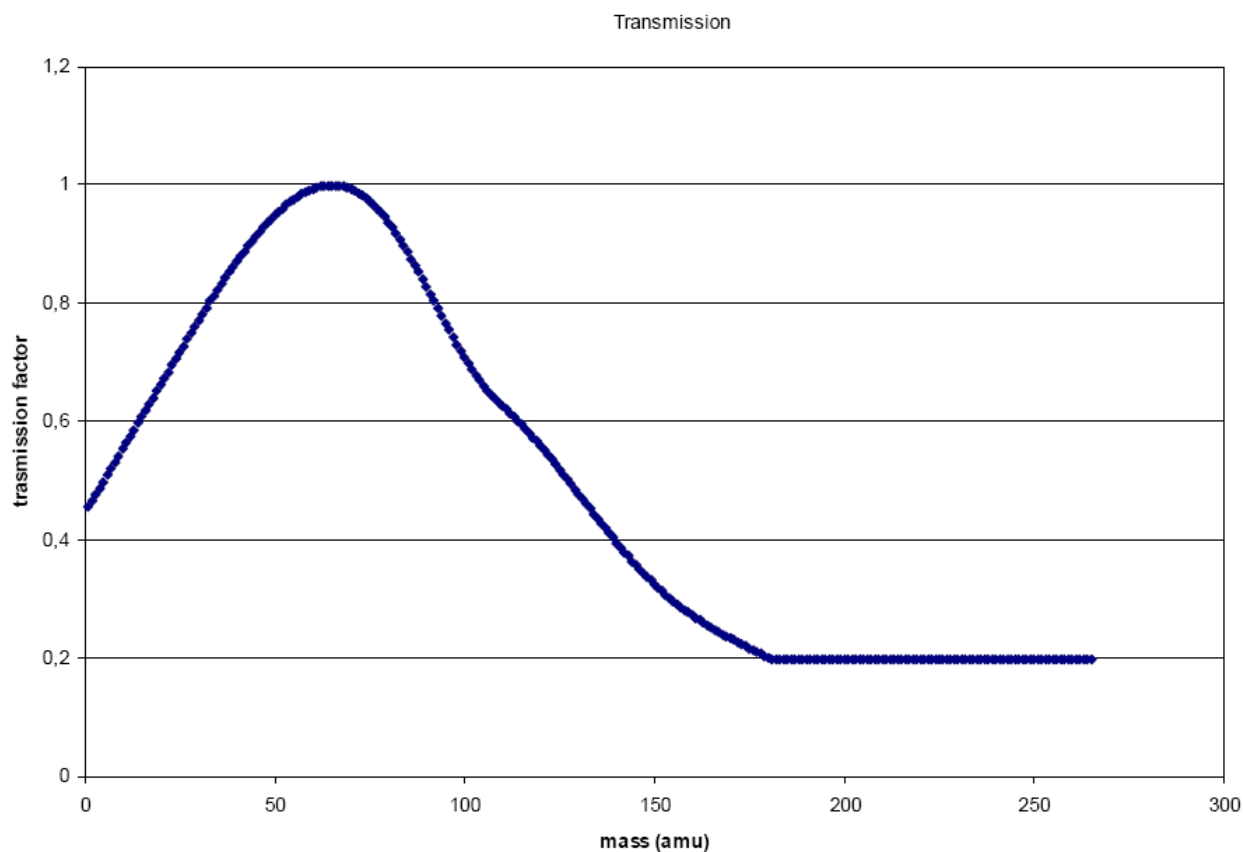


Figure : Facteur de transmission en fonction de la masse [**PTR-MS Ionicon Analytic manual**]

En intégrant ces informations dans l'équation E₃, on obtient l'expression suivante :

$$[R] = (1/k_i \cdot tr) \times ([RH^+]_{cps} \cdot T_{rans H_3O^+}) / ([H_3O^+]_{cps} \cdot T_{rans RH^+})$$

Avec :

$[RH^+]_{cps}$: intensité du signal de l'ion RH^+ analysé (cps = coups par seconde)

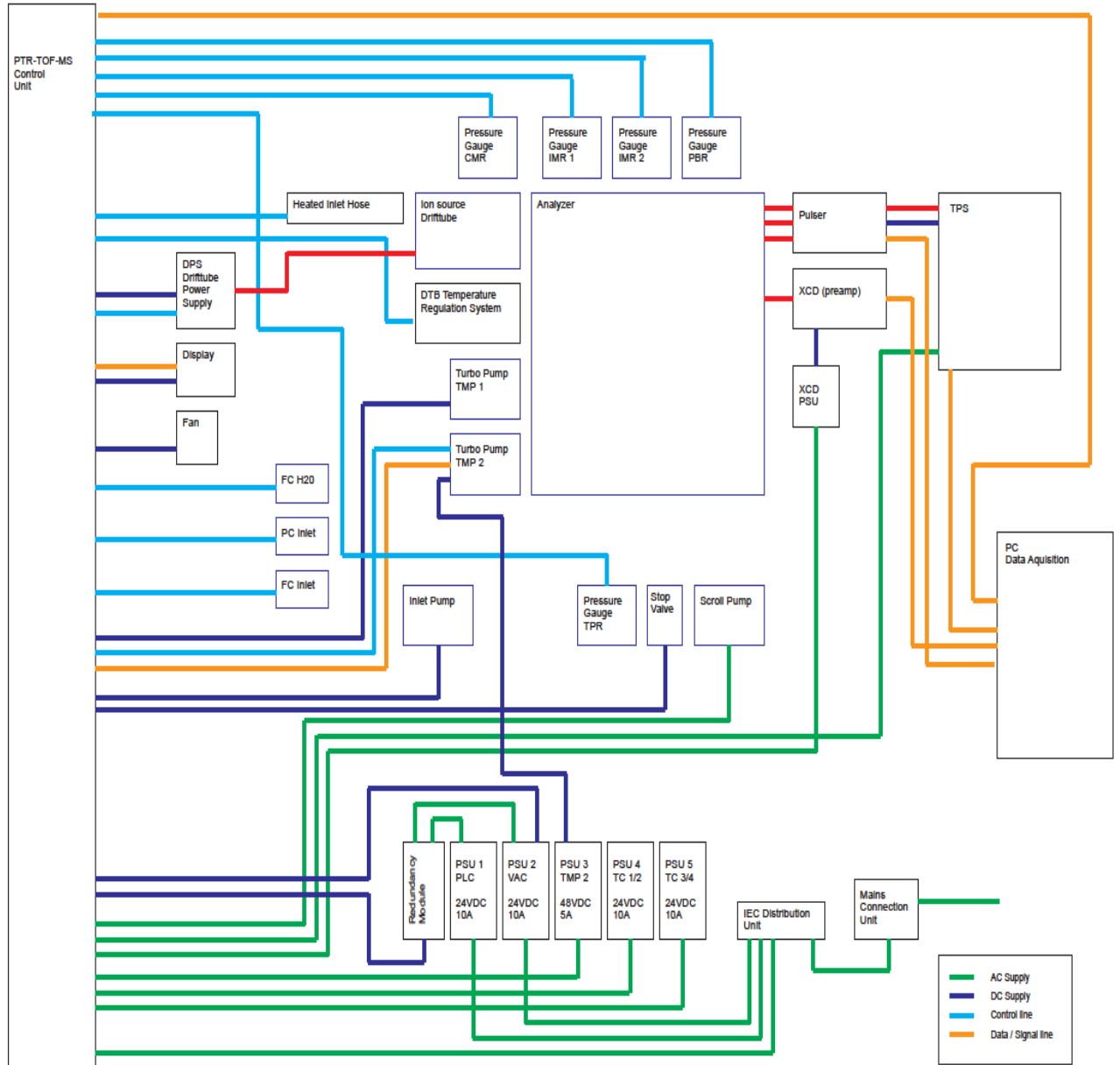
$[H_3O^+]_{cps}$: intensité du signal de l'ion primaire H_3O^+ analysé (cps)

$T_{rans H_3O^+}$: facteur de transmission de l'ion H_3O^+

$T_{rans RH^+}$: facteur de transmission de l'ion RH^+

Annexes IV

Schéma de la PTR-TOF-MS utilisé dans cette étude



Résumé

Cette thèse est centrée sur le bupirimate, utilisé dans la région de Souss Massa comme fongicide dans la culture de tomates et propose l'étude de différents aspects liés à son utilisation comme son élimination par voie électrochimique des effluents aqueux d'origine agricole et son impact environnemental dans l'atmosphère.

L'étude de surveillance des résidus de pesticides sur les fruits de tomates dans cette région du Maroc proposée dans cette thèse montre que sur les 194 échantillons analysés, il y a présence de bupirimate (10%), endosulfan (7%), bifenthrine (4%), L. cyhalothrine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltaméthrine (2%), tetradifon (2%), cyperméthrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) et de composés dont les concentrations sont inférieures à la limite de détection (63%).

Le bupirimate fortement utilisé, est donc susceptible de se retrouver dans les effluents de lavage agricole, d'où l'intérêt de l'étude de sa dégradation électrochimique en phase aqueuse. Nous avons ainsi mis en évidence que la cinétique de dégradation et les rendements de minéralisation de ce pesticide peuvent être significativement augmentés, par variation des différents paramètres expérimentaux (concentration de l'électrolyte, valeur du courant imposé, et température). Nous avons également déterminé au cours de ce travail que la constante cinétique d'oxydation du pesticide est de l'ordre de $109.10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Les analyses de DCO ont démontré que le taux de minéralisation par électrooxydation dépasse 70 %. Les résultats de l'étude de la minéralisation par la CPG montrent que la vitesse de l'électro-dégradation du bupirimate est plus élevée que celle obtenue par la DCO. Le rendement d'élimination est de l'ordre de 86%. Ce résultat est confirmé par l'analyse UV.

La réactivité hétérogène de bupirimate vis-à-vis de l'ozone, en phase hétérogène, est également étudiée. Les résultats obtenus montrent que la valeur de la constante cinétique est de $3.07 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ vis-à-vis de l'ozone. Cette valeur implique une durée de vie atmosphérique de l'ordre de quelques jours.

Les spectres UV et la réactivité homogène vis-à-vis des radicaux OH du 4-méthylpyrimidine, de la pyrimidine, du pyrrole, et de la pyridine (produits gazeux attendus de la dégradation des pesticides), ont été déterminés. Les études cinétiques ont été réalisées dans plusieurs chambres atmosphériques. Les résultats obtenus montrent que pour les composés possédant des hétérocycles à 6 atomes, avec 1 ou 2 atomes d'azote, les constantes de vitesse avec le radical OH sont du même ordre de grandeur. La présence des atomes dans le cycle aromatique a un effet désactivant sur la réactivité de ces composés avec les radicaux OH. Par ailleurs, le composé hétérocyclique aromatique à 5 atomes est hautement plus réactif vis-à-vis les radicaux OH. Les durées de vie atmosphériques de ces composés, déduites de nos mesures cinétiques et spectroscopiques montrent que ces espèces ont tendance à s'éliminer rapidement par les différentes voies photochimiques.

Mots clé : Résidus, Electrooxydation, Bupirimate, pesticide, dégradation atmosphérique, pesticides, cinétique hétérogène, cinétique homogène, ozone, radicaux OH, durée de vie atmosphérique, spectre UV, chambre de simulation atmosphérique.

ABSTRACT

The research study discussed in this thesis concerns the determination of the kinetic rate constants of the electrochemical and heterogeneous degradations of bupirimate. In this study we report the atmospheric fate of four compound heterocyclique by ozone and OH-radicals using the technique of a simulation chamber coupled to a different analytical system.

194 samples tomato samples from an agricultural region of the souss (Agadir, Morocco) were analyzed for bupirimate (10%) endosulfan (7%), bifenthrine (4%), L. cyhalothrine (3%), iprodione (3%), procymidone (3%), deltamethrine (2%), tetradifon (2%), cypermethrine (1%), chlorothalonil (1%), tau-fluvalinate (1%) and the concentration of author compounds is less of limits of detection (63%).

The electrochemical oxidation of bupirimate is examined by bulk electrolyses at boron doped diamond (BDD) electrode. The influence of operating conditions on the reaction trend is investigated and suitable conditions for oxidative demolition of Bupirimate are individuated. The study also presents the results from bupirimate oxidation at BDD and SnO₂ anodes. The COD of bupirimate solution was observed to fall with the first-order kinetics. We also determined during this work that the constant kinetics of pesticide is about $109.10^{-4} \text{ min}^{-1}$. In this study, we highlighted that the kinetics of degradation and the outputs of mineralization of bupirimate could be significantly increased, by variation of the various experimental parameters (concentration of electrolyte, value of the imposed current, and concentration of pesticide). The results of mineralization showed that the speed of degradation of the bupirimate by proceeds electrochemical is higher, one has obtains an output of elimination of 84% by the analyses of chromatography.

UV spectra and the homogeneous reactivity vis-à-vis the OH group of 4-methylpyrimidine, pyrimidine, pyrrole, and pyridine (gaseous products of expected degradation of pesticides), were determined. Kinetic studies were carried out in several atmospheric chambers. The results show that for compounds 6 atoms aromatic ring, with 1 or 2 nitrogen atoms, the rate constants with OH radicals are of the same order of magnitude. The presence of atoms in the aromatic ring has a deactivating effect on the reactivity of these compounds with OH radicals. Moreover, the heterocyclic aromatic having 5 atoms is more highly reactive with OH radicals. The atmospheric lifetimes of these compounds, derived from our spectroscopic and kinetic measurements show that these species tend to be eliminated rapidly by different photochemical ways.

Keywords: Residues, electrooxidation, pesticide, atmospheric degradation, pesticides, heterogeneous kinetics, homogeneous kinetics, ozone, OH radicals, atmospheric lifetimes, UV spectrum, atmospheric simulation chamber, Boron doped diamond electrode; electrochemical oxidation.