

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCES
DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année : 2013-2014 N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT UNIQUE

Spécialité: Chimie Physique Appliquée à l'Energie et à l'Analyse

Présentée par :

PAPE ABDOULAYE DIAW

Titre

**ANALYSE PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTOINDUITE ET
DEGRADATION DES PESTICIDES BENZOYL- ET PHENYLUREES PAR LE
PROCEDE ELECTRO-FENTON D'OXYDATION AVANCEE- APPLICATION A
DES ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES DU SENEGAL.**

Soutenu le 27 Février 2015 devant le jury composé de:

Président:	Alphonse Tine	Professeur	Université C. A. Diop
Rapporteurs:	Atanasse Coly	Professeur	Université C. A. Diop
	Philippe Giamarchi	Professeur	Université de Brest
Examineurs:	Lamine Cissé	Maitre Conférences	Université C. A. Diop
	Nihal Oturan	Docteur-Ingénieur	Université Paris-Est
Directrice:	Mame Diabou Gaye-Seye	Professeur	Université C. A. Diop
Co-Directeurs:	Mehmet Ali Oturan	Professeur	Université Paris-Est
	Jean Jacques Aaron	Professeur Emérite	Université Paris-Est

DEDICACES

Je dédie ce travail

à ma défunte petite sœur

Ndèye Astou Gueye Diaw

à mon défunt neveu

Mbaye Ka

qui nous ont quittés à la fleur de l'âge

Reposer en paix

A mon père Moustapha et ma mère Rokhaya Diop

Longue vie à vous chers parents

A toute ma famille et belle famille

A mes amis d'enfance et de toujours

A ma tendre épouse

Mame Fatoumata Diawara

A ma fille chérie

Aminata

A tous ceux qui de près ou de loin m'ont soutenu et réconforté

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration entre les Laboratoires de Photochimie et d'Analyse (LPA) de l'Université Cheikh Anta Diop sous la direction du Professeur Mame Diabou Gaye-Seye, de Géomatériaux et Environnement (LGE) de l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée sous les directions du Professeur Mehmet Ali Oturan et Professeur Jean Jacques Aaron et de Chimie Electrochimie Moléculaire et Chimie Analytique (CEMCA) sous la direction du Professeur Philippe Giamarchi.

Du fond du cœur, je renouvelle ma gratitude à l'endroit de ma Directrice de thèse le Professeur *Mame Diabou GAYE-SEYE* d'avoir été à mes cotés et suivi avec rigueur comme d'habitude le déroulement de ces travaux. Vous n'avez ménagé aucun effort pour la réussite de cette thèse. Je reconduis à votre endroit toute ma sympathie, ma reconnaissance et ma gratitude. J'avoue que je ne trouve pas les mots pour assez vous remercier.

Je ne saurai assez remercier le Professeur *Mehmet Ali OTURAN* de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant 3 années et où j'ai abattu une bonne partie de cette thèse. Je tiens à vous témoigner ma vive reconnaissance et ma profonde gratitude d'avoir suivi avec enthousiasme l'ensemble de mes travaux. Merci Professeur.

Mes vibrants hommages vont aussi à l'endroit du Professeur des Universités *Jean Jacques AARON* qui est à l'origine de la collaboration avec ces laboratoires qu'il ne cesse de renforcer et d'avoir suivi de prêt et avec intérêt le déroulement de cette thèse. Merci cher Professeur pour votre générosité intellectuelle.

Je tiens à remercier vivement Madame *Nihal OTURAN*, Docteur-Ingénieur, d'avoir superviser avec une grande attention et intérêt ce travail. Merci également pour vos conseils et votre familiarité et votre ouverture. Vous avez été toujours là plus que présente pour nous assister à la réalisation et mise au point des manipulations. Merci pour tout vraiment.

Permettez-moi de remercier le Professeur *Philippe GIAMARCHI* du CEMCA de m'avoir invité dans son laboratoire à Brest où j'ai réalisé une partie de cette thèse sous sa direction et sous la supervision de *Alicia MAROTO* et appui de *M. Ludovic STEPHAN* Ingénieur d'Etudes ITRF. Merci d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, merci de votre convivialité et veuillez accepter toute ma gratitude et ma reconnaissance .

Merci au Professeur *Bernard LE JEUNE*, Directeur du LSOL et du LYOPO de l'Université de Brest, pour son accueil, sa sympathie, d'avoir mis à notre disposition le laser et de s'être donné de la peine pour les réglages.

Mes remerciements vont à l'endroit du Professeur *Alphonse TINE* le Responsable de notre Laboratoire (LPA) de m'avoir ouvert la voie de la recherche en m'acceptant dans son équipe. Vous ne cessez de nous encourager, de nous conseiller et de nous pousser à la consolidation de la performance de notre laboratoire. je renoue envers vous toute ma reconnaissance. Merci!

Grand merci au Professeur *Atanasse COLY* de nous avoir accueilli et initié à la recherche. Merci Professeur pour votre disponibilité, votre aide précieuse et pour l'honneur que vous me faites d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie également *Lamine CISSE*, Maître de Conférences, de nous avoir accordé son temps, de ses conseils et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partir de ce jury.

Nous remercions du fond du cœur le doyen de la faculté des Sciences et Techniques le Professeur *Serigne Amadou NDIAYE* et le *Recteur* de leur amabilité et aide précieux pour le transport des membres du jury français.

Je ne pourrai terminer sans remercier toute l'équipe du laboratoire LPA de votre compagnie toutes ces années et de votre amitié ainsi que tout le personnel du Département de Chimie de l'UCAD de Dakar.

Merci à L'ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR (ED - PCSTUI) de nous avoir accepté en son sein.

Enfin j'adresse mes remerciements les plus particuliers à la coopération française de m'avoir octroyé une bourse de mobilité me permettant de réaliser tout ce travail.

Je tiens également à remercier le personnel de l'ambassade de France au Sénégal en passant par *M. Alexis FOURNIER*, *Mme Audrey de FORVILLE*, *Fabienne DESERT*, *Ndeye NDAW* d'avoir prêté forte attention à toutes mes démarches.

Je remercie également *Madame Sylvie VINCENT* et à travers elle tout le personnel de EGIDE de leur disponibilité à répondre à toutes nos questions et de leur pragmatisme.

Merci au Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC)

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
TABLE DES MATIERES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTES DES ANNEXES.....	xvii
LISTES DES ABREVIATIONS.....	xix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PESTICIDES BENZOYL</u> <u>et PHENYL UREES (BPU s) - MEHODES D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT.....</u>	9
I-1. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT.....	10
I-1.1. Transfert des pesticides dans les eaux.....	10
I-1.2. Transfert des pesticides dans les sols.....	11
I-1.3. Transfert des pesticides dans l'atmosphère.....	11
I-1.4. Dégradation biotique et abiotique.....	11
I-2. GENERALITES SUR LES BENZOYL- ET PHENYLUREES (BPU s) ETUDIES.....	13
I-2.1. Structure et propriétés physico-chimiques.....	13
I-2.1.1. Solubilité dans l'eau.....	13
I-2.1.2. Sorption et désorption dans les sols.....	13
I-2.2. Activité biologique et usage.....	14
I-2.2.1. Les benzoylurées (BUs).....	14
I-2.2.2. Les phénylurées (PUs).....	14
I-2.3. Dégradation et métabolites des BPU s.....	15
I-2.3.1. La photolyse des BPU s.....	16
I-2.3.2. L'hydrolyse des BPU s.....	16

I-2.3.3.	La transformation microbienne	17
I-2.3.4.	L'oxydation des BPU's	18
I-2.4.	Toxicité des BPU's étudiés	18
I-3.	RAPPELS SUR LES PROCESSUS PHOTOPHYSIQUES	19
I-3.1.	Processus de désactivation radiatifs	20
I-3.2.	Processus de désactivation non radiatifs	20
I-3.1.	Caractéristiques de la fluorescence	21
I-3.3.1.	Spectres d'excitation et d'émission	21
I-3.3.2.	Durée de vie de fluorescence	22
I-3.3.3.	Rendement quantique de fluorescence ϕ_f	22
I-3.2.	Facteurs influençant le rendement quantique de fluorescence	22
I-4.	METHODES D'ANALYSE DES BENZOYL-ET PHENYLUREES	23
I-4.1.	Méthodes chromatographiques	24
I-4.1.1.	Analyse par chromatographie liquide (CL)	24
I-4.1.2.	Analyse par chromatographie gazeuse (CG)	26
I-4.2.	Autres méthodes d'analyse des BPU's	27
I-4.3.	Méthodes fluorimétriques	28
I-5.	GENERALITES SUR LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS DANS LES EAUX	29
I-5.1.	Procédés classiques de traitement des pesticides	29
I-5.1.1.	Procédés biologiques	29
I-5.1.2.	Procédés physique / physico-chimiques	30
I-5.2.	Procédés d'oxydation avancée (POA ou AOP en Anglais)	31
I-5.2.1.	Peroxonation (H_2O_2/O_3)	32
I-5.2.2.	Procédé Fenton	32
I-5.2.3.	Procédés photochimiques	35
I-5.2.3.1.	<i>Photolyse de H_2O_2 (système H_2O_2/UV)</i>	35

I-5.2.3.2.	<i>Photolyse de O₃ ou ozonolyse (système O₃/UV)</i>	35
I-5.2.3.3.	<i>La photo-peroxonation (système H₂O₂/O₃/UV)</i>	36
I-5.2.3.4.	<i>Procédé photo-Fenton (ou photocatalyse homogène)</i>	36
I-5.2.3.5.	<i>Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)</i>	37
I-5.2.4.	Procédés électrochimiques	38
I-5.2.4.1.	<i>Oxydation anodique ou électrochimie directe</i>	38
I-5.2.4.2.	<i>Procédé électro-Fenton</i>	39
I-5.2.4.3.	<i>Photo-électro-Fenton (PEF)</i>	40
I-5.2.5.	Sonolyse	41
I-6.	CONCLUSION	41
	Références bibliographiques - Chapitre I.....	43

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE.....60

II-1.	PRODUITS UTILISES	61
II-1.1.	Les pesticides	61
II-1.2.	Structure des pesticides BPUs étudiés	61
II-1.3.	Les solvants.....	62
II-2.	INSTRUMENTATION	64
II-2.1.	Spectres d'absorption.....	64
II-2.2.	Spectres de fluorescence	64
II-2.2.1.	Spectres de fluorescence photo-induite classique (PIF classique).....	64
II-2.2.2.	Système d'irradiation de la méthode PIF classique	64
II-2.2.3.	Spectres de fluorescence photoinduite par laser et mode de détection.....	65
II-2.3.	Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	65
II-2.4.	Analyse par chromatographie ionique (CI).....	66
II-2.5.	Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS).....	66

II-2.6.	Analyse du Carbone Organique Total (COT).....	68
II-3.	PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA).....	69
II-3.1.	Description de la cellule électrochimique.....	69
II-3.2.	Méthode de détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs}).....	70
II-3.3.	Elimination du COT et calcul d'énergie.....	71
II-4.	PROCEDURE DES APPLICATIONS ANALYTIQUES.....	72
II-4.1.	Principe de la méthode d'addition standard (MAS).....	72
II-4.2.	Procédures de fortification directe et d'extraction liquide-liquide.....	73
II-4.3.	Evaluation des effets d'interférence.....	74
	Références bibliographiques - Chapitre II.....	75

CHAPITRE III: ANALYSE DES BPU_s EN MILIEUX ORGANIQUES ET AQUEUX PAR LES METHODES UV-VIS ET FLUORIMETRIQUE PHOTO-INDUITE (PIF) CLASSIQUE..........77

III-1.	INTRODUCTION.....	78
III-2.	ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'ABSORPTION UV-VIS DU DIFLUBENZURON (DFB) ET DU FENURON (FEN).....	78
III-2.1.	Caractéristiques des spectres d'absorption électroniques.....	78
III-2.2.	Performances analytiques de la méthode d'absorption UV-visible.....	79
III-2.3.	Applications analytiques.....	80
III-3.	ETUDE PAR LA FLUORESCENCE PHOTOINDUITE DU DFB ET DU FEN EN MILIEUX AQUEUX ET ORGANIQUES.....	81
III-3.1.	Propriétés spectrales PIF du DFB et du FEN.....	81
III-3.2.	Effet du pourcentage d'eau sur l'intensité PIF du DFB.....	82
III-3.3.	Effet du pH sur l'intensité PIF du DFB et FEN.....	83
III-3.4.	Etude cinétique de la photolyse.....	84
III-3.5.	Performances analytiques de la méthode PIF classique.....	85
III-4.	APPLICATIONS ANALYTIQUES.....	87

III-5.	ETUDES DES INTERFERENCES	91
III-6.	VALIDATION DE LA METHODE PIF CLASSIQUE.....	93
III-7.	IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS PAR CG/SM ET PROPOSITION DE MECANISME DE DEGRADATION	95
III-7.1.	Cas du DFB.....	95
III-7.2.	Cas du FEN	98
III-8.	CONCLUSION	101
	Références bibliographiques - Chapitre III	102

CHAPITRE IV: DETERMINATION DU DIFLUBENZURON ET DU FENURON PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTOINDUITE PAR LASER DIRECT (Méthode DL-PIF).....105

IV-1.	INTRODUCTION	106
IV-2.	DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTRAUX DL-PIF.....	106
IV-2.1.	Cas du fénuron (FEN).....	106
IV-2.2.	Cas du diflubenzuron (DFB).....	107
IV-3.	ETUDE CINETIQUE DE LA PHOTOLYSE	108
IV-4.	OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE PHOTOINDUCTION.....	110
IV-5.	DETERMINATION DES PERFORMANCES ANALYTIQUES DE LA METHODE DL-PIF.....	112
IV-6.	IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS FORMES	113
IV-7.	ETUDE DES INTERFERENCES AVEC D'AUTRES PESTICIDES.....	114
IV-8.	APPLICATION DE LA DL-PIF AUX ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES.....	116
IV-9.	CONCLUSION.....	118
	Références bibliographiques - Chapitre IV	120

CHAPITRE V: ETUDE DE LA DEGRADATION DES HERBICIDES FLUOMETURON (FLM) ET MONOLINURON (MLN) ET DE LEUR MELANGE AVEC D'AUTRES PESTICIDES PHENYLUREES PAR LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCEE.....123

V-1.	INTRODUCTION	124
V-2.	ETUDE DES CINETIQUES DE DEGRADATION DU FLM ET DU MLN. 124	
V-2.1.	Effet du courant appliqué.....	124
V-2.2.	Effet de la concentration du catalyseur (Fe^{2+})	126
V-2.3.	Comparaison des procédés d'oxydation anodique (OA) et d'électro-Fenton (EF)	128
V-2.4.	Détermination de la constante de vitesse absolue de la réaction d'oxydation avec les radicaux hydroxyles.....	129
V-2.5.	Effet de la température sur la cinétique	131
V-3.	ETUDE DE LA MINERALISATION DES HERBICIDES FLM ET MLN....	133
V-3.1.	Suivi de l'abattement du carbone organique total (COT) et du taux de minéralisation.....	133
V-3.2.	Effet de la concentration de Fe^{2+} sur la minéralisation.....	135
V-3.3.	Evolution des acides carboxyliques formés.....	136
V-3.3.1.	Evolution des acides sur anode BDD.....	137
V-3.3.2.	Evolution des acides carboxyliques sur anode Pt	138
V-3.4.	Evolution des ions formés lors de la minéralisation	139
V-3.4.1.	Cas du FLM	139
V-3.4.2.	Cas du MLN.....	140
V-3.4.3.	Effet du courant sur l'évolution des ions nitrites et nitrates	142
V-3.5.	Confirmation de la dénitrification par procédé électro-Fenton.....	143
V-3.6.	Aspect énergétique du traitement par électro-Fenton	145
V-4.	IDENTIFICATION DES SOUS PRODUITS DE DEGRADATION.....	146
V-4.1.	Identification par CLHP.....	146

V-4.2.	Identification par CG-SM et mécanisme de minéralisation.....	147
V-4.2.1.	Identification des sous produits du fluometuron	147
V-4.2.2.	Identification des sous produits du monolinuron	151
V-5.	APPLICATION DE L'ELCTRO-FENTON AU MELANGE DE PHENYLUREES.....	155
V-5.1.	Etude de la cinétique de dégradation	155
V-5.2.	Etude de la minéralisation du mélange	157
V-6.	APPLICATION AUX ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES.....	158
V-6.1.	Analyse des échantillons d'eaux naturelles par CG-SM	158
V-6.2.	Traitement des échantillons d'eaux naturelles non fortifiés	160
V-6.3.	Traitement des échantillons d'eaux naturelles fortifiés.....	161
V-6.4.	Dénitrification des échantillons d'eaux naturelles par électro-fenton	163
V-6.4.1.	Origine des nitrates et nitrites et impact environnemental.....	163
V-6.4.2.	Elimination des nitrates et nitrites dans les échantillons d'eaux naturelles.....	163
V-7.	CONCLUSION.....	165
	Références bibliographiques - Chapitre V	166
	CONCLUSION GENERALE.....	172
	ANNEXES.....	176

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PESTICIDES BENZOYL et PHENYL UREES (BPU s) - MEHODES D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT

Figure I-1: Métabolismes des transferts des pesticides dans les compartiments environnementaux et leur devenir.....	12
Figure I-2: Structure du diflubenzuron (DFB).....	14
Figure I-3. Structure des pesticides phénylurées étudiés. (A) FEN, (B) FLM, (C) MLN.....	15
Figure I-4. Schéma simplifié de production photochimique des radicaux hydroxyles par le procédé photo-Fenton.....	37
Figure I-5. Schéma simplifié de production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton.....	40

CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES

Figure II-1. Structure générale des pesticides phénylurées.....	61
Figure II-2. Spectrofluorimètre KONTRON SFM-25 utilisé en PIF classique.....	64
Figure II-3. Système de fonctionnement du dispositif d'irradiation et de détection par laser.....	65
Figure II-4. Photographies des différents chromatographes utilisés pour les analyses.....	68
Figure II-5. Photographie de l'analyseur du carbone organique total (COT).....	68
Figure II-6. Dispositif de la cellule électrochimique utilisé dans le procédé électro-Fenton..	69
Figure II-7. Exemple de courbes d'étalonnage et d'addition standard.....	73

CHAPITRE III: ANALYSE DES BPU s EN MILIEUX ORGANIQUES ET AQUEUX PAR LES METHODES UV-VIS ET FLUORIMETRIQUE PHOTO-INDUITE (PIF) CLASSIQUE

Figure. III-1. Spectres d'excitation et d'émission du DFB (A) et du FEN (B) à 5.10^{-6} M, aux temps d'irradiations optimales.....	82
Figure III-2. Effet de la variation du pourcentage d'eau sur le signal PIF du DFB (5.10^{-6} M) dans le mélange eau/méthanol au temps optimal d'irradiation ($t_{irr}^{opt} = 30$ min).....	83
Figure. III-3. Effet du pH sur l'intensité PIF: (A) du DFB 5.10^{-6} M dans le mélange eau/méthanol (30/70, v/v) et (B) du FEN 2.10^{-5} M en solution aqueuse.....	84
Figure III-4. Evolution du signal PIF du DFB (A) et FEN (B) (5.10^{-6} M) en fonction du temps d'irradiation.....	85

Figure III-5. Mécanisme proposé pour la formation des photoproduits du DFB ($C = 10^{-5}$ M) irradié pendant 30 min dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v à pH 4.....	97
Figure III-6: Mécanisme proposé de la formation des photoproduits du FEN ($C = 10^{-5}$ M) irradié pendant 10 min en milieu aqueux pH 4.....	100

CHAPITRE IV: DETERMINATION DU DIFLUBENZURON ET DU FENURON PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE PAR LASER DIRECT (méthode DL-PIF)

Figure IV-1. Evolution des matrices d'excitation-d'émission de fluorescence par irradiation laser à 240 nm du Fenuron après 20 min (A) et 40 min (B).....	107
Figure IV-2. Evolution des matrices d'excitation-d'émission de fluorescence par irradiation laser à 240 nm du diflubenzuron à 1min (C) et 7 min (D).....	108
Figure IV-3. Evolution des spectres d'émission et des intensités de fluorescence des photoproduits formés en fonction du temps d'irradiation par laser à 240 nm: (A) FEN ($2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) en milieu aqueux, (B): DFB ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans le mélange eau/méthanol 50/50, v/v..	110
Figure IV-4. Comparaison des spectres d'absorption et d'excitation-émission pour le PIF 1: (A) cas du Fenuron et (B) cas du diflubenzuron.....	111
Figure IV-5. Spectres d'émission de fluorescence de possibles photoproduits fluorescents du FEN testés en milieu aqueux.....	114

CHAPITRE V: ETUDE DE LA DEGRADATION DES HERBICIDES FLUOMETURON (FLM) ET MONOLINURON (MLN) ET DE LEUR MELANGE AVEC D'AUTRES PESTICIDES PHENYLUREES PAR LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCEE

Figure V-1. Effet du courant sur les cinétiques de dégradation du FLM et MLN avec BDD comme anode.....	125
Figure V-2. Effet du courant sur les cinétiques de dégradation du FLM et MLN avec platine comme anode.....	126
Figure V-3. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur les cinétiques de dégradation du FLM et MLN avec BDD comme anode.....	127
Figure V-4. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur les cinétiques de dégradation du FLM et MLN avec platine comme anode.....	128
Figure V-5. Evolution des cinétiques de dégradation du FLM et du MLN au cours de l'oxydation anodique (OA) et de l'électro-Fenton (EF).....	129

Figure V-6. Détermination des constantes de vitesses absolues des réactions d'oxydation du FLM et du MLN par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton avec anode platine.....	131
Figure V-7. Effet de la température sur la cinétique de dégradation du FLM dans les conditions optimales d'électro-Fenton. Encart: Variation de $\ln k_{app} = f(1/T)$ pour la détermination de l'énergie d'activation apparente.....	132
Figure V-8. Evolution du COT des solutions de FLM et MLN en fonction du temps d'hydrolyse et de l'intensité du courant appliqué lors du traitement par électro-Fenton avec anode BDD.....	135
Figure V-9. Evolution des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation du FLM 0.1 mM et du MLN 0.1 mM par le procédé électro-Fenton avec anode BDD.....	138
Figure V-10. Evolution des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation du FLM 0.1 mM et du MLN 0.1 mM par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt.....	139
Figure V-11. Evolution des ions inorganiques formés au cours du traitement par électro-Fenton d'une solution de FLM 0.1 mM sur Pt et sur BDD.....	140
Figure V-12. Evolution des ions inorganiques formés au cours du traitement par électro-Fenton d'une solution de MLN 0.1 mM sur Pt et sur BDD.....	141
Figure V-13. Evolution des ions- NO_3^- (—) et NO_2^- (----) lors de l'électrolyse du FLM et du MLN avec anode BDD.....	143
Figure V-14. Evolution des nitrates et nitrites au cours de l'électro-Fenton en fonction de la densité du courant appliqué.....	144
Figure V-15. Evolution des concentrations du FLM et du MLN et de leurs sous produits de dégradation détectés par CLHP lors de l'électrolyse sur anode Pt.....	147
Figure V-16. Mécanisme proposé pour la minéralisation du fluométuron en solution aqueuse par procédé électro-Fenton.....	150
Figure V-17. Mécanisme simple proposé pour la minéralisation du monolinuron en solution aqueuse par procédé électro-Fenton.....	154
Figure V-18. Chromatogramme du mélange de pesticides phénylurées. C = 0.025 mM pour chaque pesticide.....	155
Figure V-19. Cinétique de dégradation du mélange de pesticides phénylurées par électro-Fenton avec anode de BDD. En insert: Les courbes de cinétique du pseudo-premier ordre..	156
Figure V-20. Evolution du taux de minéralisation du mélange de pesticides phénylurées lors du traitement par électro-Fenton.....	157

Figure V-21. Courbes d'évolution du COT dans les échantillons d'eaux naturelles lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD.....	160
Figure V-22. Courbes comparatives des cinétiques de dégradation du FLM et MLN dans l'eau pure et dans les échantillons d'eaux naturelles avec anode de BDD.....	162
Figure V-23. Evolution des taux de minéralisation dans les échantillons d'eau de fleuve (---) et d'eaux de puits (—) fortifiés respectivement avec du FLM et du MLN lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD.....	163
Figure V-24. Evolutions de la concentration des ions NO_3^- (●) et NO_2^- (○) dans les échantillons d'eaux de fleuve (---) et d'eaux de puits (—) fortifiés respectivement avec du FLM et du MLN lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD.....	164

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PESTICIDES BENZOYL et PHENYL UREES (BPU_s) - MEHODES D'ANALYSE ET DE TRAITEMENT

Tableau I-1. Potentiels standards de quelques oxydants couramment utilisés en milieu aqueux.....	32
---	----

CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES

Tableau II-1: Structures et propriétés physico-chimiques des pesticides BPU _s étudiés.....	62
Tableau II-2. Solvants utilisés dans cette étude.....	63

CHAPITRE III: ANALYSE DES BPU_s EN MILIEUX ORGANIQUES ET AQUEUX PAR LES METHODES UV-VIS ET FLUORIMETRIQUE PHOTO-INDUITE (PIF) CLASSIQUE

Tableau III-1. Propriétés spectrales d'absorption UV-Visible et paramètres d'analyse du DFB et FEN en milieu organique et en milieu aqueux.....	80
Tableau III-2. Propriétés spectrales et paramètres des courbes d'analyse PIF du DFB et FEN dans les solvants organiques et en milieux aqueux.....	87
Tableau III-3a. Application analytique de la méthode PIF à la détermination du DFB et évaluation des taux de récupération obtenus par les procédures d'addition standard et d'extraction directe dans l'eau de robinet et dans les échantillons d'eau naturelle du Sénégal.	89

Tableau III-3b. Application analytique de la méthode PIF à la détermination du FEN et évaluation des taux de récupération obtenus par les procédures d'addition standard et d'extraction directe dans l'eau de robinet et dans les échantillons d'eau naturelle du Sénégal.	90
Tableau III-4. Etude des interférences d'espèces étrangères avec DFB et FEN.....	93
Tableau III-5. Comparaison des performances analytiques des méthodes spectroscopiques d'absorption UV-Visible et fluorescence photo-induite (méthode PIF classique).....	94
Tableau III-6. Détection par CG-SM des photoproduits de dégradation formés au cours de la photolyse du diflubenzuron.....	96
Tableau III-7. Détection par CG-SM des photoproduits de dégradation formés au cours de la photolyse du fénuron.....	99

CHAPITRE IV: DETERMINATION DU DIFLUBENZURON ET DU FENURON PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE PAR LASER DIRECT (méthode DL-PIF)

Tableau IV-1. Valeurs des longueurs d'onde d'absorption UV et les caractéristiques de fluorescence du FEN et DFB dans les différents milieux.....	108
Tableau IV-2. Performances analytiques de la méthode DL-PIF pour la détermination du fénuron et diflubenzuron.....	113
Tableau IV-3. Etude d'interférences des pesticides généralement utilisés au Sénégal avec le fénuron et le diflubenzuron.....	116
Tableau IV-4. Paramètres statistiques des courbes d'addition standard dans les échantillons d'eaux de fleuve et de mer.....	117
Tableau IV-5. Applications analytiques de la méthode DL-PIF pour la détermination du Fénuron et du Diflubenzuron et évaluation des taux de récupération dans des échantillons d'eaux de fleuve et d'eaux de mer fortifiés prélevés au Sénégal par la méthode d'addition standard.....	118

CHAPITRE V: ETUDE DE LA DEGRADATION DES HERBICIDES FLUOMETURON (FLM) ET MONOLINURON (MLN) ET DE LEUR MELANGE AVEC D'AUTRES PESTICIDES PHENYLUREES PAR LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCEE

Tableau V-1. Caractéristiques des cinétiques de dégradation du FLM et du MLN par électro-Fenton avec le BDD en fonction du courant, par comparaison avec l'acide para-hydroxybenzoïque et évolution des concentrations des radicaux $\cdot\text{OH}$	131
Tableau V-2. Valeurs des paramètres thermodynamiques lors du traitement d'une solution de FLM 0.1 mM par électro-Fenton.....	133
Tableau V-3. Evolution des taux de minéralisation d'une solution 0.1 mM de FLM et MLN en fonction de l'intensité du courant appliqué et du temps d'électrolyse lors du traitement par électro-Fenton avec anode BDD.....	134
Tableau V-4. Evolution des taux de minéralisation du FLM avec la concentration du Fe^{2+} lors de l'électro-Fenton avec anode BDD pour l'intensité du courant $I = 500 \text{ mA}$	136
Tableau V-5. Influence de l'intensité du courant appliqué sur l'évolution des taux de réduction des nitrates et nitrites lors de l'électro-Fenton.....	144
Tableau V-6. Energie consommée et efficacité du courant de minéralisation déterminés après 8 h d'électrolyse de 230 mL de solution à pH 3 par électro-oxydation à 500 mA.....	145
Tableau V-7. Détection par CLHP et CG-SM du FLM et des sous produits de dégradation formés au cours de l'électro-Fenton.....	148
Tableau V-8. Détection par CLHP et CG-SM du MLN et des sous produits de dégradation formés au cours de l'électro-Fenton.....	152
Tableau V-9. Constantes de vitesse absolue de la réaction entre les radicaux hydroxyles et quelques pesticides phénylurées par procédé électro-Fenton.....	157
Tableau V-10. Composés organiques et ions détectés dans les échantillons d'eaux naturelles de la Vallée du fleuve Sénégal par CG-SM et par chromatographie ionique.....	159
Tableau V-11. Evolution du taux d'abattement du COT des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal lors du traitement par électro-Fenton et évaluation de l'énergie consommée pour $I = 500 \text{ mA}$ au bout de 8 h d'électrolyse, $V_s = 230 \text{ mL}$	161

ANNEXES

CHAPITRE III: ANALYSE DES BPU_s EN MILIEUX ORGANIQUES ET AQUEUX PAR LES METHODES UV-VIS ET FLUORIMETRIQUE PHOTO-INDUITE (PIF) CLASSIQUE.....177

Annexe III-1. Spectre d'absorption d'une solution 5.10^{-5} M de DFB (A) et FEN (B) et les courbes de calibration dans les divers solvants.....177

Annexe III-2. Courbes d'étalonnage du DFB et FEN en absorption UV-visible.....177

Annexe III-3. Courbes d'étalonnage du DFB et du FEN en PIF-classique.....178

Annexe III-4. Exemples de courbes d'addition standard du DFB et FEN dans l'échantillon d'eau du fleuve.....178

Annexe III-5a. Taux de récupération du DFB par la méthode de l'absorption UV-Visible dans les échantillons d'eaux naturelles.....179

Annexe III-5b. Taux de récupération du FEN par la méthode de l'absorption UV-Visible dans les échantillons d'eaux naturelles.....180

Annexe III-6. Spectres de masse des pics de base du DFB 10^{-5} M avant irradiation UV.....181

Annexe III-7. Spectres de masse des pics de base du FEN 10^{-5} M avant irradiation UV.....181

CHAPITRE IV: DETERMINATION DU DIFLUBENZURON ET DU FENURON PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE PAR LASER DIRECT (méthode DL-PIF).....182

Annexe IV-1. Evolution de la fluorescence en 3D résolu à temps des photoproduits (PIF 1, $\lambda_{em} = 308$; PIF 2, $\lambda_{em} = 342$; PIF 3, $\lambda_{em} = 420$ nm) du fénuron en milieu aqueux lors de l'irradiation laser.....182

Annexe IV-2. Courbe d'étalonnage du DFB et FEN par méthode DL-PIF.....182

CHAPITRE V: ETUDE DE LA DEGRADATION DES HERBICIDES FLUOMETURON (FLM) ET MONOLINURON (MLN) ET DE LEUR MELANGE AVEC D'AUTRES PESTICIDES PHENYLUREES PAR LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION AVANCEE.....183

Annexe V-1: Evolution du COT en fonction de l'intensité du courant appliqué lors du traitement par électro-Fenton avec l'anode platine.....183

Annexe V-2: Effet de l'intensité du courant sur l'évolution des taux de minéralisation du FLM lors de l'oxydation anodique sur anode BDD.....	183
Annexe V-3: Evolution des chromatogrammes du FLM (0.1 mM) et du MLN (0.1 mM) ainsi que des sous produits de dégradation formés au cours du procédé électro-Fenton avec une anode de Pt	184
Annexe V-4: Spectre de masse de la solution standard de FLM 0.1 mM pris avant l'électrolyse.....	185
Annexe V-5: Spectre de masse de la solution standard de MLN 0.1 mM pris avant l'électrolyse.....	185

LISTE DES ABREVIATIONS

BDD	Bore Dopé au Diamant	FEN	Fénuron
BUs	Benzoylurées	FIA	Analyse d'injection par flux
BPU _s	Benzoyl- et Phenyl- Urées	FLM	Fluométuron
CEM	Courant efficace de minéralisation	HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
CG	Chromatographie Gazeuse	IR	Infrarouge
CI	Chromatographie Ionique	k _{abs}	Constantes de vitesse absolue
CL	Chromatographie Liquide	k _{app}	Constantes de vitesse apparente
CL ₅₀	Concentration létale 50	kWh	Kilowatt-heure
COT	Carbone Organique Total	LD	Limite de détection
CTAC	Chlorure de cétyl triméthyl ammonium	LQ	Limite de quantification
DF	Détecteur fluorimétrique	MLN	Monolinuron
DAD	Détection à barrette de diode	PIF	Fluorescence photoinduite
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène	POA	Procédé d'Oxydation Avancée
DCO	Demande Chimique en Oxygène	POPs	Polluants organiques persistants
DFB	Diflubenzuron	UV	Ultra-Violet
DL ₅₀	Dose Létale 50	PU _s	Phénylurées
DSR	Déviation Standard Relative	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
E _c	Energie consommée	SM	Spectroscopie de masse
EPS	Extraction à Phase Solide	SDS	Dodécylsulfate de sodium

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement de la chimie organique de synthèse à la fin de la seconde guerre mondiale, les pesticides appelés aussi produits phytosanitaires (ou phytopharmaceutiques) ^[1], sont très couramment utilisés dans le monde. Ils sont utilisés essentiellement dans la lutte contre les organismes nuisibles (mauvaises herbes, insectes, champignons, virus, etc.) pour augmenter les rendements en agriculture, mais aussi par les pouvoirs publics dans l'entretien des domaines tels que des voies ferrées, des routes, des espaces verts, sans oublier l'utilisation par des particuliers pour entretenir leurs jardins. Sur le plan pharmaceutique, ils permettent de lutter contre certains parasites (poux, gale etc.), et, dans l'agriculture, ils protègent les récoltes des organismes indésirables ^[2] et augmentent les rendements des cultures. Cependant, du fait de leur toxicité, leur utilisation excessive conduit à des effets néfastes sur la santé et des risques majeurs pour l'environnement ^[3-5].

Plusieurs études ont porté sur le devenir des pesticides et sur les risques de contamination de l'environnement. C'est ainsi que des traces de pesticides ont été détectées dans les différents compartiments environnementaux (eau, air, sol...) mais également dans les denrées alimentaires ^[6-8]. Aujourd'hui, de nombreuses études écotoxicologiques ^[9-12] ont confirmé que les pesticides contribuent à la survenue de diverses pathologies telles que les cancers, les troubles neurologiques, respiratoires et des problèmes de reproduction. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 1 à 5 millions de cas d'intoxications par les pesticides sont recensés chaque année dans le monde, dont plusieurs milliers de cas mortels ^[13].

Au Sénégal, l'agriculture qui mobilise près de 80% de la population active occupe une place prépondérante dans son économie. D'énormes quantités de pesticides (environ 500 000 litres de pesticides sous forme liquide et 1500 tonnes de pesticides sous forme solide) ^[14] sont utilisées chaque année dans le traitement des cultures d'arachide, de mil, de coton, de riz, de sucre etc. La vallée du fleuve Sénégal (domaine rizicole) et la zone des Niayes (domaine maraîcher) sont les régions les plus exposées aux pesticides et aux produits chimiques en général ^[15, 16], et plusieurs familles de pesticides dont les benzoyl-phénylurées (BPUs) y sont employées. Ainsi, le manque de moyens financiers face à la cherté du matériel de pulvérisation ou de saupoudrage, les modes archaïques d'utilisation de ces pesticides, et le manque de maîtrise du matériel lors des manipulations constituent les principaux facteurs de risques pour la santé des populations et pour l'environnement ^[15, 17]. C'est ainsi que les Directions Régionales du Développement Rural (DRDR) ont mené des campagnes de sensibilisation sur l'usage, l'entreposage et la toxicité des matières actives, et ont invité les pouvoirs publics à mettre en place des réglementations strictes afin de garantir l'efficacité des

produits phytosanitaires et d'amoinrir les risques de contamination ^[18]. La FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture) qui a établi un code de conduite international pour la distribution et l'utilisation des pesticides préconise un usage responsable et bien contrôlé des pesticides ^[19]. C'est dans ce contexte que l'Union Européenne a fixé, dans le cadre du contrôle des niveaux de contamination et de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, des limites maximales de résidus à $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ pour un pesticide et à $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ pour la somme totale des pesticides analysés ^[20].

Face à ces risques plusieurs méthodes d'analyse ont été mises au point pour la détermination de résidus de pesticides dans différentes matrices environnementales. Les méthodes chromatographiques (chromatographie liquide et chromatographie gazeuse) sont les plus souvent appliquées et sont généralement couplées soit à des techniques de dérivation utilisant des réactifs, tels que l'anhydride heptafluorobutyrique (AHFB), l'hydroxyde de triméthylanilinium (HTMA), l'hydroxyde de triméthylsulfonium (HTMS) et l'iodure de méthyle, soit à différents systèmes de détection (absorption UV, UV-DAD, spectre de masse, fluorescence), pour améliorer leur sensibilité et réduire les temps d'analyse ^[21-23]. Cependant, ces méthodes chromatographiques sont généralement coûteuses, complexes, longues à mettre en œuvre et nécessitent des appareillages sophistiqués. Il s'avère donc intéressant de développer une méthode d'analyse simple, rapide et fiable des BPU. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la méthode de fluorescence photoinduite (méthode PIF) pour la détection des traces de deux pesticides BPU, à savoir le fénuron (FEN) et le diflubenzuron (DFB) dans des échantillons d'eaux naturelles. La méthode PIF a déjà été utilisée pour la détermination de divers composés aromatiques, y compris les BPU, pour lesquels des limites de détection très basses, de l'ordre du ng mL^{-1} ont été trouvées dans des matrices environnementales ^[24-29]. Cette méthode consiste à transformer par irradiation UV les pesticides BPU, qui sont naturellement non fluorescents, en photoproduit(s) très fluorescent(s). Pour cela nous avons utilisé, d'une part, une source d'irradiation UV (méthode PIF classique) et, d'autre part, une source d'irradiation laser (méthode DL-PIF). En effet, la particularité de cette dernière méthode est qu'elle est très sélective et conduit à un gain de temps considérable, car la puissance du laser permet d'obtenir des temps d'irradiation très courts ^[30-33].

Comme nous l'avons déjà signalé, l'utilisation massive des pesticides au Sénégal, constitue un risque de pollution des eaux naturelles, ce qui peut produire un grand impact sur l'environnement et la santé des populations. Pour répondre à ces contraintes, la mise au point de méthodes de décontamination très efficaces de ces eaux s'impose. Les méthodes classiques

(procédés biologiques et physico-chimiques) ont longtemps joué un très grand rôle dans le recyclage des eaux ^[34] et dans le traitement de déchets industriels ^[35, 36]. Cependant, elles sont généralement inefficaces dans le cas de la présence des polluants réfractaires tels que les POPs à ces techniques. De nos jours, de nouveaux procédés plus simples et diversifiés, appelés procédés d'oxydation avancée (POA), se sont montrés très efficaces pour la décontamination des sols, des eaux usées et des effluents industriels ^[37- 40]. Les POA sont basés sur la formation *in situ* de radicaux hydroxyles, qui ont un pouvoir oxydant beaucoup plus élevé que celui des oxydants classiques (Cl_2 , ClO_2 , O_3). Ces radicaux ont la capacité de décomposer partiellement ou totalement les composés organiques les plus persistants en composés minéraux comme CO_2 et H_2O . Nous nous proposons dans ce travail, d'appliquer un POA électrochimique, à savoir le procédé électro-Fenton, pour décontaminer des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal. Dans le procédé électro-Fenton, les radicaux hydroxyles sont générés électrochimiquement *via* un réactif appelé réactif de Fenton, constitué par un mélange de $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Ce travail comporte ainsi cinq chapitres :

Le chapitre I qui comprend des généralités sur les BPU, le devenir des pesticides dans l'environnement et l'ensemble des travaux de la littérature sur les différentes méthodes d'analyse des BPU ainsi que sur les différents procédés de traitement des eaux polluées.

Le chapitre II dans lequel nous décrivons les méthodes expérimentales ainsi que les produits, les matériels et l'ensemble des appareils d'analyse utilisés.

Le chapitre III est consacré au développement de la méthode PIF classique pour la détermination du DFB et du FEN, à l'optimisation des conditions analytiques (milieu, pH, temps optimal d'irradiation) et à l'évaluation des performances analytiques de la méthode. Une application analytique de la méthode dans différents échantillons d'eaux naturelles du Sénégal ainsi qu'une étude d'interférences ont été effectuées.

Le chapitre IV concerne le développement, l'optimisation de la méthode DL-PIF et ses applications analytiques, incluant une comparaison des performances de cette méthode avec celles de la méthode PIF classique.

Enfin, le chapitre V porte sur l'application du POA électro-Fenton à l'étude de la dégradation de deux pesticides phénylurées, à savoir le fluométuron (FLM) et le monolinuron (MLN). Nous avons montré l'efficacité des POA électrochimiques à la minéralisation du

FLM et du MLN et nous avons appliqué le procédé électro-Fenton à la décontamination d'échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la Vallée du fleuve Sénégal.

Références bibliographiques

- [1] Chubilleau C., Pubert M., Comte J., Giraud J. Pesticides et santé. Etude écologique du lien entre territoires et mortalité en Poitou-Charentes. Rapport 136 (2011) 197 pages.
- [2] Viala A., Botta A. Chapitre 71. Les pesticides. In Toxicologie. Lavoisier. Tec & Doc. EMI. 2^{ème} édition. 2005 (4). 1094 p.
- [3] Rousseau J. M., Rüttimann M., Brinquin L. Intoxications aiguës par neurotoxiques organophosphorés: insecticides et armes chimiques. Ann. Fr. Anesth. Réanim., 19 (2000) 588-98.
- [4] Gauthier E., Fortier I., Courchesne F., Pepin P., Mortimer J., Gauvreau D. Environmental Pesticide Exposure as a Risk Factor for Alzheimer's Disease: A Case-Control Study. Environmental Research Section A, 86 (2001) 37-45.
- [5] Rumeau A. Evaluation des risques sanitaires des pesticides détectés lors de la campagne de mesure d'Atmo Auvergne, 2005.
- [6] Marlière F. Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Loi sur l'Air – Convention 18/99, INERIS, 2000.
- [7] Tubiana M. Santé et Environnement. C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences 323 (2000) 651–664.
- [8] Lozowicka B., Kaczynski P., Paritova A. E., Kuzembekova G. B., Abzhalieva A. B., Sarsembayeva N. B., Alihan K. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. Food and Chemical Toxicology 64 (2014) 238–248.
- [9] Weselak M., Arbuckle T. E., Wigle D. T., Krewski D. In utero pesticide exposure and childhood morbidity. Environmental Research 103 (2007) 79–86.
- [10] Thiam A., Sagna M. B. Monitoring des pesticides au niveau des communautés a la base. Pesticide Action Network Africa, Dakar, Décembre 2009.
- [11] Rhalem N., Khattabi A., Achour S., Soulaymani A., Bencheikh R. S. Facteurs prédictifs de gravité de l'intoxication aux pesticides. Expérience du Centre Antipoison du Maroc. Annales de Toxicologie Analytique, 21 (2009) 79-84.
- [12] Ding G., Bao Y. Revisiting pesticide exposure and children's health: Focus on China. Science of the Total Environment, 472 (2014) 289–295.
- [13] WHO/FAO/UNEP. Children are facing high risks from pesticide poisoning. Geneva, 24 September 2004. <http://www.who.int>.
- [14] PAN Africa. Rapport narratif de l'atelier d'évaluation a mi-parcours du projet. Pesticides et Pauvreté, 2006.
- [15] Cissé I., Fall S. T., Badiane M., Diop Y. Mb., Diouf A. Horticulture et usage des pesticides dans la zone des Niayes au Sénégal, Mars 2006.
- [16] Thiam A. & Sarr A (Ed.). Les pesticides au Sénégal, 2^{ème} édition. Pesticide Action Network (PAN) Africa, 2003.
- [17] Doucouré D. Plan de gestion des pestes et des pesticides. Programme de Productivité Agricole en Afrique de L'Ouest. CORAF, 2007.
- [18] ARVALIS. Institut du végétal, AREAS, INRA de Dijon, AgroParisTech – INRA de Paris- Grignon, Juillet 2007.
- [19] Boland J., Koomen I., Jeude J. V. L., Oudejans J. Les pesticides: composition, utilisation et risques. Fondation Agromisa, Wageningen, 2004.

- [20] Balloy G., Herault S., Israel R., Robin A., Saout C., Tracol R. Les pesticides dans l'eau potable. Eau et Santé, Rapport 2001-2003.
- [21] De Kok A., Roorda I. M., Frei R. W., Brinkmann U. A. Th. Gas chromatographic analysis of phenylurea herbicides following catalytic hydrolysis on silica gel. *Chromatographia*, 14 (1981) 579.
- [22] Scott S. Determination of derivatized urea herbicides in water by solid-phase extraction, methylation and gas chromatography with a nitrogen–phosphorus detector. *Analyst*, 118 (1993) 1117-1122.
- [23] Karg F. P. M. Determination of phenylurea pesticides in water by derivatization with heptafluorobutyric anhydride and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 634 (1993) 87–100.
- [24] Coly A. and Aaron J. J. Photochemical-Spectrofluorimetric Method for the Determination of Several Aromatic Insecticides. *Analyst*, 119 (1994) 1205-1209.
- [25] Gil-Garcia M. D., Galera M. M., Lopez T. L., Vidal J. L. M., Mahedero M. C., Salinas F. Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of benzoylurea insecticides: applications in river water samples and in technical formulations. *Talanta*, 53 (2001) 915-925.
- [26] Maafi M., Bouamri K. T., Bautista A., Aaron J. J., Mahedero M. C., Pena A. M. and Salinas F. Analysis of phenylurea herbicides by photochemically-induced fluorescence spectrometry. *Biomedical Chromatography*, 13 (1999) 189–190.
- [27] Coly A., Aaron J. J. Fluorimetric analysis of pesticides: Methods, recent developments and applications. *Talanta*, 46 (1998) 815–843.
- [28] Mahedero M. C., De la Peña A. Muñoz, Bautista A. and Aaron J-J. An Investigation of Inclusion Complexes of Cyclodextrins with Phenylurea Herbicides by Photochemically-Induced Fluorescence. *Analytical Applications. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 42 (2002) 61–70.
- [29] Bautista A, Aaron J-J, Mahedero M. C and de la Peña A. M. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analisis*, 27 (1999) 857-863.
- [30] Le Bihan A, Lijour Y, Giamarchi P, Deschamps L. B, Stephan L. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part II: Direct determination of lead content in seawater by electrothermal atomization–laser-excited atomic fluorescence (ETA–LEAF). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 815–819.
- [31] Giamarchi P, L Burel, Stephan L, Lijour Y, Le Bihan A. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part I. Optimisation of the analytical system by use of experimental design methodology. Application to the direct quantification of traces of benzo[a]pyrene. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374 (2002) 490–497.
- [32] Maroto A, Kissingou P, Diascorn A, Benmansour B, Deschamps L, Stephan L, Cabon J. Y, Giamarchi P. Direct laser photo-induced fluorescence determination of bisphenol A. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 401 (2011) 3011–3017.
- [33] Mbaye O. M. A., Maroto A., Gaye-Seye M. D., Stephan L., Deschamps L., Aaron J. J., Giamarchi P. A new direct laser photo-induced fluorescence method coupled on-line with liquid chromatographic separation for the simultaneous determination of anilides pesticides. *Talanta*, 132 (2015) 909–914.
- [34] Jefferson B., Laine A., Parsons S., Stephenson T., Judd S. Technologies for domestic wastewater recycling. *Urban Water*, 1 (1999) 285-292.

- [35] Plumb J. J., Bell J., And Stuckey D. C. Microbial Populations Associated with Treatment of an Industrial Dye Effluent in an Anaerobic Baffled Reactor. *Applied And Environmental Microbiology*, 67 (2001) 3226–3235.
- [36] Sevimli M. F., Sarikaye H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 77 (2002) 842-850.
- [37] Oturan M. A., Oturan N. et Aaron J. J. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 277-278 (2004a) 57-64.
- [38] Šíma J., Hasal P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in aTiO₂/UV System. *Chemical Engineering Transactions*, 32 (2013) 79-84.
- [39] Oturan M. A. & Aaron J. J (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, DOI: [10.1080/10643389.2013.829765](https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765).
- [40] Rodrigo M. A., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. *Chemical Review*, 114 (2014) 8720–8745.

CHAPITRE I

*SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
PESTICIDES BENZOYL et PHENYL
UREES (BPUs) -MEHODES D'ANALYSE
ET DE TRAITEMENT*

I-1. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les pesticides sont des produits chimiques ou préparations contenant une ou plusieurs substances actives destinés à protéger les cultures en repoussant ou en éliminant les espèces parasites nuisibles, tels que les insectes, les champignons, les rongeurs, les plantes indésirables etc. Ils sont également utilisés pour l'entretien des voiries, des places publiques et pour la lutte contre les maladies à transmission vectorielle ^[1]. Cependant, la plupart des pesticides utilisés n'atteint pas forcément leurs cibles. Des résidus de pesticides ont été détectés dans les différents compartiments environnementaux (sols, eaux, air...) ainsi que dans les fruits et légumes (Fig. I-1) ^[2-8]. Ils contaminent l'écosystème en s'incorporant à la biomasse, passent du sol aux végétaux puis s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Ces résidus de pesticides finissent dans l'organisme humain et créent d'énormes problèmes sanitaires. Des études scientifiques et épidémiologiques attribuent certaines pathologies, telles que les troubles neurodégénératifs, les cancers et troubles de la reproduction, à l'ingestion de pesticides ^[4, 9, 10].

I-1.1. Transfert des pesticides dans les eaux

La contamination des eaux de surface par les pesticides est due aux ruissellements, aux drainages, aux pulvérisations, à l'épandage et à l'érosion des terres agricoles. La contamination par ruissellement dépend de la pluviométrie mais également de la structure de la surface du sol ^[11]. Par exemple, dans le cas des sols limoneux, on note une diminution de la porosité sous l'effet de la pluie diminuant ainsi la capacité d'infiltration et, par conséquent, le transport par ruissellement devient de plus en plus important ^[12]. Par contre, pour les eaux souterraines, la contamination se fait suite aux ruissellements qui lessivent les surfaces traitées puis s'infiltrent dans le sol à travers ses pores et ses fractures ^[5, 13]. Cette contamination dépend du niveau de la nappe, de la constitution du système aquifère, mais également de certaines propriétés des pesticides telles que la mobilité, la solubilité aqueuse et la persistance dans le sol ^[14, 15]. Ainsi, une étude réalisée en France sur le contrôle de la qualité des eaux, entre 1992 et 1996, sur 43 rivières, a révélé la présence de pesticides en teneurs supérieures à $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ dans 54% des analyses. Les pesticides les plus fréquemment détectés étaient des herbicides dont l'atrazine, l'isoproturon et leurs métabolites. Les eaux des nappes phréatiques étaient moins contaminées avec des teneurs comprises entre $0,1$ et $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ^[12].

I-1.2. Transfert des pesticides dans les sols

Les phénomènes de transport (sorption (absorption, adsorption), désorption et dispersion) sont les principaux responsables de contamination des sols. Les pesticides s'adsorbent facilement sur des sols riches en argiles ou en matières organiques. L'adsorption, facilite la fixation, par les micro-organismes du sol des pesticides, lesquels, par conséquent atteignent faiblement les plantes. Leur accumulation dans les sols est suivie de leur transfert par infiltration dans la nappe phréatique [13, 16, 17]. La contamination du sol dépend du pH, de la nature du sol (teneur en matières organiques, texture, perméabilité...), de son état physique, de la température, mais aussi de la quantité de pesticides utilisés. Le niveau de contamination du sol dépend de la distribution verticale et de la dispersion des pesticides, ainsi que de l'activité microbiologique [5, 18]. Bodin et al [8] ont détecté au niveau des mangroves du Sénégal, une forte bioaccumulation dans les sédiments de polluants organiques persistants (POPs) tels que les organochlorés dans l'estuaire du Sine-Saloum et sur la petite côte à Fadiouth.

I-1.3. Transfert des pesticides dans l'atmosphère

Les résidus de pesticides présents à la surface des sols et dans les eaux de ruissellement peuvent aussi atteindre l'atmosphère par volatilisation ou par érosion éolienne (Fig. I-1). L'épandage reste cependant la plus grande source de pollution atmosphérique. La contamination de l'atmosphère dépend non seulement des conditions météorologiques, mais aussi de certains facteurs physiques tels que la constante de Henry, la pression de vapeur et le temps de demi-vie du pesticide en question dans l'air [19]. Ce type de pollution sévit le plus dans les pays développés où l'agriculture se fait à grande échelle et dans laquelle l'épandage est effectué par avion. Les pesticides ainsi se trouvant dans l'air sont ensuite transportés par les courants aériens loin des lieux d'application. Ainsi, l'étude de Mbaye et al [20] a révélé la présence de traces de pesticides dans l'atmosphère parisienne.

I-1.4. Dégradation biotique et abiotique

Les pesticides peuvent subir différentes transformations chimiques et/ou photochimiques sous l'action de facteurs biotiques ou abiotiques dans les milieux naturels.

- *La dégradation abiotique* dépend de la stabilité des pesticides dans les eaux. Elle est due à des réactions chimiques telles que l'oxydo-réduction, l'hydrolyse, l'oxydation, ou des réactions photochimiques, comme l'irradiation directe par les rayons UV du soleil [21], laquelle peut provoquer une pollution à grande échelle [22-25].

- La *dégradation biotique* est une décomposition par les micro-organismes (champignons, bactéries, etc.) et les enzymes. Cette dégradation dépend de la fixation du pesticide à la biomasse et des conditions anaérobiques et/ou aérobiques selon le type de micro-organismes [26-28].

La cinétique de dégradation d'un pesticide permet d'estimer sa rémanence en vue de prévoir les risques de pollution. En général, les pesticides qui se dégradent le plus rapidement sont ceux qui présentent le moins de risques pour l'environnement, sous réserve que les produits de dégradation ne soient pas toxiques. La dégradation peut prendre de quelques heures à plusieurs années selon les conditions environnementales, météorologiques et les caractéristiques physico-chimiques du pesticide (Fig. I-1) [29]. Par exemple, une étude de Schrack et al [30] indique la rémanence dans les eaux de quelques pesticides après traitement: l'atrazine (7 ans), l'isoproturon (3 ans), le buturon (12 ans) et les organochlorés (30 ans). La biodisponibilité, l'activité microbiologique et la nature du sol sont des facteurs déterminants sur l'activité des pesticides et leur devenir [16, 31].

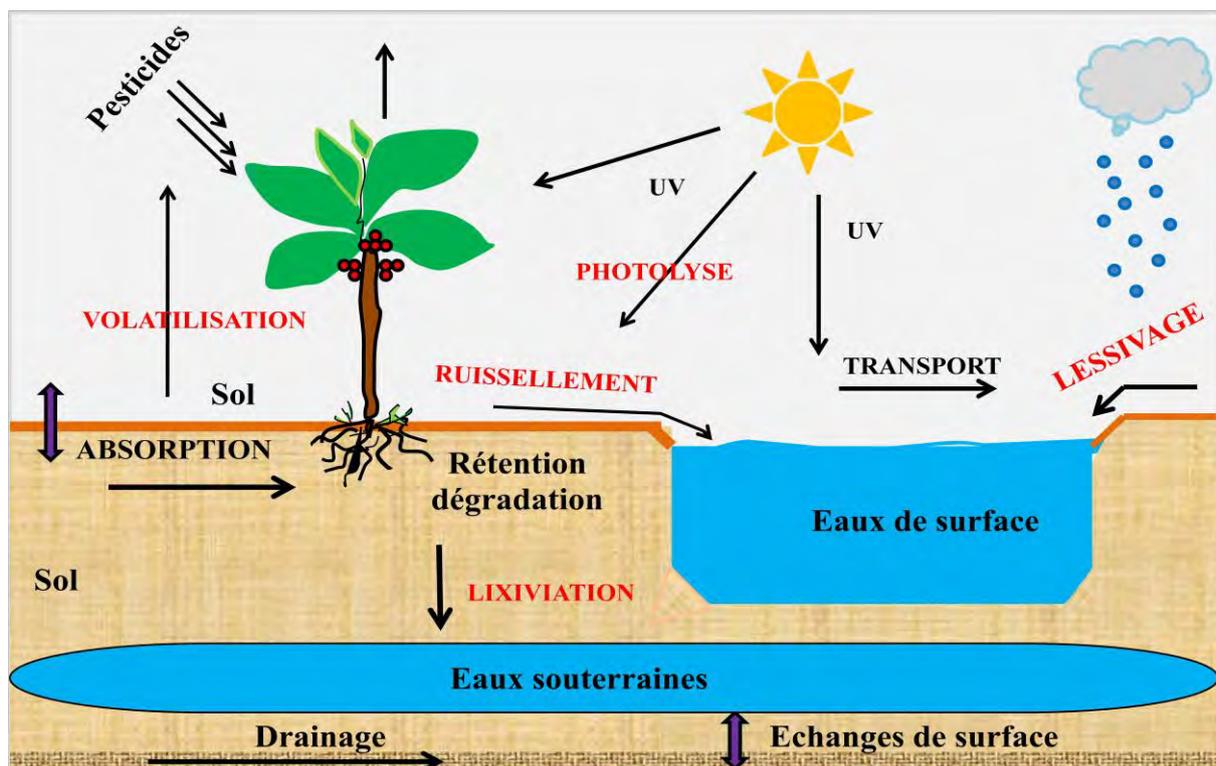


Figure I-1: Mécanismes des transferts des pesticides dans les compartiments environnementaux et leur devenir [7].

I-2. GENERALITES SUR LES BENZOYL- ET PHENYLUREES (BPU) ETUDIES

I-2.1. Structure et propriétés physico-chimiques

Les benzoylurées (BUs) (diflubenzuron, téflubenzuron, triflumuron, hexflumuron, lufénuron etc.) et les phénylurées (PUs) (féuron, linuron, monolinuron, fluométuron, monuron etc.) sont une classe très importante de pesticides largement utilisés dans l'agriculture. Ces pesticides diffèrent par la nature et la position des substituants qui influent fortement sur leurs propriétés physico-chimiques ainsi que sur leur activité biologique.

I-2.1.1. Solubilité dans l'eau

Les PUs sont plus solubles dans l'eau que les BUs qui présentent un groupement benzoyle. La solubilité (s) baisse lorsque le nombre de substituants halogènes du cycle aromatique augmente. Par exemple, le féuron ($s = 3850 \text{ mg L}^{-1}$) qui ne comporte aucun halogène est plus soluble dans l'eau que le monuron (1 substituant chlore, $s = 230 \text{ mg L}^{-1}$) lequel est plus soluble que le diuron (2 substituants chlore, $s = 42 \text{ mg L}^{-1}$). Marsella et al ^[32] ont montré dans le cas des BUs, à partir des coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}), que le diflubenzuron, est moins soluble que l'hexaflumuron, le flufénoxuron, le chlorfluazuron et le téflubenzuron. Comme pour les PUs, l'hydrophobicité dépend de la taille et du nombre d'atomes d'halogène de la molécule.

I-2.1.2. Sorption et désorption dans les sols

L'adsorption dépend des caractéristiques du sol (matière organique, argiles, pH) et des propriétés physico-chimiques des substances actives (solubilité, coefficient de partage). Baskaran et al ^[33] ont étudié la sorption et la désorption sur différents sols de culture du coton pour quatre herbicides dont le diuron et le fluométuron en mesurant le coefficient de partage (K_{OC}) entre le carbone organique et l'eau. Les valeurs de K_{OC} pour le diuron (entre 457 et 498 L kg^{-1}) sont plus élevées que celles du fluométuron (entre 67 et 90 L kg^{-1}), indiquant une plus grande adsorption du diuron aux sols. Une forte adsorption facilite chez les composés peu solubles leur fixation sur les sols et diminue ainsi les risques de contamination des eaux souterraines ^[34]. En général, les PUs se caractérisent par une très forte désorption qui fait d'eux des polluants potentiels des eaux souterraines ^[17, 35-37]. Par contre, Hsiao et al ^[18] ont montré que les BUs adhéraient mieux aux matières organiques du sol et étaient donc très exposés aux micro-organismes. Par conséquent, leur application sur les sols détruit la microflore plus qu'elle ne contamine les eaux souterraines.

I-2.2. Activité biologique et usage

Les BPU sont des insecticides ou des herbicides très couramment utilisés pour tuer ou repousser les insectes ravageurs des récoltes et lutter contre les vecteurs de maladies.

I-2.2.1. Les benzoylurées (BUs)

Les benzoylurées (diflubenzuron, téflubenzuron, triflumuron, hexflumuron, lufenuron etc.) sont généralement des insecticides, des larvicides, des ovicides ou des acaricides. Il s'agit d'inhibiteurs de l'ecdysone (hormone importante pour la mue des insectes et des crustacés), très utilisés dans les programmes de lutte intégrée phytosanitaire [38-40].

Le diflubenzuron (DFB) est un régulateur non systémique de croissance qui agit soit en inhibant la formation de la chitine au niveau des cuticules des insectes, soit en bloquant le processus de mue des insectes ou encore en agissant sur l'éclosion des œufs [34]. C'est la première matière active commercialisée (1972) de la famille des insecticides BPU, largement employée en agriculture pour lutter contre les ravageurs et surtout contre les invasions d'acridiens. Ce pesticide est également recommandé par l'OMS pour lutter contre les insectes vecteurs de maladies telles que le paludisme et les agents pathogènes responsables des maladies diarrhéiques [41].

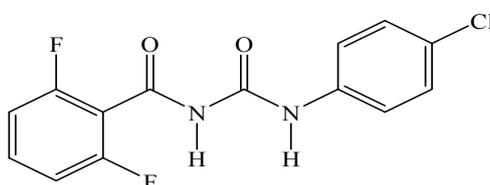


Figure I-2. Structure du diflubenzuron (DFB)

I-2.2.2. Les phénylurées (PUs)

Les phénylurées (fénuuron, fluométuron, monolinuron, diuron, linuron ...) sont des herbicides très utilisés dans l'agriculture pour le contrôle pré- et post-émergence des mauvaises herbes dans de nombreuses cultures comme les agrumes, haricots, coton, maïs, blé, fruits, etc.

Le fénuuron (FEN) est un herbicide systémique non-sélectif utilisé pour le contrôle des mauvaises herbes à racines profondes et les graminées annuelles dans les cultures [34]. Il est très soluble dans l'eau (3850 mg L⁻¹) et a une forte mobilité d'où sa faible adsorption; ce qui diminue son efficacité. Cependant, il peut être associé à des organo-argiles qui lui permettent

d'acquérir une bonne adhésion dans la matrice et de réduire les pertes d'herbicide de 78 à 53%, tout en conservant son efficacité biologique [42].

Le fluométuron (FLM) est un herbicide sélectif qui inhibe la photosynthèse et la biosynthèse chez les caroténoïdes. Il est utilisé pour le contrôle pré- et post-levée des mauvaises herbes annuelles à larges feuilles dans les cultures de coton, de canne à sucre, d'ananas et de café [43]. Il se présente sous différentes formulations: suspension concentrée, poudre mouillable, émulsions concentrées, granulés dispersables, etc. [44-46].

Le monolinuron (MLN) est comme le fluométuron un herbicide systémique qui inhibe la photosynthèse. Il est absorbé par les racines des plantes et transporté vers les feuilles où il inhibe la photosynthèse. Il est utilisé pour un contrôle de prélevée des mauvaises herbes dans les plantations de patates [47]. Il est faiblement adsorbé par les sols et peu volatile en solution aqueuse à cause de sa solubilité relativement importante et sa faible pression de vapeur (0,02 Pa à 22 °C) [48]. Le MLN est modérément bioaccumulable. Une étude comparative avec le linuron montre qu'il est mobile et contaminerait donc très facilement les eaux souterraines [49].

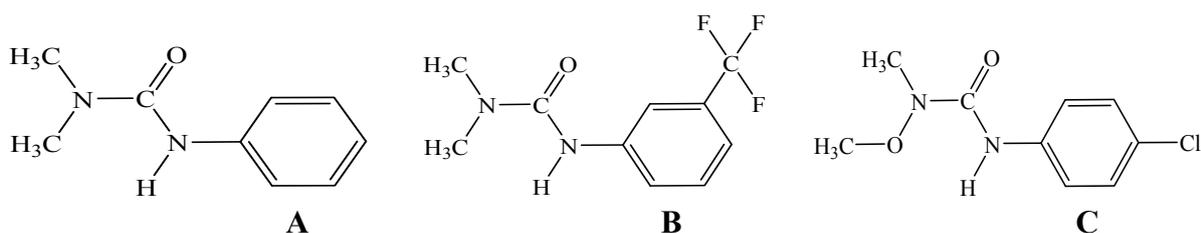


Figure I-3. Structure des pesticides phénylurées étudiés. (A) FEN, (B) FLM, (C) MLN.

I-2.3. Dégradation et métabolites des BPUs

Les pesticides BPUs sont peu persistants et très sensibles aux dégradations biotiques et/ou abiotiques dans les matrices environnementales [25, 40, 50]. Selon leurs propriétés physico-chimiques, diverses voies de dégradation peuvent être observées et conduisent à la formation de nouveaux produits souvent plus réfractaires et dont les activités biologiques sont mal connues [25, 51]. Les réactions de dégradation et métabolites des BPUs dans diverses matrices environnementales (eaux, sols, plantes...) ont été amplement discutées par plusieurs auteurs [52-56]. La biodégradation est l'une des voies principales de leur transformation [46, 57, 58]. Cependant, la dégradation abiotique (hydrolyse, photolyse et oxydation chimique) semble occuper une place très importante dans leur métabolisation [54, 59].

I-2.3.1. La photolyse des BPU

Sous l'effet des radiations UV solaires, la photolyse est souvent la voie de dégradation prépondérante des BPU dans les eaux de surface. Cependant, la nature et la position des substituants ainsi que le pH du milieu ont une forte influence sur la réactivité photochimique des BPU [22, 32, 60-62]. Les molécules halogénées ont souvent une forte tendance à se dégrader par photolyse, et cette dégradation est d'autant plus rapide que le nombre d'halogènes est élevé [63].

Par exemple, Farran et Ruiz [63] ont montré que la dégradation du MLN passait par une déchloration, une déméthylation et des réactions d'hydroxylation aboutissant à la formation de plusieurs dérivés chlorés, comme le *p*-chloroaniline (PCA), le *p*-chloro-phenylurée (PCPU), le *p*-chloro-phenyl-hydroxyméthylurée (PCPHMU), le *p*-chloro-phenylméthylurée (PCPMU), le *p*-chloro-phényl-hydroxy-méthyl-méthoxy-urée (PCPHMMU), le *p*-chloro-phényl-méthoxy-urée (PCPMOU), et dérivés hydroxylés tels que *p*-hydroxy-aniline (PHA), *p*-hydroxy-phényl-méthoxyurée (PHPMU), *p*-hydroxy-phenylurée (PHPU), mais aussi à la formation d'autres PUs tels que le fénuron, contrairement au diuron se déchloro successivement et très rapidement sous l'effet de la photolyse.

Dans le cas du FLM, Halladja et al [24] ont rapporté que la photolyse du FLM en solution était très lente, mais cependant la photosensibilisation par le biais de l'acide fluvi-que permettait une meilleure dégradation dans les eaux de surface. Les métabolites observés à cet effet étaient le desmethyl-fluometuron (DFM), le trifluorométhylphenylurea (TFMPU) et le trifluorométhylaniline (TFMA) ainsi que d'autres produits issus de l'oxydation des chaînes latérales ou du cycle aromatique [24]. Garecke et al [61] ont soutenu cette hypothèse et ont mis en évidence le rôle des micro-organismes dans la photolyse des PUs.

Une autre étude réalisée sur trois BUs tels que teflubenzuron (TFB), hexaflumuron (HXF) et diflubenzuron (DFB) montre qu'ils se dégradent rapidement par photolyse et que cette dégradation était plus accentuée en milieu basique (pH 9) [32]. Toutefois, Marsella et al [32] ont mis l'accent sur l'apport des ions hydroxyles sur la photolyse et ont montré que la dégradation était plus rapide en milieu alcalin qu'en milieu tampon à pH 9.

I-2.3.2. L'hydrolyse des BPU

Dans les eaux souterraines inaccessibles aux rayons solaires, l'hydrolyse de la liaison C-N constitue la principale voie de dégradation des BPU. De rares sous-produits de

dégradation par photolyse n'ont été observés qu'en présence de très fortes concentrations d'herbicides allant de 0,2 à 1 ppm [63]. Farran et Ruiz [63] soutiennent que les conditions environnementales (température, nature du sol, pH etc.) étaient le plus souvent favorables aux réactions d'hydrolyse.

Dans le cas des BUs, la dégradation est souvent due à une hydrolyse de la liaison C-N du pont de l'urée, dans les sols, dans les métabolismes des plantes et animaux et conduit à divers métabolites. Pour le DFB, on note la formation de produits tels que la *p*-chloro-aniline (PCA), la 2,6-difluoro-benzamide (2,6-DFBA), l'acide difluoro-benzoïque (ADFB), la *p*-chloro-phénylurée (PCPU), la *p*-chloro-acétanilide (CAA), la N-méthyl-*p*-chloro-aniline (NM-PCA), ainsi que d'autres produits susceptibles de se fixer rapidement sur les sols par adsorption [54, 55].

Pour les PUs, la dégradation passe souvent par une N-déméthylation aboutissant à la formation de phénylisocyanate, de l'aniline et de ses dérivés [25]. L'hydrolyse de quelques phénylurées tels que le fénuron, le diuron et l'isoproturon dans les sols a conduit à la formation respective d'aniline, de la 3,4-dichloro-aniline et de la 3-isopropyl-aniline [22, 59]. Salvestrini et al [59] ont montré que l'activité catalytique des acides humiques des sols favorisait l'hydrolyse des PUs.

I-2.3.3. La transformation microbienne

La biodégradation grâce aux micro-organismes et enzymes est, selon certains auteurs, la meilleure voie de dégradation des BPU dans les algues, les plantes et les sols [43, 57, 58, 72]. Ainsi, les PUs sont aisément transformés par les micro-organismes. Kolbe et al [73] ont rapporté que la N-déméthylation et N-déméthoxylation étaient les principales voies de dégradation des PUs par les micro-organismes, dans les plantes et animaux. Dans le cas du FLM, l'étude réalisée par Zablotowicz et al [16, 31, 74] montre que, la N-déalkylation, voie majoritaire de dégradation du FLM dans les algues et sols, aboutissait au diméthyl-fluométuron (DFM), à la trifluorométhyl-phényl-urée (TFM-PU) et à la trifluorométhyl-aniline (TFMA) qui est aussitôt transformée en métabolites polaires. Ces mêmes métabolites ont été également trouvés par Locke et al [53] dans les sols. Cette dégradation microbienne est considérée comme la meilleure voie de dégradation du FLM dans les eaux de surface et souterraines où il manifesterait une certaine stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse et de la photolyse [46]. Dans le cas du MLN, Schuphan et al [52] ont souligné que les métabolites étaient formés soit à partir des réactions d'hydroxylation dans les sols [75, 76], dans les plantes [75,77], soit par

une réaction de N-déméthylation ^[78-80] sous l'effet des microorganismes du sol ^[81]. Les métabolites ainsi décelés dans les sols comme dans les plantes sont le PCPU, PCPHMU, PCPMU, PCPHMMU, PCPMOU et d'autres métabolites polaires.

I-2.3.4. L'oxydation des BPU

Plusieurs travaux ont confirmé que l'oxydation était l'un des mécanismes de dégradation très fréquents chez les BPU et menait très rapidement à leur minéralisation ^[51, 64, 65]. Rodriguez et al ^[66] ont rapporté que l'oxydation du DFB dans les matrices forestières conduisait à divers métabolites tels que le 2,6-DFBA, le PCPU, le PCAA, le PCA et le NM-PCA. Cependant, l'hydroxylation, considérée comme un des métabolismes du DFB chez les rats, conduit à d'autres produits hydroxylés tels que le 2,6-difluoro-3-hydroxy-diflubenzuron, le 2-hydroxy-diflubenzuron, le 4-chloro-2-hydroxy- et 4-chloro-3-hydroxy-diflubenzuron ^[67].

De même, dans le cas des PUs, Aymonier et al ^[68], ont montré que l'oxydation du FEN, de loin plus efficace que l'hydrolyse, aboutissait rapidement à sa transformation en CO₂, H₂O et N₂ (gaz) en passant par l'aniline, le nitrobenzène, l'ammonium et les oxydes d'azotes tels que NO₃⁻ et NO₂⁻. Par ailleurs, Tixier et al ^[51] ont remarqué qu'en l'absence d'eau, l'oxydation était la voie de dégradation privilégiée des PUs.

C'est ainsi que, plusieurs méthodes chimiques, électrochimiques et photochimiques, basées sur l'oxydation ont été développées pour une dégradation rapide, voire une minéralisation des PUs ^[65, 69-71]. Une telle dégradation peut être attribuée, selon Oturan et al ^[70], à l'oxydation du groupe N-terminal qui s'accompagnerait d'une hydroxylation du cycle aromatique et d'un remplacement éventuel des halogènes.

I-2.4. Toxicité des BPU étudiés

La toxicité d'une substance active est évaluée à partir de la dose létale 50 (DL₅₀) ou concentration létale (CL₅₀). Elle représente la dose (ou la concentration) de matière active qui, administrée une seule fois, par ingestion, par inhalation ou par voie cutanée, à une colonie d'animaux de laboratoire peut causer la mort de 50% de cette colonie ^[81].

Le DFB est faiblement toxique pour les mammifères, les oiseaux et les poissons ^[34, 66, 82]. L'OMS considère le DFB comme peu toxique, avec une DL₅₀ supérieure à 4,5 g kg⁻¹ chez la souris, alors que chez le chien, le rat et le lapin, les travaux réalisés ne donnent aucun indice permettant de supposer que la substance soit génotoxique ou carcinogénique ^[83-86]. Chez les

poissons d'eau douce, l'utilisation du DFB pour tuer les ectoparasites a conduit à une altération fonctionnelle hépatique après 96 h d'exposition [87]. Acheuk et al [88] montrent l'effet larvicide des BPU sur des larves de criquet migrateur en observant 100% de mortalité au bout de 10 jours d'application du teflubenzuron. Les études toxicologiques réalisées sur les BPU ont révélé que les métabolites de dégradation étaient souvent plus toxiques que les composés initiaux [89].

Ainsi, le DFB et ses métabolites, comme l'acide difluoro-benzoïque (ADFB) et la *p*-chlorophénylurée (PCPU) ont des toxicités comparables chez les poissons avec une DL_{50} allant de 70 mg L^{-1} à $> 100 \text{ mg L}^{-1}$ pour les métabolites contre 127 mg L^{-1} pour le DFB, alors que, la *p*-chloro-aniline (PCA), qui est un produit de dégradation du DFB, est plus toxique avec des valeurs de CL_{50} comprises entre 2 et 23 mg L^{-1} chez les poissons [83]. De même, le NM-PCA, l'un de ses métabolites, est plus toxique au point d'être classé de mutagène [89]. Cependant, chez les invertébrés comme le moucheron, le DFB présente plus de toxicité du fait de son action inhibitrice de la chitine [81].

Les PUs, tels que le FEN, le MLN et le FLM, sont modérément toxiques [63, 72]. La DL_{50} du FLM est supérieure à 1000 mg kg^{-1} par ingestion, à 2000 mg kg^{-1} par voie cutanée et $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ chez les porcs et les rats [46]. Dans le cas des poissons, la CL_{50} est évaluée à 30 mg L^{-1} chez les truites et 170 mg L^{-1} chez les carpes au bout de 4 jours d'exposition. Le contact direct avec la matière active provoque des irritations de la peau et des yeux chez ces espèces, et une exposition prolongée à des quantités modérées de FLM, chez le rat et le chien produit un effet nocif sur certains organes vitaux comme la rate, le rein, le foie et engendre aussi des troubles de la reproduction [46]. Des études toxicologiques pratiquées sur quelques herbicides PUs (diuron, monuron, fénuron, monolinuron) ont révélé une faible toxicité avec des CL_{50} généralement supérieures à 100 ppm chez la bactérie marine *Vibrio fischeri*, qui est naturellement luminescente [63]. Cependant, leurs produits de dégradation, souvent des composés quinoniques et dérivés anilines, sont réputés très toxiques et cancérigènes [63,90].

I-3. RAPPELS SUR LES PROCESSUS PHOTOPHYSIQUES

L'étude de la luminescence d'une molécule repose sur la connaissance des différents processus photophysiques de désactivation après excitation par une radiation ultraviolette ou visible. Par absorption d'un photon, la molécule passe dans un état vibrationnel v_i de l'état excité singulet S_1 instable, dont la durée de vie est très courte. Pour gagner en stabilité, elle

revient à l'état fondamental (S_0) en perdant tout ou une partie de son énergie grâce à différents processus de désactivation radiatifs ou non radiatifs qui sont en compétition. Au cours de la désactivation radiative, la molécule à l'état excité restitue son excédent d'énergie et retourne à l'état fondamental avec émission d'un photon, c'est le cas de la fluorescence et de la phosphorescence. Dans le cas de la désactivation non radiative, la molécule passe dans un état excité intermédiaire avant de revenir à l'état fondamental par différents processus photophysiques.

I-3.1. Processus de désactivation radiatifs

➤ *Fluorescence*

La fluorescence est l'émission de lumière par saut d'énergie de l'état excité singulet S_1 à l'état fondamental S_0 . Elle a lieu entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (singulet-singulet) et peut être en compétition avec d'autres processus de désactivation. La durée de vie de fluorescence est de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-7} s.

➤ *Phosphorescence*

C'est une désactivation radiative entre deux états de multiplicité différente (triplet le plus bas T_1 et singulet S_0) après absorption d'un photon. L'émission de phosphorescence est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la fluorescence et sa durée de vie est plus longue que celle de la fluorescence (10^{-6} à 1 s).

I-3.2. Processus de désactivation non radiatifs

➤ *Conversion interne (CI)*

C'est une transition non radiative entre deux états de même multiplicité par couplage vibrationnel vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final. Sa durée de vie est de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-9} s.

➤ *Conversion inter système (CIS)*

C'est le changement de spin entre deux états de multiplicités différentes ($S_1 \rightarrow T_1$) par un couplage spin-orbite qui est normalement interdit lorsque les interactions sont très grandes c'est-à-dire lorsque les niveaux d'énergie singulet-triplet sont faibles. Sa durée de vie varie entre 10^{-10} et 10^{-8} s.

➤ *Relaxation vibrationnelle (RV)*

C'est le transfert d'énergie d'une molécule excitée à d'autres molécules non excitées (solvant par exemple) suite à des collisions et retour au niveau vibrationnel le plus bas de l'état fondamental. L'expression de l'énergie vibrationnelle est:

$$E_{\text{vib}} = h \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

➤ *Transfert d'énergie*

Il s'agit d'un processus photophysique de désactivation non radiative bimoléculaire. L'énergie absorbée par une molécule peut être transmise à une autre molécule. C'est la photosensibilisation dans laquelle la molécule excitée (donneur D) cède son énergie à une autre molécule (accepteur A) selon les réactions:



La molécule D est le sensibilisateur et A l'inhibiteur. Ce processus de désactivation est appelé aussi « *quenching* » (extinction) ou photo-inhibition.

Il existe aussi des réactions photochimiques qui constituent un processus fondamental bimoléculaire et unimoléculaire de désactivation non radiatif des états excités d'une molécule. On distingue les processus photochimiques primaires dans lesquels la molécule subit des changements structuraux (réarrangement, formation de radicaux, isomérisation, ionisation, etc.) et des processus thermiques secondaires se produisant suite aux processus primaires. D'autres processus de désactivation non radiative peuvent également survenir comme le transfert de protons, d'électrons ou de charge intramoléculaire, la formation d'excimères ou d'exciplexes, etc.

I-3.3. Caractéristiques de la fluorescence

I-3.3.1. Spectres d'excitation et d'émission

Une molécule fluorescente est caractérisée par ses spectres d'excitation et d'émission. Ce sont des histogrammes de l'énergie absorbée lors de l'excitation (spectre d'excitation) ou libérée lors de l'émission (spectre d'émission), mesurée en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence) des radiations. Le spectre d'émission de fluorescence traduit la distribution de probabilité des différentes transitions entre les niveaux vibrationnels de S_1 et les différents niveaux d'énergie vibrationnelle de S_0 . Chaque transition correspond à la longueur d'onde des

photons émis. Théoriquement, le spectre d'émission est l'image dans un miroir du spectre d'absorption, mais décalé vers les plus grandes longueurs d'onde.

$$E_f < E_a \Rightarrow h\nu_f < h\nu_a \Rightarrow h\frac{c}{\lambda_f} < h\frac{c}{\lambda_a} \quad d o \quad \lambda_f > \lambda_a$$

I-3.3.2. Durée de vie de fluorescence

La durée de vie de fluorescence est le temps moyen au bout duquel la molécule reste à l'état excité. Si l'intensité de fluorescence est une mesure d'une population de N_0 molécules excitées. La variation du nombre de molécules en fonction du temps est donnée par:

$$N(t) = N_0 e^{-kt}$$

Puisque l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la population de molécules, on peut aussi écrire: $I(t) = I_0 e^{-kt}$ avec : $k = 1/\tau =$ contribution des constantes de vitesse des processus radiatifs et non radiatifs à partir de l'état excité; $\tau =$ durée de vie de la molécule à l'état excité.

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{rad} + \sum k_{nrad}}$$

I-3.3.3. Rendement quantique de fluorescence Φ_f

Le rendement quantique de fluorescence Φ_f caractérise l'efficacité d'un fluorophore. Il correspond au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Les valeurs de Φ_f sont comprises entre 0 (absence de fluorescence) et 1 (fluorescence maximale). Cependant, Φ_f atteint rarement la valeur 1 en raison de la compétition des différents processus de désactivation de l'état singulet S_1 qui limitent la fluorescence.

$$\Phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{I_f}{I_0} \quad \text{soit } I_f = I_0 \cdot \Phi_f$$

I-3.4. Facteurs influençant le rendement quantique de fluorescence

Certains paramètres tels que la température, la nature du solvant, le pH, la structure de la molécule, etc. peuvent plus ou moins modifier l'émission de fluorescence des composés.

La température

Une élévation de température inhibe la fluorescence, en raison du nombre plus élevé de collisions intermoléculaires dues à l'augmentation du mouvement brownien des molécules, favorisant les processus de relaxation vibrationnelle et de désactivation non-radiative ^[91].

✚ *La nature du solvant*

Des interactions spécifiques entre le solvant et le composé à analyser (liaisons hydrogène, polarité du solvant, viscosité du solvant) jouent sur l'intensité de fluorescence du composé à étudier ainsi que sur ses caractéristiques spectrales. La solvation peut déstabiliser les états fondamental et excité et ainsi modifier les niveaux d'énergie et les probabilités de transition. Cependant, une augmentation de la polarité du solvant est généralement favorable à une augmentation de l'intensité de fluorescence et produit aussi souvent un déplacement du spectre d'émission de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le rouge (« red-shift » en Anglais).

✚ *Le pH du milieu*

En milieu aqueux, la protonation et/ou la déprotonation d'une molécule peuvent modifier ses paramètres de fluorescence. Ainsi, les molécules ayant des propriétés acido-basiques ont des intensités de fluorescence qui varient avec le pH du milieu ^[92]. Par exemple, l'aniline qui est fortement fluorescente entre les pH 6 et 14 ne fluoresce plus à un pH acide inférieur à 6 en raison de sa transformation en ion anilinium moins fluorescent ^[91].

✚ *La structure de la molécule*

Le rendement quantique de fluorescence d'une molécule dépend fortement de sa structure. En général, une molécule est d'autant plus fluorescente que sa structure est plus plane et rigide et que sa conjugaison électronique et son aromaticité augmentent. Dans le cas des molécules aromatiques ou hétéroaromatiques, certains groupes comme les substituants électro-donneurs *para* et *ortho* directeurs: -NR, -NH, -OR et -OH sont des activateurs de la fluorescence tandis que les groupes électro-accepteurs *méta* directeurs tels que: -COOH, -COOR, -CHO, -COR, -NO₂ et -NO sont des inhibiteurs de fluorescence. Par contre, les groupes alkyles et sulfonyles n'ont que très peu d'effet sur la fluorescence ^[93].

I-4. METHODES D'ANALYSE DES BENZOYL-ET PHENYLUREES

A cause de la thermolabilité et volatilité des BPU, les méthodes d'analyses les plus souvent utilisées pour leur séparation et détermination sont les méthodes chromatographiques ^[94-98]. Cependant, du fait de sa très grande sensibilité et de sa sélectivité, la spectrofluorimétrie a fait l'objet de nombreuses études analytiques des BPU dans les domaines environnemental, biologique et pharmaceutique, ... ^[95, 99-101]. D'autres méthodes d'analyse, comme la RMN ^[102],

l'infrarouge [45, 103, 104] et la méthode de dosage d'immunoabsorption par enzyme liée ou ELISA (« *enzyme-linked immunosorbent assay* » en Anglais) [105], ont été également employées.

I-4.1. Méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques ont été très utilisées pour déterminer des traces de BPU dans les sols, les eaux, les fruits et légumes en couplage avec plusieurs systèmes de détection tels que la spectrométrie d'absorption UV-visible (UV-DAD), la spectrométrie de masse (SM), l'électrochimie (DE), la fluorescence (DF) et la chimiluminescence (CLu) [66, 106-108]. La chromatographie en phase gazeuse (CG) et la chromatographie liquide (CL) sont les techniques les plus souvent utilisées [2, 35, 108-113].

I-4.1.1. Analyse par chromatographie liquide (CL)

La chromatographie liquide (CL) a été présentée comme une technique très appropriée à l'analyse des BPU dans divers échantillons, avec les différents systèmes de détection présentés ci-dessus, pour améliorer la sensibilité de l'analyse [2, 35, 66, 98, 107, 108, 114-118].

Une étude basée sur le couplage CL-UV-DAD, réalisée par Miliadis et al [2], a permis la détermination de trois insecticides BUs tels que le diflubenzuron, le flufénoxuron, et le teflubenzuron avec des limites de détection (LD) inférieures à $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ et des pourcentages de récupération satisfaisants, compris entre 85,8 et 101,6% pour le raisin et entre 69,1 et 104,8% pour le vin. De même, Martinez et al [35] ont déterminé simultanément, avec succès, une série d'herbicides PUs dont le fénuron et le fluométuron par CL-UV-DAD, avec des taux de récupération compris entre 70 et 95 % et des LD inférieures à $0,05 \text{ ng mL}^{-1}$. Cependant, lorsque la détection était faite avec un spectromètre de masse (CL-SM), ces auteurs ont constaté une nette amélioration du temps d'analyse, environ 14 min de moins qu'en CL-UV-DAD [35]. Dans une autre étude portant sur la détermination de résidus de DFB et de ses métabolites dans des matrices forestières, Rodriguez et al [66] ont comparé les performances de la CL-UV-DAD et de la CL-DE. Cette dernière a manifesté plus de sensibilité car les LD trouvées étaient comprises entre $0,07\text{-}1,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ alors que pour la CL-UV-DAD, elles étaient situées entre 2,0 et $25,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Ainsi, Galera et al [108] n'ont pas manqué de souligner l'efficacité de la méthode CL couplée avec un détecteur de chimiluminescence (CL-CLu) lors de la détermination du diflubenzuron et du triflumuron après une dérivation post-colonne [109]. Des valeurs des limites de quantification (LQ) inférieures à celles fixées par la législation

Européenne ont été trouvées dans des échantillons de tomates (respectivement 0,01 et 0,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$) [108].

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont porté l'accent sur le couplage de la CL avec la détection par fluorescence. En effet pour les composés non fluorescents, les méthodes de dérivation permettent d'augmenter l'intensité du signal de fluorescence. Ainsi, la méthode de fluorescence photoinduite (Photochemically Induced Fluorescence, PIF) présente beaucoup d'avantages du fait de sa simplicité, de l'amélioration de la sensibilité et du temps d'analyse très rapide [95, 107, 119]. C'est dans ce contexte, que Gil Garcia et al [107], ont développé une technique de pré-concentration avec couplage de la CL et de la détection de fluorescence après fluorescence photo-induite par dérivation post-colonne (CL-PIF-DF), ce qui permet d'obtenir des taux de récupération compris entre 92,3% et 109,5%, d'estimer l'état de traces inférieures à 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cinq BPU, y compris le DFB, dans des échantillons d'eaux souterraines et ainsi d'éviter les interférences causées par des composés co-extraits. La même technique a été appliquée par Galera et al [119], à la détermination de ces cinq mêmes BUs cette fois-ci dans les tomates avec des taux de récupération entre 79 et 102% et des LD comprises entre 5 et 21 ng mL^{-1} , mais aussi par Pena et al [120] à la détection de résidus d'herbicides PUs (linuron, néburon, diuron, isoproturon) dans des échantillons d'eaux de rivière avec des LD entre 0,7 - 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Certains auteurs ont développé des méthodes multi-résidus adaptées à l'analyse de plusieurs pesticides. Par exemple, la méthode EPS-CL-SM développée par Bichon et al [121] a été validée par la directive analytique du 2002/657/EC pour la détermination de plusieurs pesticides dont les PUs [121]. Auparavant, Valenzuela et al [122] ont utilisé une méthode très rapide, simple et efficace, la micro-extraction par dispersion à phase solide de matrices (DPSM) couplée à la détection CL-UV, pour la détermination dans les agrumes de traces, allant de 0,15 à 0,25 mg g^{-1} , de pesticides de familles différentes dont les BUs. Par contre, Mughari et al [123] ont combiné après une pré-concentration, la CL avec un système de dérivation PIF post colonne et un détecteur de fluorescence (MEPS-CL-PIF-DF) pour l'analyse d'herbicides PUs (monolinuron, diuron, linuron, néburon) dans des eaux souterraines. Les LD trouvées variaient entre 0,019 et 0,034 $\mu\text{g L}^{-1}$. D'autre part, Mou et al [124] ont déterminé les résidus de 15 herbicides PUs y compris le fénuron, le fluométuron et monolinuron, par EPS-CL-PIF-DF dans le riz et blé avec des taux de récupération satisfaisants compris entre 75 et 105 % et des LQ variant entre 0,004 à 0,09 mg kg^{-1} [124].

D'autres systèmes de couplage ont été développés tels que la CL-temps-de-vol (TDV) - SM par Ferrer et Thurman ^[117] pour l'identification et la détermination de 101 pesticides, y compris les BPU, dans des solutions d'extrait de nourriture, la CL avec électro spray-tandem-MS par Bedendo et al ^[118] pour l'analyse quantitative de 18 pesticides appartenant à des classes différentes, y compris le DFB, dans l'industrie des jus d'oranges frais avec des LD en conformité avec la réglementation sur les denrées alimentaires, établie par une directive européenne. De même, Fenoll et al ^[58] ont déterminé simultanément 16 herbicides PUs et leurs principaux métabolites dans les sols amendés par CL-SM en tandem en mode positif d'ionisation électro spray avec des LD variant de 0,1 à 9,0 ng g⁻¹. Ces techniques en tandem ont permis d'améliorer l'efficacité de l'extraction ainsi que la sensibilité et la sélectivité de la méthode CL pour la détermination des BPU.

I-4.1.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG)

L'application de la CG directe aux pesticides BPU s'avère délicate du fait que ces composés sont instables thermiquement ^[94, 111, 123]. Cependant, l'on a souvent recours au système de dérivation chimique avant analyse chromatographique pour résoudre ces difficultés ^[123].

Par exemple, pour le DFB, la détermination directe CG n'est pas possible à cause de sa décomposition thermique en métabolites, tels que le 2,6-difluorobenzamide, le p-chloroaniline isocyanate et le p-chlorophényl isocyanate ^[94], alors que les processus de dérivation requis comme la CG indirecte avec capture d'électrons (CE) et la détection par spectroscopie de masse (SM) sont plus prometteurs ^[109-113]. Ainsi, en couplant la CG avec un détecteur à capture d'électrons (CG-DCE), Mensah et al ^[109] ont déterminé des résidus de DFB dans des pommes avec des limites de quantification (LQ) de 0,03 mg kg⁻¹ et des pourcentages de récupération comprises entre 80 et 88%. De même, Karg et al ^[111] ont analysé par CG le diflubenzuron après une dérivation avec l'anhydride heptafluorobutyrique. L'avantage de cette méthode est de former des dérivés thermiquement stables et ainsi pouvoir effectuer l'analyse par couplage entre la CG et la spectrométrie de masse (CG-SM) des échantillons d'eaux avec des LD de l'ordre de 0,01 à 0,05 ng mL⁻¹.

Dans une autre étude portant sur l'analyse multi-résiduelle de 10 herbicides (stables thermiquement ou non), de différentes familles dont les PUs, dans les eaux superficielles et souterraines, Martinez et al ^[125] ont trouvé une LD de 0,11 mg L⁻¹ pour le chlorotoluron en faisant appel au couplage de la micro-extraction en phase solide avec la CG-SM et en passant

par une étape préalable de pré-concentration. Cette même technique a été appliquée par Pena et al ^[126] à la détermination d'herbicides phénylurées dans les plantes. Les LD trouvées à cette occasion sont comprises entre 0,5 et 5 ng mL⁻¹ avec une sensibilité meilleure que la méthode conventionnelle CL-UV.

I-4.2. Autres méthodes d'analyse des BPU

Les méthodes analytiques les plus souvent décrites pour la détermination des BPU dans différentes matrices sont les méthodes chromatographiques. Cependant, certains auteurs considèrent qu'elles sont longues à mettre en œuvre et nécessitent l'usage de quantités trop importantes de solvant organique. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, plusieurs groupes de recherche ont développé diverses méthodes spectroscopiques (RMN, IR), pour l'analyse des BPU dans les fruits, les formulations commerciales, etc. ^[127, 128].

C'est ainsi que Talebpour et al ^[102] pour étudier des composés organofluorés, ont utilisé la RMN du F¹⁹ et ont déterminé des résidus de DFB dans des échantillons de jus de pomme avec une LD de 6 µg mL⁻¹ et des pourcentages de récupération compris entre 92 et 96%. D'autre part, Dupuy et al ^[129] ont utilisé la RMN du ¹H pour analyser quelques herbicides PUs (isoproturon, fénuron, monuron et diuron) en caractérisant leurs complexes d'inclusion avec la beta-cyclodextrine (β-CD).

Des méthodes biologiques immuno-enzymatiques comme la méthode ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay), développées pour l'analyse quantitative de composés organiques, ont permis à Wang et al ^[105] de déterminer les résidus de DFB et d'autres insecticides BPU dans des échantillons de sols et d'eaux avec des LD de l'ordre de 0,05 à 2,3 ppb. Cependant, une autre méthode (rapid on-site immunoassay) ou test rapide, développée également par Wang et al ^[130] a permis la détermination du DFB dans les graines avec une LD de 3 ppb. Cette dernière méthode, légèrement moins sensible que la précédente, est cependant largement suffisante pour détecter très rapidement des traces de DFB supérieures à la limite maximale admissible (2 ppm) dans les graines d'origine commerciale.

La méthode d'analyse par infrarouge (IR) est également utilisée pour l'analyse de pesticides dans l'environnement après pré-concentration ^[103, 104]. Quintas et al ^[44] ont développé une méthode d'analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) lors de la détermination du FLM dans des échantillons de formulations commerciales. Ces auteurs ont obtenu une LD de 6,5 µg g⁻¹ et des pourcentages de récupération par extraction directe avec le

chloroforme de $99 \pm 2\%$ et mis l'accent sur la rapidité de la méthode comparée à la chromatographie liquide (CL) ^[44].

I-4.3. Méthodes fluorimétriques

Etant donné que la plupart des BPU sont naturellement non fluorescents, leur analyse par la fluorescence classique directe s'avère très difficile. Plusieurs auteurs ont donc choisi d'appliquer la méthode PIF, qui consiste à transformer par irradiation UV le composé analysé, peu ou non fluorescent, en photoproduit(s) très fluorescent(s). Ainsi, la méthode PIF a permis la détermination simple, rapide et sensible de divers pesticides dans différents échantillons environnementaux ou dans des formulations techniques ^[99, 119, 131].

C'est ainsi, que la méthode a été appliquée par Mbaye et al ^[131] à la détermination du propanil, un herbicide de la famille des anilides, dans les eaux du Sénégal. Une limite de détection de $1,3 \text{ ng mL}^{-1}$ a été trouvée et les taux de récupération variaient de 97 à 117 %. De même, par cette même méthode, Coly et Aaron ^[99] ont réussi à déterminer plusieurs insecticides aromatiques dans des formulations commerciales avec des LD de l'ordre de $4,95 \text{ ng mL}^{-1}$ obtenues pour le DFB dans le propanol-2, et des pourcentages de récupération très satisfaisants compris entre 95 et 106 %.

Aujourd'hui, la spectroscopie laser présente un grand intérêt pour la détermination quantitative de composés naturellement non fluorescents ^[132-134]. Des travaux sur la méthode PIF par laser menés par Giamarchi et al ^[135-139], ont montré l'intérêt de l'utilisation du laser ainsi que les avantages pour simplifier les procédures d'analyse de divers polluants organiques et améliorer la sélectivité et la sensibilité de la méthode.

Dans le cas de certains BPU non fluorescents, des méthodes de dérivation ont aussi été utilisées pour améliorer les performances analytiques par transformation du pesticide en dérivé fluorescent grâce à l'usage de certains réactifs, de traitements chimiques, de marqueurs fluorogéniques ou en formant des complexes avec les micelles ou les cyclodextrines (CDs). En effet, Aaron et al ^[20, 95, 140-142] ont pu déterminer, notamment à l'aide de complexes d'inclusion formés avec des cyclodextrines (β -CD et Hydroxypropyl- β -CD (HP- β -CD)), les propriétés PIF de quatre PUs comme le linuron, le diuron, l'isoproturon et le néburon. Les LD, définies selon les normes de l'IUPAC, étaient relativement basses, allant de 580 à 700 ng mL^{-1} , ce qui a encouragé l'application de la méthode PIF à l'analyse des PUs dans les eaux de rivière. D'autre part, Bautista et al ^[140], en appliquant la méthode PIF aux mêmes PUs, en

présence de micelles telles que le SDS et le CTAC, pour exalter le signal de fluorescence, ont trouvé des LD relativement basses entre 410 et 640 ng mL⁻¹.

Lorsqu'elle est combinée aux techniques chromatographiques [143], et au système d'injection par flux (FIA) [144], la méthode PIF est plus rapide et plus adaptée que la méthode par dérivation fluorogénique. Cependant, l'emploi des milieux organisés (CDs, micelles...) améliorent considérablement ses performances analytiques [20, 95, 141]. C'est ainsi que, Aaron et al [145], adjoignant le système FIA à l'étude de Bautista et al [140], ont amélioré la sensibilité de la méthode, avec des LD plus faibles allant jusqu'à 330 ng mL⁻¹ pour les même PUs dans l'eau, et des taux de récupération nettement meilleurs, entre 91–103 %.

Enfin Coly et Aaron [95] ont passé en revue plusieurs méthodes basées sur les techniques de dérivation ou des réactions photochimiques pour l'analyse de diverses familles de pesticides dont les BPU dans des échantillons environnementaux. Morais et al, [98] s'inscrivant dans ce même registre, ont décrit les performances de l'analyse chromatographique des BPU et ont porté l'accent sur le couplage de la CL et la détection par spectromètre de masse (CL-SM).

I-5. GENERALITES SUR LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS DANS LES EAUX

I-5.1. Procédés classiques de traitement des pesticides

Le rejet excessif de produits organiques synthétiques utilisées par les industries textiles, d'imprimerie, cosmétiques, pharmaceutiques, de production pétrolière... [28, 146, 147] d'une part, et d'autre part, l'utilisation massive des pesticides pour l'entretien des voiries, des places publiques, et dans l'agriculture intensive ont contribué largement à la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines [11, 15, 148]. A cet effet, plusieurs procédés classiques décrits ci-dessous ont été développés pour le traitement des eaux polluées.

I-5.1.1. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont très souvent utilisés dans le traitement des eaux résiduaires urbaines contaminées par des micropolluants organiques relativement biodégradables à l'aide de micro-organismes présents dans le milieu [147, 149-152]. Il est donc possible d'utiliser cette flore bactérienne pour réaliser l'épuration des eaux résiduaires. Ainsi, Plumb et al [147] ont montré l'efficacité du traitement biologique sur la décontamination d'effluents industriels chargés de teintures en associant des populations microbiennes dans un

réacteur anaérobie. Selvam et al ^[153] ont utilisé une moisissure à base d'un champignon blanc, le *Thelephora sp*, pour traiter des teintures et colorants azoïques. L'efficacité des procédés biologiques est d'autant plus grande que le rapport DBO₅/DCO, qui mesure le degré de dégradation biochimique, est supérieur à 0,3. La méthode est limitée lorsque les sous-produits de dégradation sont toxiques et donc inhibent l'activité biologique des micro-organismes.

I-5.1.2. Procédés physiques / physico-chimiques

Ce sont des procédés séparatifs, mais non destructifs. Ils consistent à concentrer les polluants et à les éliminer par incinération ou à les mettre en décharge. Les procédés physico-chimiques regroupent plusieurs technologies dont les plus courantes sont l'incinération, les techniques d'adsorption et les procédés membranaires ^[154-157].

L'incinération

Il s'agit d'une méthode de traitement des déchets ou des polluants qui consiste à oxyder les matières combustibles. Elle est soumise à une stricte réglementation, car elle peut générer beaucoup de problèmes environnementaux tels que l'émission de produits toxiques dans l'air et dans l'eau, comme les dioxines. Un autre inconvénient est que cette technique est très coûteuse et nécessite le stockage et le transport des déchets, ainsi que des délais d'attente du fait du nombre limité de ces installations ^[158, 159].

Procédé membranaire

Les principales techniques à membranes pour le traitement des eaux polluées regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Elles assurent une très bonne efficacité pour la décontamination des eaux et la rétention des polluants en suspension ainsi que des particules colloïdales ^[160-168].

L'oxydation chimique

Il peut être réalisé à partir de divers oxydants comme l'oxygène, le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore, le permanganate de potassium, etc ^[169-171]. Dans la plupart des cas, ces techniques font intervenir comme espèce active le radical hydroxyle, qui est un oxydant très puissant. Elles ont fait l'objet de très nombreux travaux ^[170, 172]. Ainsi la désinfection des eaux potables se fait généralement en utilisant l'ozonation plutôt que le chlore, ce qui permet de désinfecter

les eaux sans y laisser l'odeur caractéristique du chlore et en évitant la formation de substances toxiques telles que les trihalométhanes, substances soupçonnées d'être cancérogènes.

Les procédés chimiques sont largement utilisés pour le traitement des effluents industriels ou agricoles en général du fait de la présence de fortes concentrations de produits toxiques non biodégradables. L'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont les plus appropriés pour détruire ces polluants [170, 171, 173-175]. Cependant, pour améliorer le traitement, Ntampou et al [176] ont associé les traitements physique et chimique, à savoir l'ozonation et coagulation/floculation, et sont ainsi parvenus à réduire de 72% la DCO contenue dans les déchets urbains présentant un rapport DBO_5/DCO d'environ 0,17. De même, Voussoughi et al [173] ont combiné les traitements chimique et biologique pour diminuer de 70 % le formaldéhyde présent dans des eaux contaminées par ce polluant.

I-5.2. Procédés d'oxydation avancée (POA ou AOP en Anglais)

Face à la complexité des installations, à la difficulté à dégrader certains composés organiques et au coût onéreux des traitements classiques, de nouvelles méthodes ont été mises au point ou couplées aux méthodes classiques pour augmenter leur efficacité [176-181].

Il s'agit des procédés d'oxydation avancée (POA, ou AOPs « Advanced Oxidation Processes » en Anglais), qui sont très efficaces pour la destruction de substances organiques réfractaires et toxiques [182-192]. Ces procédés constituent un moyen important de préservation de la qualité de l'environnement.

❖ Principe des procédés d'oxydation avancée

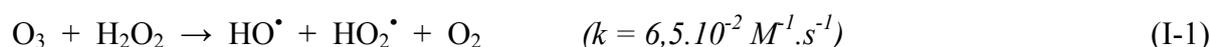
Les POA reposent sur la production *in situ* d'oxydant forts tels que les radicaux hydroxyles HO^\bullet . Les HO^\bullet sont des espèces très réactives, qui ont un pouvoir oxydant très élevé (tableau I-1) et qui peuvent réagir de manière non sélective sur les composés organiques, organométalliques et inorganiques. Ils peuvent être produits par différents procédés: chimique, électrochimique, biologique, sonochimique... Ils sont généralement non toxiques et non corrosifs (car de très courte durée de vie) et donnent un meilleur rendement comparé aux oxydants classiques. Dans le cas de polluants organiques, les produits finaux de l'oxydation par l'action de ces radicaux hydroxyles sont le CO_2 et H_2O (minéralisation).

Tableau I-1. Potentiels standards de quelques oxydants couramment utilisés (*sauf F₂*) en milieu aqueux ^[193, 194].

Oxydant	F ₂	HO [•]	O ₃	H ₂ O ₂	HO ₂ [•]	MnO ₄ ⁻	ClO ₂	Cl ₂	O ₂
E ₀ (V/ENH)	3,05	2,80	2,07	1,77	1,70	1,67	1,50	1,36	1,23

I-5.2.1. Peroxonation (H₂O₂/O₃)

La peroxonation est la combinaison entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et l'ozone (O₃) dans le but de produire des radicaux hydroxyles selon l'équation (I-1).



Le procédé de peroxonation est plus efficace que l'ozonation, du fait de la production de radicaux hydroxyles. Le peroxyde d'hydrogène sous sa forme ionisée (HO₂⁻ milieu basique) peut aussi réagir rapidement avec l'ozone et donner des radicaux hydroxyles (réaction I-2), lesquels peuvent initier d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène.



I-5.2.2. Procédé Fenton

C'est un POA chimique basé sur une réaction, dite réaction de Fenton, impliquant l'usage d'un mélange de deux réactifs, à savoir le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. Ce mélange (Fe²⁺ + H₂O₂) aussi appelé *réactif de Fenton* est une véritable source de production de radicaux hydroxyles (HO[•]), lesquels constituent un oxydant très puissant et très réactif vis-à-vis des polluants organiques non biodégradables. En effet, dès 1894, le chimiste Anglais **Fenton** ^[195] a rapporté l'oxydation des acides maléique et tartrique par des ions ferreux en présence de peroxyde d'hydrogène. Le fer (II), qui est utilisé en quantité catalytique, agit sur le peroxyde d'hydrogène en produisant des radicaux hydroxyles (réaction de Fenton I-3) en initiant ainsi une chaîne de réactions radicalaires (I-4 à I-10) dans le milieu ^[190].



Qui s'écrit en milieu acide comme suit: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$





❖ L'intérêt du procédé de Fenton

Plusieurs travaux ont montré que le mélange de Fenton était un oxydant puissant pour bon nombre de composés organiques, dont les pesticides PUs [199]. Les HO· issus de ce mélange peuvent ainsi réagir très rapidement sur les composés aliphatiques et aromatiques (réactions I-11 et I-12) en passant par la formation de dérivés polyhydroxylés ou quinoniques, allant jusqu'à leur minéralisation complète en CO₂, H₂O et éventuellement en d'autres substances minérales [190]. Plusieurs auteurs ont confirmé l'importance du procédé pour le séchage et le traitement de boues activées [200], sur la dégradation des colorants dans les effluents industriels [182, 198, 201, 202], mais également son efficacité pour l'assainissement de sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [203, 204].



❖ Les limites du procédé Fenton

Etant non sélectifs, les radicaux hydroxyles, peuvent s'engager dans certaines réactions parasites (réactions I-7 et I-8) menant à leur disparition et donc à une diminution de la vitesse d'oxydation des composés organiques. Lorsque des radicaux peroxyhydroxyles (HO₂·), moins oxydants que ·OH sont formés, ils sont très vite inhibés, ce qui occasionne une régénération extrêmement lente de radicaux hydroxyles dans le milieu (réaction I-10). Le procédé Fenton peut aussi être ralenti par des réactions de dimérisation de ·OH et de HO₂· (réactions I-13 et I-14) ou par leur combinaison (réaction I-15), ce qui diminue son efficacité [193]. En outre, le rendement global du procédé dépend de certains facteurs tels que le pH et la concentration des réactifs (Fe²⁺ et H₂O₂) [182, 193].

✚ Effet du pH sur le procédé Fenton

Le pH exerce une forte influence sur le procédé Fenton [205, 206]. En effet, Brillas et Oturan [193] ont rapporté qu'à pH > 5, de nombreux complexes pouvaient se former avec le Fer (III), tels que $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$ (réaction I-16) réduisant ainsi l'efficacité du procédé, car cette complexation s'accompagne d'une régénération très lente du Fe^{2+} et de la formation de radicaux HO_2^\bullet (réaction I-17) qui sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Les valeurs de pH > 5 conduisent aussi à la formation du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De même, en milieu fortement acide (pH < 2), la formation du complexe ferreux réduit l'efficacité du procédé [204].



C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'opérer de façon optimale à un pH moins acide, compris entre 2 et 4, afin de favoriser l'hydrolyse du fer ferrique et d'éviter la formation de boues d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [182, 193, 207]. Ainsi, plusieurs travaux ont rapporté que le pH optimal pour un traitement efficace était d'environ 3 [182, 193].

✚ Effet de la concentration des réactifs (Fe^{2+} et H_2O_2)

Les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 ont une forte influence sur l'efficacité du procédé Fenton. Une forte concentration de Fe^{2+} faciliterait la formation de boues d'hydroxydes et ralentirait le traitement [208, 209]. Cependant, plusieurs études se sont focalisées plutôt sur le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ pour optimiser l'efficacité du procédé [202, 193, 210]. En effet, la diminution de ce rapport pourrait être due, d'une part, à un excès de H_2O_2 dans le milieu, entraînant leur consommation très rapide par les radicaux HO^\bullet (réaction I-8), et d'autre part, à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} par les HO^\bullet (réaction I-7). Le Fe^{2+} peut ainsi être régénéré très lentement dans le milieu *via* les réactions I-4 à I-6 et I-17; ce qui nécessite son ajout en faible concentration et en continu afin d'éviter l'appauvrissement du milieu en HO^\bullet [193]. Cette opération est si fastidieuse qu'elle peut limiter l'efficacité du procédé [211].

Dans certaines études, le système ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) est remplacé par ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) utilisé comme précurseur du réactif de Fenton [196, 199, 210, 212]. L'inconvénient ici est que le Fe^{3+} s'engage souvent dans des réactions parasites (réactions I-16 et I-17) qui retardent la régénération du Fe^{2+} dans le milieu. Plusieurs auteurs ont déjà démontré que l'emploi de ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) à la place de ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) entraînait une réduction du rendement du traitement [199, 212]. Certains auteurs ont considéré l'influence d'autres paramètres, tels que les rapports $[\text{DCO}]/[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{DCO}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{DCO}]/[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ [190, 213] et la température [193, 197], pour améliorer l'efficacité du procédé Fenton.

I-5.2.3. Procédés photochimiques

I-5.2.3.1. Photolyse de H_2O_2 (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Cette technique d'oxydation conduit à la formation de radicaux hydroxyles (I-18) suite à une coupure homolytique de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène sous l'effet de la lumière UV ($\lambda_{\text{opt}} = 360 \text{ nm}$).



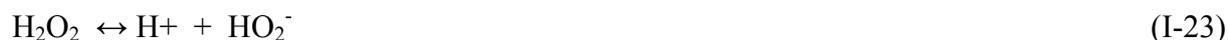
Cette production de radicaux hydroxyles permet de dégrader les composés organiques en passant par différents mécanismes radicalaires.

Ce procédé a été utilisé pour éliminer des composés organiques persistants présents dans les eaux contaminées [214, 215]. Il peut cependant être limité par la présence d'un excès de molécules H_2O_2 dans le milieu, qui réagissent très rapidement avec les radicaux hydroxyles (réaction I-8), ainsi que par d'autres réactions parasites consommant les radicaux HO^\bullet , ce qui diminue son efficacité. De plus, la valeur très faible du coefficient d'absorption conduit à une efficacité faible du procédé.

I-5.2.3.2. Photolyse de O_3 ou ozonolyse (système O_3/UV)

L'ozone est un puissant oxydant ($E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V/ENH}$) pouvant réagir directement sur les composés organiques selon un processus sélectif et relativement lent. L'ozonolyse permet d'améliorer les performances de l'ozonation [216, 217], puisqu'elle génère plus de radicaux hydroxyles selon les mécanismes réactionnels suivants (I-19 à I-23):





Ainsi, Šojic et al ^[216] ont prouvé l'efficacité de l'ozonolyse par rapport à l'ozonation, comme le montrent les taux de minéralisation obtenus après 10 min de traitement du metoprolol, qui étaient 27% et de 84%, pour le traitement par l'ozone et l'ozonolyse, respectivement.

I-5.2.3.3. La photo-peroxonation (système H₂O₂/O₃/UV)

Il s'agit d'une photocatalyse homogène efficace pour le traitement des eaux potables. L'efficacité de ce procédé est améliorée en raison de l'apport de radicaux HO[•] supplémentaires issus des réactions de photolyse UV de O₃ et de H₂O₂, mais également de la réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (équation I-1). Ce procédé a été considéré par Azbar et al ^[218] comme plus efficace que d'autres procédés d'oxydation avancée tels que O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂, pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture. Toutefois, la faible réactivité de O₃ sur H₂O₂ favorise l'attaque du peroxyde par les radicaux HO[•] en générant des radicaux HO₂[•] (réaction I-8) moins réactifs sur les composés organiques.

I-5.2.3.4. Procédé photo-Fenton (ou photocatalyse homogène)

Il s'agit de la photolyse du réactif de Fenton (système Fe²⁺/H₂O₂/UV). Cette technique permet d'augmenter l'efficacité de la dégradation des polluants de manière significative du fait d'une production élevée de radicaux hydroxyles et de la régénération photocatalytique des ions Fe²⁺. C'est un procédé hybride qui utilise une source d'irradiation UV pour augmenter la quantité de radicaux hydroxyles, tout en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺. En effet, la vitesse de production des radicaux hydroxyles augmente car la réaction de photolyse des ions Fe³⁺ non seulement produit des radicaux hydroxyles, mais aussi catalyse la réaction de Fenton.

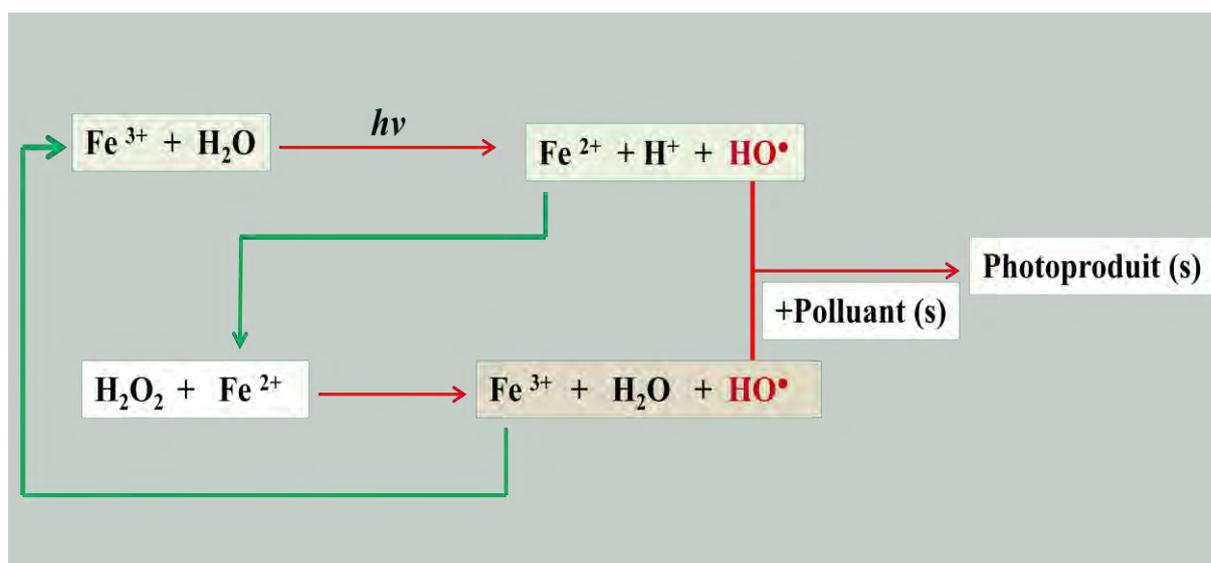


Figure I-4. Schéma simplifié de production photochimique des radicaux hydroxyles par le procédé photo-Fenton ^[190].

Les radicaux hydroxyles formés vont réagir avec les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation. La réaction photo-Fenton a l'avantage d'être économique, rapide et efficace ^[186, 191]. Elle a fait l'objet de plusieurs études portant sur le traitement d'eaux usées polluées par des résidus pharmaceutiques et de colorants, ainsi que sur la décontamination de fractions récalcitrantes d'eaux résiduaires des établissements vinicoles ^[219-227]. Ainsi, certains auteurs ont rapporté que l'élévation de la température améliorerait l'efficacité du procédé jusqu'à une certaine valeur caractéristique (≈ 50 °C) ^[226, 227], au-delà de laquelle on assistait à une consommation de H_2O_2 par le Fer ferrique sans production de HO^\bullet ^[226] et à sa décomposition possible en H_2O et O_2 ^[227] (réactions I-4 à I-6), et, par conséquent, à une diminution des taux de l'élimination du COT.

I-5.2.3.5. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'irradiation UV d'un catalyseur, généralement un semi-conducteur (ex: TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction ^[182, 228]. Sous l'effet de l'irradiation, si l'énergie du photon absorbée est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, un électron quitte la bande de valence en y créant un trou positif (noté h^+_{vb}), pour aller dans la bande de conduction (notée e^-_{cb}) (réaction I-24). Dans le cas de TiO_2 , la

différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est égale à 3,02 eV, ce qui correspond à la longueur d'onde d'un rayonnement ≤ 400 nm.



Ainsi, les trous (h_{vb}^+) interagissent directement avec le polluant (R) ou avec les molécules d'eau et ions hydroxydes adsorbés à la surface du semi-conducteur (réactions I-25 à I-29) en produisant des radicaux HO^\bullet qui attaquent aussitôt le polluant présent dans la solution [229-231].



La photocatalyse hétérogène TiO_2/UV a permis de traiter des eaux contaminées par les colorants organiques [230, 232] ou par des pesticides PUs [62] et d'éliminer les composés organiques non biodégradables dans les déchets et effluents [229, 233]. Giwa et al [234] ont aussi rapporté que l'excès de TiO_2 créait un effet d'écran vis-à-vis des radiations UV et entravait la photocatalyse du composé.

D'autres études ont montré que certains métaux précieux, comme l'or, le platine et l'argent, pouvaient être utilisés comme dopant pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse [143,144]. De même certains auteurs ont confirmé l'augmentation de la cinétique de photocatalyse en présence de peroxyde d'hydrogène utilisé seulement en quantité catalytique [232, 234-236]. Cependant, pour des concentrations de H_2O_2 élevées, il apparaît des réactions parasites qui ralentissent la cinétique de dégradation [235].

I-5.2.4. Procédés électrochimiques

I-5.2.4.1. Oxydation anodique ou électrochimie directe

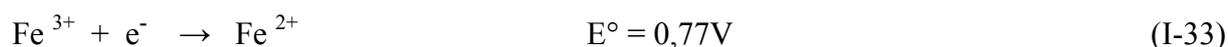
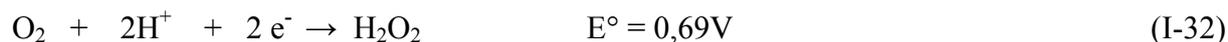
L'oxydation anodique est un traitement électrochimique utilisant comme électrodes de travail des métaux et oxydes métalliques tels que le platine (Pt), le PbO_2 , et oxydes mixtes comme $\text{Ti/RuO}_2\text{-RhO}_2$ (DSA). Récemment une nouvelle anode, le diamant dopé au bore (DDB) (BDD pour boron doped diamond en anglais) [237]. Ce procédé repose sur la production de faibles quantités de radicaux HO^\bullet par adsorption à la surface de l'électrode lors de l'oxydation de l'eau (réactions I-30 et I-31) [182, 238-240].



La quantité de radicaux produite dépend fortement de la nature du matériau d'anode utilisée. Le BDD attire l'attention à cause de sa forte surtension d' O_2 et de la production de radicaux hydroxyles plus mobiles capables d'oxyder les composés organiques (réaction I-31) jusqu'à la minéralisation totale [191, 193, 229, 241, 242]. Ce procédé d'oxydation anodique est bénéfique pour l'environnement, car il n'utilise pas de réactifs chimiques, mais il est cependant limité par le fait que la réaction d'oxydation soit limitée à la surface de l'anode au lieu de se produire dans la masse de la solution. Le transfert de masse vers l'électrode constitue donc un paramètre limitant. De plus, le pouvoir oxydant élevé du BDD peut aussi ralentir la cinétique de dégradation en favorisant des réactions parasites comme l'oxydation du BDD(HO^\bullet) en O_2 , la dimérisation des HO^\bullet en H_2O_2 (réaction I-13) [193, 240] et l'attaque de H_2O_2 par des radicaux HO^\bullet (réaction I-8) [193, 243].

I-5.2.4.2. Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est une méthode d'oxydation électrochimique indirecte, qui utilise les ions ferreux ou ferriques comme catalyseur pour produire *in situ* des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) en milieu homogène *via* la réaction de Fenton. L'aspect le plus important de ce procédé est la génération *in situ* du réactif de Fenton par électrochimie. Une production continue de peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux est assurée par la réduction de l'oxygène moléculaire dissous sur une cathode appropriée telle que le feutre de carbone ou une électrode à diffusion d'oxygène (réaction I-32) [191, 242, 244-247]. L'attaque du peroxyde d'hydrogène ainsi formé par le fer ferreux (ajouté initialement comme catalyseur) selon la réaction de Fenton (réaction I-3) conduit à la formation de radicaux hydroxyles [191]. Les ions ferriques Fe^{3+} issus de cette réaction seront ensuite réduits en Fe^{2+} (réaction I-33), ce qui conduit à une régénération catalytique rapide du catalyseur (Fe^{2+}) et une production continue de radicaux hydroxyles tout au long de l'électrolyse (Figure I-4) [187].



Plusieurs travaux développés au laboratoire LGE ont prouvé l'efficacité et la simplicité du procédé électro-Fenton pour la dégradation et la minéralisation de polluants industriels, de pesticides, de polluants pharmaceutiques, de colorants, etc. [186, 248-253]. Ce procédé a aussi été

appliqué à la décontamination des eaux, des sols et des effluents industriels [177, 186, 253]. Il présente l'avantage d'être peu coûteux, de conduire à une dégradation rapide et à une minéralisation complète des composés organiques [162]. Virkutyte et al [254, 255], ont montré que le procédé électro-Fenton était un bon moyen de lutte contre l'eutrophisation des cours d'eau, grâce à sa grande capacité de dénitrification des milieux aqueux. Cependant, son efficacité dépend fortement de divers paramètres expérimentaux comme le pH du milieu, la température, la nature de l'électrode, et surtout la concentration initiale et la nature du catalyseur [212, 241, 256-261]. Une bonne optimisation de ces différents paramètres permet généralement de minimiser les réactions parasites et d'atteindre ainsi une minéralisation quasi-totale.

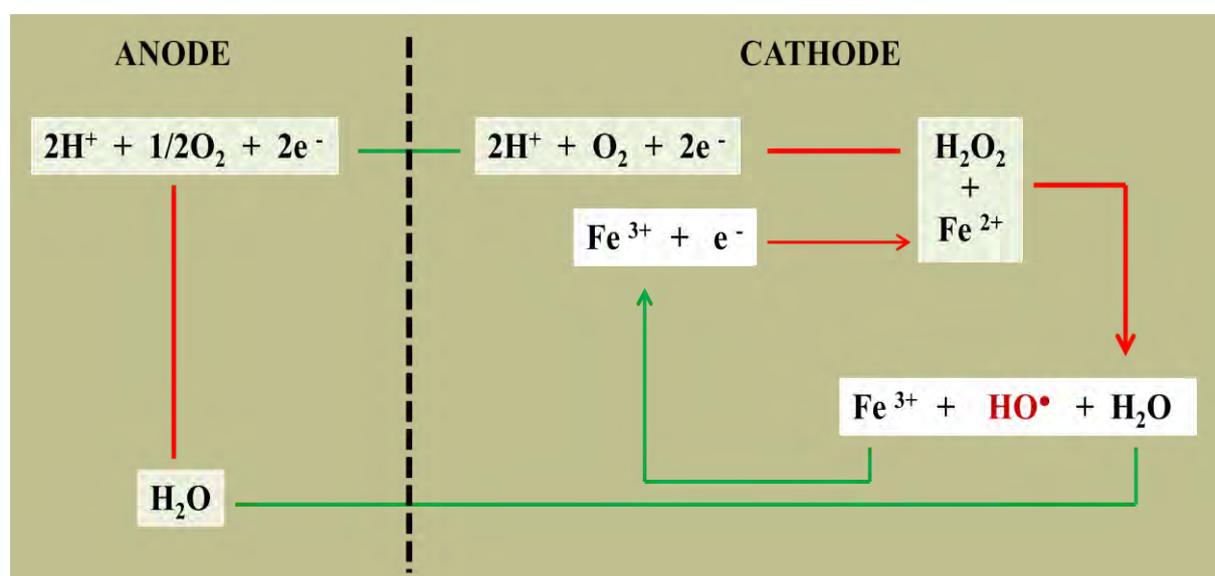


Figure I-5. Schéma simplifié de production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [187, 190].

I-5.2.4.3. Photo-électro -Fenton (PEF)

Le procédé photo-électro-Fenton (PEF) permet de générer un supplément de radicaux hydroxyles dans le système électro-Fenton en procédant à l'irradiation de la solution par des radiations UV (réaction I-34). En outre, la photolyse favorise la régénération continue du fer II, donc la production supplémentaire de radicaux HO• dans le milieu (Figures I-3 et I-4), ce qui augmente l'efficacité de la réaction électro-Fenton dans les cas où le procédé électro-Fenton seul ne permet pas une minéralisation d'intermédiaires tels que les complexes Fe^{III} - acides carboxyliques (réaction I-34) [262, 263].



Comme dans le cas du procédé électro-Fenton, l'efficacité du procédé PEF dépend aussi de la densité du courant appliqué et du pH du milieu [259, 261]. Brillas et al ont développé un procédé photo-électro-Fenton par irradiation solaire (méthode PEF solaire) dans le traitement de colorants et de composés organiques réfractaires [202, 243, 263]. Le PEF solaire présente l'avantage d'être bénéfique du point de vue énergétique [263].

I-5.2.5. Sonolyse

IL s'agit d'un POA qui utilise des ultrasons de fréquence comprises entre 15 et 100 MHz. Les micropolluants organiques en solutions aqueuses soumis aux ultrasons de haute fréquence peuvent subir une dégradation par suite de la formation de radicaux hydroxyles et peroxy-hydroxyles (HO_2^\bullet) (réactions I-35 et I-36) issus de la rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène [182].



Les ultrasons peuvent également agir directement en créant des bulles de cavitation qui se comportent comme des microréacteurs éjectant dans le milieu les radicaux hydroxyles qui agissent sur les composés en solution [182]. Ce système est réputé efficace sur le traitement de boues biologiques et d'effluents industriels [182]. Weng et al [264] ont montré lors du traitement du colorant *direct bleu 15* la nécessité de coupler l'irradiation aux ultrasons avec le procédé électro-Fenton pour améliorer son efficacité dans la décoloration des eaux usées. De même, lors d'une étude, Makounova et al [265] ont associé les ultrasons à l'électrochimie directe pour améliorer l'oxydation du diuron.

I-6. CONCLUSION

La maîtrise du devenir des polluants organiques dans l'environnement ainsi que l'utilisation de méthodes d'analyse appropriées pour les détecter dans les différents compartiments environnementaux, devraient permettre de mieux préserver l'environnement. Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différentes méthodes utilisées pour l'analyse des pesticides BPU dans différentes matrices environnementales en raison des risques sanitaires et environnementaux qu'ils engendrent. La chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide à haute performance sont les méthodes analytiques les plus souvent utilisées pour déterminer les résidus de BPU dans les eaux naturelles, les sols, les fruits et

légumes. Elles sont couplées à plusieurs types de détecteurs comme l'UV-DAD, la spectrométrie de masse, l'électrochimie, la fluorescence et la chimiluminescence. Dans le cas de BPU's thermiquement instables, il est préférable d'employer la chromatographie liquide. Les valeurs des LD et LQ de ces méthodes chromatographiques sont généralement inférieures aux valeurs-limites imposées par la législation Européenne.

Comme la spectroscopie de fluorescence classique ne permet pas d'analyser les composés naturellement non ou peu fluorescents, on les soumet à une irradiation UV (lampes UV ou Laser) pour les transformer en photoproduits plus fluorescents, Il s'agit de la méthode dite de fluorescence photoinduite (méthode PIF). Cette méthode s'est avérée très sélective et très sensible et a permis la quantification de pesticides dans divers échantillons d'eaux naturelles ou des formulations commerciales avec des limites de détection et de quantification de l'ordre du ng mL^{-1} . Ses performances sont sensiblement améliorées avec l'usage de cyclodextrines ou de micelles, en raison de la formation de complexes d'inclusion qui exaltent le signal de fluorescence.

Compte tenu de la pollution de l'environnement, en particulier des eaux, résultant notamment de l'usage excessif des pesticides dans l'agriculture, des méthodes classiques de traitement biologiques, et physico-chimiques ont été proposées. Cependant, ces méthodes sont souvent inefficaces, dans le cas de traitements d'effluents industriels et agricoles, pour lesquels l'oxydation classique reste insuffisante du fait que certains polluants sont réfractaires et que le coût du traitement est très élevé. Par contre, les procédés d'oxydation avancée (POA) qui produisent *in situ* un oxydant très puissant, comme le radical hydroxyle HO^\bullet , s'avèrent plus efficaces, car ils permettent d'oxyder les polluants organiques toxiques /persistants jusqu'à leur minéralisation. Dans le procédé électro-Fenton, les radicaux hydroxyles sont générés à partir du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) électrochimiquement généré en milieu acide. L'efficacité du procédé électro-Fenton peut être améliorée sous irradiation UV (procédé photo-Fenton) par production de radicaux hydroxyles supplémentaires suite à la photoréduction du fer ferrique parallèlement à la réaction de Fenton. Les nombreux et récents travaux rapportés dans ce chapitre bibliographique témoignent du grand intérêt et de l'efficacité des POAs, ainsi que de leurs performances dans le traitement des eaux contaminées par des polluants toxiques et/ou persistants.

Références bibliographiques - Chapitre I

- [1] Sorge F., Imbert P., Laurent C., Minodier P., Banerjee A., Khelfaoui F., Guérin N., Gendrel D. Protection antivectorielle de l'enfant: insecticides et insectifuges. *Archives de Pédiatrie*, 14 (2007) 1442–1450.
- [2] Miliadis G. E., Tsiropoulos N. G., A. Sarlis P. G. High-performance liquid chromatographic determination of benzoylurea insecticides residues in grapes and wine using liquid and solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 835 (1999) 113–120.
- [3] Morenas M. L. E., Delgado M. J. S., Barroso S. R., Diez L. M. P. Direct determination of monolinuron, linuron and chlorbromuron residues in potato samples by gas chromatography with a nitrogen–phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 1011 (2003) 143–153.
- [4] Rumeau A. Master 2: Science du Risque dans le domaine de la Santé. Evaluation des risques sanitaires des pesticides détectés lors de la campagne de mesure d'Atmo Auvergne, 2005.
- [5] Garratt J. and Kennedy A. Use of models to assess the reduction in contamination of water bodies by agricultural pesticides through the implementation of policy instruments: a case study of the Voluntary Initiative in the UK. *Pesticide Management Science*, 62 (2006) 1138–1149.
- [6] Sagratini G., Manes J., Giardina D., Damiani P., Pico Y. Analysis of carbamate and phenylurea pesticide residues in fruit juices by solid-phase microextraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1147 (2007) 135–143.
- [7] Mamy L., Barriuso E., Gabrielle B. Evaluer les risques environnementaux des pesticides: Exemple du désherbage des cultures résistantes ou non au glyphosate. *Innovations Agronomiques*, 3 (2008) 121-143.
- [8] Bodin N., N'Gom Ka R., Le Loch F., Raffray J., Budzinski H., Peluhet L., de Morais L. T. Are exploited mangrove molluscs exposed to Persistent Organic Pollutant contamination in Senegal, West Africa? *Chemosphere*, 84 (2011) 318–327.
- [9] Rousseau J. M., Rüttimann M., Brinquin L. Intoxications aiguës par neurotoxiques organophosphorés: insecticides et armes chimiques. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, 19 (2000) 588-98.
- [10] Gauthier E., Fortier I., Courchesne F., Pepin P., Mortimer J., Gauvreau D. Environmental pesticide exposure as a risk factor for alzheimer's disease: A case-control study. *Environmental Research Section A*, 86 (2001) 37-45.
- [11] Blanchoud H., Guigon E. M., Farrugia F., Chevreuil M., Mouchel J. M. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Science of the Total Environment*, 375 (2007) 168–179.
- [12] Labreuche J., Le Souder C., Castillon P., Ouvry J. F., Real B., Germon J. C., de Tourdonnet S. Evaluation des impacts environnementaux des Techniques Culturelles Sans Labour en France. ADEME-ARVALIS, (2007) p 400.
- [13] Ramade F. Caractères écotoxicologiques et impact environnemental potentiel des principaux insecticides utilisés dans la lutte anti-acridienne. *La lutte anti-acridienne*, Paris (1991) 179-191.
- [14] Roche P. A., Billen G., Bravard J. P., Décamps H., Pennequin D., Vindimian E., Wasson J. G. Les enjeux de recherche liés à la directive-cadre européenne sur l'eau. *C. R. Geoscience*, 337 (2005) 243–267.
- [15] Barrette É. Pesticides et eau souterraine: Prévenir la contamination en milieu agricole. Québec 2006. <http://www.mddep.gouv.qc.ca>

- [16] Zablotowicz R. M., Locke M. A., Gaston L. A., Bryson C. T. Interactions of tillage and soil depth on fluometuron degradation in a Dundee silt loam soil. *Soil & Tillage Research*, 57 (2000) 61-68.
- [17] Chefetz B., Bilkis Y. I., Polubesov T. Sorption–desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research*, 38 (2004) 4383–4394.
- [18] Hsiao Y. L., Ho W. H., Yen J. H. Vertical distribution in soil column and dissipation in soil of benzoylurea insecticides diflufenoxuron, flufenoxuron and novaluron and effect on the bacterial community. *Chemosphere*, 90 (2013) 380–386.
- [19] Auvergne A. Les pesticides dans l’air en France et en Auvergne: Etat des lieux. Version 1 (2006). <http://www.atmoauvergne.asso.fr>
- [20] Mbaye M., Gaye Seye M. D., Coly A., Tine A., Aaron J. J. Usefulness of cyclodextrin media for the determination of α - cypermethrin by photochemically induced fluorescence: Analytical applications to natural waters. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 394 (2009) 1089–1098.
- [21] Traoré S. K., Dembélé M. K., Yao V. K., Bekro Y. A., Legube M. P., Houenou P. Etude cinétique de la dégradation de l’endosulfan en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse. *Afrique Science*, 03:3 (2007) 362 - 377.
- [22] Salvestrini S., Di Cerbo P. and Capasso S. kinetics and mechanism of hydrolysis of phenylureas. *Journal of The Chemical Society-Perkin Transactions 2*, (2002), 1889–1893.
- [23] Devipriya S., Yesodharan S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86 (2005) 309–348.
- [24] Halladja S., Khodja A. A., Halle A. T., Boulkamh A., Richard C. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere*, 69 (2007) 1647–1654.
- [25] Badawi N., Rønhede S., Olsson S., Kragelund B. B., Johnsen A. H., Jacobsen O. S., Aamand J. Metabolites of the phenylurea herbicides chlorotoluron, diuron, isoproturon and linuron produced by the soil fungus *Mortierella sp.* *Environmental Pollution*, 157 (2009) 2806–2812.
- [26] Daumer M. L., Beline F., Guiziou F., Sperandio M. Influence of pH and Biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater. *Biosystems Engineering*, 96 (2007) 379–386.
- [27] Selvam K., Swaminathan K., Chae K. S. Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora sp.* *Bioresource Technology*, 88 (2003) 115–119.
- [28] Selvakumar S., Manivasagan R., Chinnappan K. Biodegradation and decolourization of textile dye wastewater using *Ganoderma lucidum*. *3 Biotechnology*, 2012. DOI 10.1007/s13205-012-0073-5.
- [29] Marliere F., Dupuy C. Mesure des pesticides dans l’atmosphère. Rapport INERIS DRC-00–23449– AIRE – 569a-CDu-FMr, (2000).
- [30] Schrack D., Coquil X., Ortar A., Benoît M. Rémanence des pesticides dans les eaux issues de parcelles agricoles récemment converties à l’Agriculture Biologique. *Innovations Agronomiques*, 4 (2009) 259-268.
- [31] Zablotowicz R. M., Locke M. A., Gaston L. A. Tillage and cover effects on soil microbial properties and fluometuron degradation. *Biology and Fertility of Soils*, 44 (2007) 27–35.
- [32] Marsella A. M., Jaskolka M., Mabury S. A. Aqueous solubilities, photolysis rates and partition coefficients of benzoylphenylurea insecticides. *Pesticide Management Science*, 56 (2000) 789-794.

- [33] Baskaran S. and Kennedy I. R. Sorption and desorption kinetics of diuron, fluometuron, prometryn and pyriithiobac sodium in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 34:6 (1999) 943-963.
- [34] Tomlin C. D. S (Ed.). *The Pesticide Manual*, 12th ed., British Crop Protection Council, Surrey, UK, 626, 709 (2000).
- [35] Martinez R. C., Gonzalo E. R., Hernández E. H., Méndez J. H. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 517 (2004) 71–79.
- [36] Rankins Jr. A., Shaw D. R., Kingery W. L. Comparison of fluometuron sorption to soil from a filter strip and cropped field. *Weed Science*, 50 (2002) 820–823.
- [37] Blanche S. B., Shaw D. R., Massey J. H., Boyette M., Smith M. C. Fluometuron adsorption to vegetative filter strip components. *Weed Science*, 51 (2003) 125–129.
- [38] Matsumura F. Studies on the action mechanism of benzoylurea insecticides to inhibit the process of chitin synthesis in insects: A review on the status of research activities in the past, the present and the future prospects. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 97 (2010) 133–139.
- [39] Rachid R., Berrebbah H. D., Djebbar M. R. Growth, Chitin and Respiratory Metabolism of tetrahymena pyriformis exposed to the insecticide novaluron. *American-Eurasian Journal of Agriculture & Environmental Sciences*, 3 (2008) 873-881.
- [40] Rachid R., Saci F. Z., Berrebbah H. and Djebbar M. R. Toxic Effects of Combined Molecule from Novaluron and Diflubenzuron on Paramecium caudatum. *American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences*, 1:2 (2009) 74-80.
- [41] Tilak R., Verma A. K. & Wankhade U. B. Effectiveness of Diflubenzuron in the control of houseflies. *Journal of Vector Borne Diseases*, 47 (2010) 97–102.
- [42] Hermosin M. C., Calderon M. J., Aguer J. P., Cornejo J. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pesticide Management Science*, 57 (2000) 803-809.
- [43] Mansy A. and El-Bestawy E. Toxicity and biodegradation of fluometuron by selected cyanobacterial species. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 18 (2002) 125–131.
- [44] Quintas G., Noe A. M., Parrilla C., Garrigues S., de la Guardia M. Fourier transform infrared determination of Fluometuron in pesticide formulations. *Vibrational Spectroscopy*, 31 (2003) 63–69.
- [45] European Food Safety Authority: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluometuron. *EFSA Journal* 2011, 9 (1958) 54. doi:10.2903/j.efsa.2011.1958. www.efsa.europa.eu/efsajournal
- [46] Reaves E., Nielsen A., Rothwell K. Revised HED risk assessment for phase III of the reregistration eligibility decision (RED). Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, September 2005.
- [47] Freitag D. and Scheunert I. Fate of [¹⁴C]monolinuron in potatoes and soil under outdoor conditions. *ecotoxicology and environmental safety*, 20 (1990) 256-268.
- [48] INERIS. Maitriser le risque pour un développement durable. Monolinuron, validation groupe d'experts: Version 2, Octobre 2009. http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-08_en.pdf

- [49] Guzzella L., Pozzoni F. & Giuliano G. Field Study on mobility and persistence of linuron and monolinuron in agricultural soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 78:1 (2000) 87-106.
- [50] Canle L. M., Rodriguez S., Vazquez L. F. R., Santaballa J. A., Steenken S. First stages of photodegradation of the urea herbicides fenuron, monuron and diuron. *Journal of Molecular Structure*, 565-566 (2001) 133-139.
- [51] Tixier C., Meunier L., Bonnemoy F., Boule P. Phototransformation of three herbicides: chlorbufam, isoproturon, and chlorotoluron. Influence of irradiation on toxicity. *International Journal of Photoenergy*, 2 (2000) 1-8.
- [52] Schuphan I. and Ebing W. Metabolism and balance studies of [¹⁴C]monolinuron after use in spinach followed by cress and potato cultures. *Pesticide Biochemistry And Physiology*, 9 (1978) 107- 118.
- [53] Locke M. A., Zablotowicz R. M., Steinriede R. W., Kingery W. L. Degradation and sorption of fluometuron and metabolites in conservation tillage soils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 55 (2007) 844-851.
- [54] Eisler R. Diflufenuron Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. Biological report 4, (1992) 1-35.
- [55] Rodríguez E., Balugera G. Z., Sampedro M., Goicolea M. A., Barrio R. J. Persistence of diflufenuron on conifer forest foliage in a Mediterranean-climatee following aerial application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83:5 (2003) 433-442.
- [56] Weaver M. A., Zablotowicz R. M., Locke M. A. Laboratory assessment of atrazine and fluometuron degradation in soils from a constructed wetland. *Chemosphere*, 57 (2004) 853–862.
- [57] Khadrani A., Murandi F. S., Steiman R., Vroumsia T. Dégradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. *Chemosphere*, 38 (1999) 3041-3050.
- [58] Fenoll J., Hellina P., Martínez C. M., Flores P., Navarro S. High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and un amended soils. *Journal of Chromatography A*, 1257 (2012) 81– 88.
- [59] Salvestrini S., Capasso S., Iovino P. Catalytic effect of dissolved humic acids on the chemical degradation of phenylurea herbicides. *Pesticide Management Science*, 64 (2008) 768–774.
- [60] Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigne J. Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved organic material and aromatic ketones. *Environmental Science & Technology*, 29 (1995) 1822–1831.
- [61] Gerecke A., Canonica S., Muller S. R., Scharer M., Schwarzenbach A. P. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 3915-3923.
- [62] Khodja A. A., Boulkamh A., Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides. *Photochemistry & Photobiological Science*, 3 (2004) 145-156.

- [63] Farran A. et S. Ruiz. Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A*, 1024 (2004) 267–274.
- [64] Djebbar K. E., Zertal A., Debbache N., Sehili T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 88 (2008) 1505–1512.
- [65] Oturan N., Edelahi M. C., Oturan M. A., Aaron J. J., Podvorica F. I., El-Kacemi K. Comparative study of degradation of herbicide diuron residues in water by various Fenton's reaction-based advanced oxidation processes. *Proceedings of BALWOIS Conference - Ohrid, Republic of Macedonia*, (2010).
- [66] Rodriguez E., Barrio R. J., A. Goicolea., Balugera Z. G. Determination of diflufenzuron and its main metabolites in forestry matrices by liquid chromatography with on-line diode-array and electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 384 (1999) 63-70.
- [67] European Agency For The Evaluation Of Medical Products-Veterinary Medicines Evaluation Unit. EMEA/MRL/486/98-FINAL, November 1998.
- [68] Aymonier C., Beslin P., Cansell C. J. F. Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound: the fenuron. *Journal of Supercritical Fluids*, 17 (2000) 45–54.
- [69] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M. A., Couderchet M., Aaron J. J. Evolution of the diuron toxicity in aqueous medium during electrochemical treatment. *Proceedings of BALWOIS Conference - Ohrid, Republic of Macedonia*, (2008).
- [70] Oturan M. A., Edelahi M. C., Oturan N., El kacemi K., Aaron J. J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 82–89.
- [71] Dao Y. H., Laat J. D. Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH. *Water Research*, 45 (2011) 3309 - 3317.
- [72] Tixier C., Sancelme M., Aït-Aïssa S., Widehem P., Bonnemoy F., Cuer A., Trufaut N., Veschambre H. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter*, sp. N 2: Structure ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, 46 (2002) 519 - 526.
- [73] Kolbe A. and Schütte H. R. On the behaviour of fenuron, monuron, and metobromuron in soils and plants. *Biochemistry and Physiology Pflanzen*, 182 (1987) 269-285.
- [74] Zablotowicz R. M., Schrader K. K. & Locke M. A. Algal transformation of fluometuron and atrazine by N-dealkylation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 33 (1998) 511-528
- [75] Borner H., Burgemeister H., Schroeder M. Untersuchungen iiber aufnahme, verteilung und abbau von hamstotfherbiziden durch kuhurpflanzen, unkluter und mikroorganismen. *Z. Pjlnzenkr. PjZunzenschutz*, 76 (1969) 285.
- [76] Schuphan I. Zum metabolismus von phenylharnstoffen, II. Abbau und metabolismus von monolinuron-O-methyl-¹⁴C im boden. *Chemosphere*, 3 (1974) 127.
- [77] Schuphan I. Zum metabolismus von phenylhamstoffen, III. Metabolismus von monolinuron-Omethyl-¹⁴C in *Chlorella pyrenoidosa*. *Chemosphere*, 3 (1974) 131.
- [78] Tanaka F. S., Swanson H. R., Frear D. S. An unstable hydroxymethyl intermediate formed in the metabolism of 3-(4-chlorophenyl)-lmethylurea in cotton. *Phytochemistry*, 11 (1972) 2701.

- [79] Schuphan I. and Ebing W. Zum metabolismus von phenylhamstoffherbiziden, V. Metabolismus von hydroxyliertem monolinuron in spinat. *Chemosphere*, 4 (1975) 307.
- [80] Lee S. S. and Fang S. C. Metabolism of monuron in excised leaves of corn and bean plants. *Weed Research*, 13 (1973) 59.
- [81] Engelhardt G., Wallnofer P. R., Plapp R. Identification of N,O-dimethylhydroxylamin as a microbial degradation product of the herbicide, linuron. *Application of Microbial*, 23 (1972) 664.
- [82] Blot K. Détermination des paramètres permettant d'identifier les produits phytosanitaires susceptibles d'avoir les impacts sur la santé publique les plus importants en France. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique, 2001.
- [83] Went S., Jenkins F., Brown L. Risks of diflufenazuron use to federally threatened california red-legged frog (*Rana aurora draytonii*). Environmental Fate and Effects Division-Office of Pesticide Programs: Washington, D.C. 20460, 2009.
- [84] FAO/WHO: Evaluation Report on Diflufenazuron. WHO Specifications and Evaluations for Public Health Pesticides, WHO 2004. <http://www.who.int/quality/en/>
- [85] WHO. Diflufenazuron in drinking water use for vector control in drinking water sources and containers. Geneva, 2006.
- [86] Diflufenazuron Product-type 18 Insecticide. Swedish Chemicals Agency, 2007.
- [87] Maduenho L. P. and Martinez C. B. R. Acute effects of diflufenazuron on the freshwater fish *Prochilodus lineatus*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 148 (2008) 265–272.
- [88] Acheuk F. and Mitiche B. D. Toxicité du téflufenazuron sur des larves de cinquième stade de locusta migratoria cinerascens (Fabricius, 1781) (*Orthoptera: Acrididae*). *Lebanese Science Journal*, 14:1 (2013) 61-71.
- [89] Schaefer C. H., Colwell A. E., Dupras E. F Jr. The occurrence of pchloro- aniline and p-chlorophenylurea from the degradation of diflufenazuron in water and fish. *Proceedings of the California Mosquito and Vector Control Association*, 48 (1980) 84–89.
- [90] Osano O., Klamerc H. J. C., Pastorc D., Bleeker E. A. J. Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius*. *Environmental Pollution*, 119 (2002) 195–202.
- [91] Burgot G., Burgot J. L. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. Méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales. Editions TEC & DOC, (2002) 320.
- [92] Sjöback R., Nygren J., Kubista M. Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrochimica Acta Part A*, 51 (1995) 7-21.
- [93] Pharmaetudes. Spectrofluorimétrie d'absorption-émission moléculaire. www.pharmaetudes.com/ressources/cours%20internat/section1/4Spectrofluorimetrie.pdf
- [94] Wimmer M. J., Smith R. R., Jones J. P. Analysis of diflufenazuron by gas chromatography/mass spectrometry using deuterated diflufenazuron as internal standard. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 39 (1991) 280–286.
- [95] Coly A., Aaron J. J. Fluorimetric analysis of pesticides: Methods, recent developments and applications. *Talanta*, 46 (1998) 815–843.

- [96] Berrada H., Font G., Moltó J. C. Application of solid-phase microextraction for determining phenylurea herbicides and their homologous anilines from vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1042 (2004) 9–14.
- [97] Corral E. C., Delgado M. J. S., Diez L. M. P., Soria A. C. Determination of carbamate, phenylurea and phenoxy acid herbicide residues by gas chromatography after potassium tert-butoxide/dimethyl sulphoxide/ethyl iodide derivatization reaction. *Journal of Chromatography A*, 1209 (2008) 22-28.
- [98] Morais S., Correia M., Domingues V. and Matos C. D. Urea pesticides: Pesticides-strategies for pesticides analysis. M. Stoytcheva (Ed.) (2011), ISBN: 978-953-307-460-3.
- [99] Coly A., Aaron J. J. Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of several aromatic insecticides. *Analyst*, 119 (1994) 1205-1209.
- [100] Aaron J. J. et Coly A. Luminescence methods in pesticide analysis. Applications to the environment. *Analisis*, 28 (2000) 699-709.
- [101] Rodríguez J. J. S., Halko R., Rodríguez J. R. B., Aaron J. J. Environmental analysis based on luminescence in organized supramolecular systems. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 525-545.
- [102] Talebpour Z., Bijanzadeh H. R. A. Selective ^{19}F NMR spectroscopic method for determination of insecticide diflubenzuron in different media. *Food Chemistry*, 105 (2007) 1682–1687.
- [103] Garrigues S., Vidal M. T., Galignani M., Guardia M. On-line preconcentration and flow analysis–Fourier transform infrared determination of carbaryl. *Analyst*, 119 (1994) 659-664.
- [104] Daghbouche Y., Garrigues S., Guardia M. Solid phase preconcentration–Fourier transform infrared spectrometric determination of carbaryl and 1-naphthol. *Analytica Chimica Acta*, 314 (1995) 203-212.
- [105] Wang S., Allan R. D., Skerritt J. H., Kennedy I. R. Development of a class-specific competitive ELISA for the benzoylphenylurea insecticides. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 46 (1998) 3330-3338.
- [106] Bicchi C., Balbo C., Binello A., D'Amato A. HPLC-UV Determination of pesticide residues at 0.01 ppm in apple and pear pulp used for baby food. *Journal of High Resol. Chromatography*, 19 (1996) 105-110.
- [107] Gil Garcia M. D., Galera M. M., Martinez D. B., Gallego J. G. Determination of benzoylureas in ground water samples by fully automated on-line pre-concentration and liquid chromatography fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1103 (2006) 271–277.
- [108] Galera M. M., Gil Garcia M. D., Valverde R. S. Determination of photoirradiated high polar benzoylureas in tomato by HPLC with luminol chemiluminescence detection. *Talanta*, 76 (2008) 815–823.
- [109] Mensah J. K., Lundanes E., Greibrokk T., Holen B. Determination of diflubenzuron in apples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 765 (1997) 85–90
- [110] Stan H. J., Klaffenbach P. Determination of thermolabile urea pesticides after derivatization with HFBA using GC-ECD and confirmation by means of GC-MSD. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 339 (1991) 40–45.
- [111] Karg F. P. M. Determination of phenylurea pesticides in water by derivatization with heptafluorobutyric anhydride and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 634 (1993) 87–100.

- [112] Rabenort B., de Wilde P. C., de Boer F. G, Korver P. K, Diprima S. J, Cannizarro R. D. In: Zweig G, Sherma J (eds) Analytical methods for pesticides and plant growth regulators. Academic, New York, (1978) 57–72.
- [113] Worobey B. L., Webster G. R. B. Gas–liquid chromatographic determination of diflubenuron (Dimilin) in water as its trifluoroacetyl derivative. *Journal of Association off Analytical Chem.istry*, 60 (1977) 213–217.
- [114] De Kok A., Van Opstal M., De Jong T., Hoogcarspel B., Geerdink R. B., Frei R. W & Brinkman U. A. Th. The use of various chromatographic techniques for the determination of phenylurea herbicides and their corresponding anilines in environmental samples, II. Applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 18:1-2 (1984) 101-123.
- [115] Selvik A., Hansen P. K., Ervik A., Samuelsen O. B. The stability and persistence of diflubenzuron in marine sediments studied under laboratory conditions and the dispersion to the sediment under a fish farm following medication. *The Science of the Total Environment*, 285 (2002) 237-245.
- [116] Careri M., Mangia A., Musci M. Application of liquid chromatography-mass spectrometry interfacing systems in food analysis: pesticide, drug and toxic substances residues. *Journal of Chromatography A*, 727 (1996) 153-184.
- [117] Ferrer I., Thurman E. M. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1175 (2007) 24–37.
- [118] Bedendo G. C., Jardim I. C. S. F., Carasek E. Multiresidue determination of pesticides in industrial and fresh orange juice by hollow fiber microporous membrane liquid–liquid extraction and detection by liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 88 (2012) 573–580.
- [119] Galera M. M., Lopez T. L., Gil-Garcia M. D., Vidal J. L. M., Vazquez P. P. Determination of benzoylureas in tomato by high-performance liquid chromatography using continuous on-line post-elution photoirradiation with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 918 (2001) 79–85.
- [120] Pena A. M., Mahedero M. C., Sánchez A. B. Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase-extraction high performance liquid chromatography with photoinduced-fluorimetric detection. *Talanta*, 60 (2003) 279-285.
- [121] Bichon E., Dupuis M., Le Bizec B., André F. LC–ESI-MS/MS determination of phenylurea and triazine herbicides and their dealkylated degradation products in oysters. *Journal of Chromatography B*, 838 (2006) 96–106.
- [122] Valenzuela A. I., Lorenzini R., Redondo M. J., Font G. Matrix solid-phase dispersion microextraction and determination by high-performance liquid chromatography with UV detection of pesticide residues in citrus fruit. *Journal of Chromatography A*, 839 (1999) 101–107.
- [123] Mughari A. R., Vazquez P. P., Galera M. M. Analysis of phenylurea and propanil herbicides by solid-phase microextraction and liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 593 (2007b) 157-163.
- [124] Mou R. X., Chen M. X., Zhi J. L. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. *Journal of Chromatography B*, 875 (2008) 437–443.

- [125] Martinez R. C., Hermida G. C., Gonzalo E. R, Bravo F. E. S, J. Mendez H. Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1002 (2003) 1–12.
- [126] Pena F., Cardenas S, Gallego M, Valcarcel M. Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS. *Talanta*, 56 (2002) 727–734.
- [127] Belton P. S., Colquhoun I. J., Kemsley K., Delgadillo, I., Roma P., Dennis M. J., et al.. Application of chemometrics to the ^1H NMR spectra of apple juices: Discrimination between apple varieties. *Food Chemistry*, 61 (1998) 207–213.
- [128] Aman R., Biehl J., Carle R., Conrad J., Beifuss U., Schieber A. Application of HPLC coupled with DAD, APCI-MS and NMR to the analysis of lutein and zeaxanthin stereoisomers in thermally processed vegetables. *Food Chemistry*, 92 (2005) 753–763.
- [129] Dupuy N., Barbry D., Bria M., Marquis S., Vrielynek L., Kister J. ^1H NMR study of inclusion compounds of phenylurea derivatives in β -cyclodextrin. *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 1051–1057.
- [130] Wang S., Hill A. S., Kennedy I. R. Rapid on-site immunoassay for diflufenzuron in grains. *Analytica Chimica Acta*, 468 (2002) 209–215.
- [131] Mbaye O. M. A., Gaye Seye M. D., Coly A., Tine A., Oturan M. A., Oturan N., Aaron J-J. Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness. *Microchemical Journal*, 110 (2013) 579–586.
- [132] Szoko E., Tabi T. Analysis of biological samples by capillary electrophoresis with laser induced fluorescence detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 53 (2010) 1180–1192.
- [133] Taketani F., Kanaya Y., Nakamura T., Koizumi K., Moteki N., Takegawa N. Measurement of fluorescence spectra from atmospheric single submicron particle using laser-induced fluorescence technique. *Journal of Aerosol Science*, 58 (2013) 1–8.
- [134] Acharyulu G. V. S. G., Sankari M., Kumar P. V. K., Suryanarayana M.V. Hyperfine structure and isotope shift measurements of the $4f\ ^76s^2\ (^8S_{7/2}) - 4f\ ^76s6p\ (^8P_{9/2})$ 601,8154 nm transition in Eu I by laser induced atomic beam fluorescence spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 133 (2014) 251–263.
- [135] Giamarchi P., L Burel., Stephan L., Lijour Y., Le Bihan A. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part I. Optimisation of the analytical system by use of experimental design methodology. Application to the direct quantification of traces of benzo[a]pyrene. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374 (2002) 490–497.
- [136] Le Bihan A., Lijour Y., Giamarchi P., Deschamps L. B., Stephan L. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part II: Direct determination of lead content in seawater by electrothermal atomization–laser-excited atomic fluorescence (ETA–LEAF). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 815–819.
- [137] Burel L., Giamarchi P., Stephan L., Lijour Y., Le Bihan A. Molecular and atomic ultra trace analysis by laser induced fluorescence with OPO system and ICCD camera. *Talanta*, 60 (2003) 295–302.
- [138] Maroto A., Kissingou P., Diascorn A., Benmansour B., Deschamps L., Stephan L., Cabon J. Y., Giamarchi P. Direct laser photo-induced fluorescence determination of bisphenol A. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 401 (2011) 3011–3017.

- [139] Diaw P. A., Maroto A., Mbaye O. M. A., Gaye-Seye M. D., Stephan L., Coly A., Deschamps L., Tine A., Aaron J-J., Giamarchi P. Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence. *Talanta*, 116 (2013) 569–574.
- [140] Bautista A., Aaron J-J., Mahedero M. C and de la Peña A. M. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analisis*, 27 (1999) 857-863.
- [141] Coly A., Aaron J-J. Sensitive and rapid flow injection analysis of sulfonylurea herbicides in water with micellar-enhanced photochemically induced fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 392 (1999) 255- 264.
- [142] Mahedero M. C., De la Peña A. Muñoz, Bautista A. and Aaron J-J. An investigation of inclusion complexes of cyclodextrins with phenylurea herbicides by photochemically-induced fluorescence. *Analytical Applications. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 42 (2002) 61–70.
- [143] Mou R. X., Chen M. X., Zhi J. L. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. *Journal of Chromatography B*, 875 (2008) 437-443.
- [144] Mbaye M., Gaye Seye M. D., Aaron J-J., Coly A., Tine A. Application of flow injection analysis-photo-induced fluorescence (FIA-PIF) for the determination of α -cypermethrin pesticide residues in natural waters. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 400 (2011) 403–410.
- [145] Guigand S. I., Leverend E., Gaye-Seye M. D., Aaron J-J. A new on-line micellar-enhanced photochemically-induced fluorescence method for determination of phenylurea herbicide residues in water. *Luminescence*, 20 (2005) 138–142.
- [146] Schumacher B. A. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. US. Environmental Protection Agency, 2002.
- [147] Plumb J. J., Bell J., Stuckey D. C. Microbial Populations Associated with Treatment of an Industrial Dye Effluent in an Anaerobic Baffled Reactor. *Applied And Environmental Microbiology*, 67 (2001) 3226–3235.
- [148] Balloy G., Herault S., Israel R., Robin A., Saout C., Tracol R. Les pesticides dans l'eau potable. *Eau et Santé, Rapport 2001-2003*.
- [149] Zhao R., Novak J. T., Goldsmith C. D. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. *Water Research*, 46 (2012) 3837-3 848.
- [150] Assadi M. M., Rostami K., Shahvali M., Azin M. Decolorization of textile wastewater by *Phenerochaete chrysosporium*. *Desalination*, 141 (2001) 331-336.
- [151] Leal L. H., Soeter A. M., Kools S. A. E., Kraak M. H. S., Parsons J. R., Temmink H., Zeeman G., Buisman C. J. N. Ecotoxicological assessment of grey water treatment systems with *Daphnia magna* and *Chironomus riparius*. *Water Research*, 46 (2012) 1038-1044.
- [152] Cano M., Solis M., Diaz J., Solis A., Loera O. and Teutli M. M. Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from *Trametes versicolor*. *African Journal of Biotechnology*, 10 (2011) 12224-12231.
- [153] Selvam K., Swaminathan K., Chae K. S. Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora sp.* *Bioresource Technology*, 88 (2003) 115–119.

- [154] Marttinen S. K., Kettunen R. H., Sormunen K. M., Soimasuo R. M., Rintala J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, 46 (2002) 851–858.
- [155] Kim J., Cai Z., Benjamin M. M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 310 (2008) 356–364.
- [156] Barbot E. and Moulin P. Swimming pool water treatment by ultrafiltration-adsorption process. *Journal of Membrane Science*, 314 (2008) 50–57.
- [157] Berbar Y., Amara M., Kerdjoudj H. Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte. *Desalination*, 223 (2008) 238–242.
- [158] Al Hattab M. T., Ghaly A. E. Disposal and treatment methods for pesticide containing wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Environmental Protection*, 3 (2012) 431-453.
- [159] Glaude P. A., Melius C., Pitz W. J., Westbrook C. K. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for incineration of organophosphorus and fluoroorganophosphorus compounds. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29 (2002) 2469–2476.
- [160] Shaalan H. F., Ghaly M. Y., Farah J. Y. Techno economic evaluation for the treatment of pesticide industry effluents using membrane schemes. *Desalination*, 204 (2007) 265–276.
- [161] Chaudhari L. B., Murthy Z. V. P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. *Journal of Environmental Management*, 91 (2010) 1209–1217.
- [162] Abdessalem A. K., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M A. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 334–341.
- [163] Bruggen B. V. D., Castele C. V. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122 (2003) 435–445.
- [164] Bruggen B. V. D., Lejon L, Castele C V. Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes. *Environmental Science & Technology*, 37:17 (2003) 3733-3738.
- [165] Anselme C., Jacobs E. P. *Water treatment membrane processes*. New York, McGraw Hill Mallevalle, (1996) 401-1087.
- [166] Schlichter B., Mavrov V., Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water. *Desalination*, 168 (2004) 307-317.
- [167] Gao B. Y., Yue Q. Y., Wang Y. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride (PASiC) for water and wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 56 (2007) 225–230.
- [168] Zhang Y., Bruggen B. V. D., Chen G. X., Braeken L., Vandecasteele C. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*, 38 (2004) 163–172.
- [169] Xu X. R., Li H. B., Wang W. H., Gu J. D. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere*, 59 (2005) 893–898.
- [170] Camel V. and B A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, 32 (1998) 3208-3222,.

- [171] Ma J. and Nigel J. D. Graham. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers. *Water Research*, 34 (2000) 3822-3828.
- [172] Wilde M. L., Montipo S, Martins A. F. Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation. *Water Research*, 48 (2014) 280-295.
- [173] Vassoughi M., Borgheai M., Salehi H. and Alemzadeh I. Combined chemical and biochemical process for the treatment of industrial wastewater containing formaldehyde. *Scientia Iranica*, 8 (2001) 223-227.
- [174] Tahmassebi L. A., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. *The Science of the Total Environment*, 291 (2002) 33-44.
- [175] Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003) 33-50.
- [176] Ntampou X., Zouboulis A. I., Samaras P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere*, 62 (2006) 722-730.
- [177] Wang Y., Li X., Zhen L., Zhang H., Zhang Y., Wang C. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230 (2012) 115-121.
- [178] Feki F., Aloui F., Feki M., Sayadi S. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere*, 75 (2009) 256-260.
- [179] Drogui P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C., Rambaud A. Hybrid process, microfiltration-electroperoxidation, for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 186 (2001) 123-132.
- [180] Lucas M. S., Peres J. A., Puma G. L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 235-241.
- [181] Cuevas S. M., Oller I., Aguirre A. R., J. A. Pérez S., S. Rodríguez M. Removal of pharmaceuticals at microg L^{-1} by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 68-74.
- [182] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. F. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau*, 22 (2009) 535-564.
- [183] Kouakou K. Expérimentation du traitement par le système UV des effluents phytosanitaires issus du rinçage des fonds de cuve et des pulvérisateurs: Cas de quatre phénylurées. *European Journal of Scientific Research*, 93 (2012) 301-309.
- [184] Aziz H. A., Othman O. M., Abu Amr S. S. The performance of Electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate. *Waste Management*, 33 (2013) 396-400.
- [185] Aaron J. J. et Oturan M. A. New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. *Environmental Applications. Turk Journal Chemistry*, 25 (2001) 509-520.
- [186] Mousset E., Oturan N., van Hullebusch E. D., Guibaud G., Esposito G., Oturan M. A. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process e Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. *Water Research*, 48:1 (2014) 306-316.

- [187] Oturan M. A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 96–102
- [188] Guivarch É. et Oturan M. A. Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton. *Actualité Chimique*, 277-278 (2004b) 65-69.
- [189] Fdil F., Aaron J. J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M. A. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 16 (2003) 123-142.
- [190] Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 277-278 (2004a) 57-64.
- [191] Oturan M. A., Brillas E. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochemica Acta*, 25 (2007) 1-18.
- [192] Chiron S., Alba A. F., Rodriguez A. and Calvo E. G. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 4 (2000) 366-377.
- [193] Brillas E., Sirès I., Oturan M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109 (2009) 6570-6631.
- [194] Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 85th edition, 2003. CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [195] Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion. *Journal Chemistry Society*, 65 (1984) 899-910.
- [196] Gallard H., De Laat J. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, 42 (2001) 405-413.
- [197] Rivas J. F., Beltran J. F., Gimeno O., Frades J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 49 (2001) 1873-1880.
- [198] Karthikeyan S., Titus A., Gnanamani A., Mandal A. B., Sekaran G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281 (2011) 438–445.
- [199] Wang S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 714-720.
- [200] Dewil R., Baeyens J., Neyens E. Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge. *Journal of Hazardous Materials B*, 117 (2005) 161–170.
- [201] Kang S. F., Liao C. H., Chen M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46 (2002) 923–928.
- [202] Su C. C., Asa M. P., Ratanatamskul C., Lu M. C. Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 83 (2011) 100–105.
- [203] Nam K., Rodriguez W., Kukor J. J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 45 (2001) 11-20.

- [204] Yap C. L., Gan S., Kiat Ng. H. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 83 (2011) 1414–1430.
- [205] Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M. C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 92–98.
- [206] Sun J. H., Sun S. P., Fan M. H., Guo H. Q., Qiao L. P., Sun R. X. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007), 172-177.
- [207] Zhang H., Choi H. J., Huang C. P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 166–174.
- [208] Oturan M. A., Aaron J. J., Oturan N., Pinson J. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pesticide Science*, 55 (1999) 558-562.
- [209] Kavitha V., Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39 (2005) 3062-3072.
- [210] Deng Y. et Englehardt J. D. Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Research*, 40 (2006) 3683-3694.
- [211] Wang Z., Liu Z., Yu F., Zhu J., Chen Y., Tao T. Siderophore-modified Fenton-like system for the degradation of propranolol in aqueous solutions at near neutral pH values. *Chemical Engineering Journal*, 229 (2013) 177–182.
- [212] Gallard H., De Laat J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, 34 (2000) 3107-3116.
- [213] Bianco B., De Michelis I., Vegliò F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 1733–1738.
- [214] Chang M. C., Shu H. Y., Yu H. H. An integrated technique using zero-valent iron and UV/H₂O₂ sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. Acid Black 24 wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, 138 (2006) 574–581.
- [215] Shu H. Y., Chang M. C., Fan H. J. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials B*, 118 (2005) 205-211.
- [216] Šojic D., Despotovic V., Orcic D., Szabo E., Arany E., Armakovic S., Illes E., Schrantz K. G., Dombi A., Alapi T., Nagy E. S., Palagyi A., Vagvolgyi Cs., Manczinger L., Bjelica L., Abramovic B. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. *Journal of Hydrology*, 472–473 (2012) 314–327.
- [217] Xu B., Chen Z., Qic F., Ma J., Wu F. Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 976–982.
- [218] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55 (2004) 35–43.
- [219] Socías E. D. T., Calderero I. F., Oller I., Lozano M. J. T., Yuste F. J., Malato S. Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O₃, O₃/H₂O₂). Toxicity and biodegradability assessment. *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 232–239.

- [220] Turbay E. Y., Jaén E., Graells M., Moya M. P. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 267 (2013) 11–16.
- [221] Torrades F. and Montaña J. G. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments*, 100 (2014) 184-189.
- [222] Liu J., Wu J. Y., Kang C. L., Peng F., Liu H. F., Yang T., Shi L., Wang H. L. Photo-Fenton effect of 4-chlorophenol in ice. *Journal of Hazardous Materials*, 261 (2013) 500–511.
- [223] Ahmed M. M. and Chiron S. Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater. *Water Research*, 48 (2014) 229-236.
- [224] Orbeci C., Untea I., Nechifor G., Segneanu A. E., Craciun M. E. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 122 (2014) 290–296.
- [225] Gómez E. O., Martín M. M. B., García B. E., Pérez J. A. S., Ibáñez P. F. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148–149 (2014) 484– 489.
- [226] Ioannou L. A. and Kassinos D. F. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 703–712.
- [227] Oancea P. and Meltzer V. Photo-Fenton process for the degradation of tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013) 990–994.
- [228] Park H., Park Y., Kim W., Choi W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15 (2013) 1– 20.
- [229] Šíma J., Hasal P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO₂/UV System. *Chemical Engineering Transactions*, 32 (2013) 79-84.
- [230] Dutta S, Parsons S. A, Bhattacharjee C, Jarvis P, S Datta, Bandyopadhyay S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 674–679.
- [231] Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S.M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O’Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331– 349.
- [232] Egerton T. A., Purnama H. Does hydrogen peroxide really accelerate TiO₂ UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16? *Dyes and Pigments* 101 (2014) 280-285.
- [233] Simon J. C., Dauby B, Nonet S. Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF*, 22 (2008).
- [234] Giwa A., Nkeonye P. O., Bello K. A., Kolawole K. A. Photocatalytic decolourization and degradation of C. I. Basic Blue 41 using TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Protection*, 3 (2012) 1063-1069.
- [235] Qourzal S S., Tamimi M., Assabbane A., Ichou Y. A. Influence de certains ions inorganiques, de l’éthanol et du peroxyde d’hydrogène sur la photominéralisation du b-naphtol en présence de TiO₂. *C. R. Chimie*, 10 (2007) 1187-1194.

- [236] Kodom T., Amouzou E., Boundjou G. D., Moctar L. Photocatalytic discoloration of methyl orange and indigo carmine on TiO₂ (P25) deposited on conducting substrates: Effect of H₂O₂ and S₂O₈²⁻. *International Journal Of technology*, 4 (2012) 45-56.
- [237] Patela P. S., Bandrea N., Sarafa A., Ruparella J. P. Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment. *Procedia Engineering*, 51 (2013) 430 – 435.
- [238] Santos V., Diogo J., Pacheco M. J. A., Ciriaco L., Morão A., Lopes A. Electrochemical degradation of sulfonated amines on SI/BDD electrodes. *Chemosphere*, 79 (2010) 637–645.
- [239] Brinzila C. I., Pacheco M. J., Ciriaco L., Ciobanu R. C., Lopes A. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. *Chemical Engineering Journal*, 209 (2012) 54–61.
- [240] Panizza M., Brillas E. and Comninellis Ch. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Environ. Eng. Manage.*, 18 (2008) 139-153.
- [241] Tissot G. B., Anglada A., Christidis P. D., Rossi L., Arey J. S., Comninellis Ch. Kinetic experiments of electrochemical oxidation of iohexol on BDD electrodes for wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*, 23 (2012) 48–51.
- [242] Sirès I., Garrido A. J., Rodriguez R. M., Brillas E., Oturan N., Oturan M. A. Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007b) 382-394.
- [243] El-Ghenymy A., Cabot P. L., Centellas F., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Arias C., Brillas E. Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. *Chemosphere*, 91 (2013) 1324–1331.
- [244] Oturan M. A. and Pinson J. Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 13948-13954.
- [245] Oturan M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 477-478.
- [246] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Arias C., Cabot P. L., Comninellis C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 4487-4496.
- [247] Brillas E., Oturan M. A. Pesticides: Impacts environnementaux, gestion et traitements, M. A. Oturan and J. M. Mouchel, Editors, Chapitre 2, (2007) 66-73.
- [248] Leitner N. K. V. and Doré M. Mécanisme d'action des radicaux HO• sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les système H₂O₂/UN and O₃/H₂O₂. *Water Research*, 31:6 (1997) 1397-1997.
- [249] Diagne M., Oturan N., Oturan M. A. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66 (2007), 841-848.
- [250] Dirany A., Sirès I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81 (2010) 594–602.
- [250] Sires I., Oturan N., Oturan M. A., Rodriguez R. M., Garrido J. A., Brillas E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5493–5503.

- [252] Haidara M., Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 91 (2013) 1304–1309.
- [253] Azri M. et Zerouali D. Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton. Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène. *Revue des Energies Renouvelables*, 16 (2013) 11 – 22.
- [254] Virkutyte J. and Jegatheesan V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe^{2+} ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies. *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2189–2197.
- [255] Virkutyte J., Rokhina E., Jegatheesan V. Optimisation of Electro-Fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1440–1446.
- [256] Ting W. P., Lu M. C., Huang Y. H. Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1484–1490.
- [257] Qiang Z., Chang J. H., Huang C. P. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. *Water Research*, 37 (2003) 1308-1319.
- [258] Liu W., Ai Z., Zhang. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 243 (2012) 257– 264.
- [259] Zhang X., Fu J., Zhang Y., Lei L. A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H_2O_2 in Electro-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, 64 (2008) 116–123.
- [260] Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using carbon felt cathode. *Appl. Catal. B: Environ.*, 83 (2008) 140-149.
- [261] Babuponnusami A., Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1–9.
- [262] Liu S., Zhao X. R., Sun H. Y., Li R. P., Fang Y. F., Huang Y. P. The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system. *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 441–448.
- [263] Moreira F. C., Segura S. G., Vilar V. J. P., Boaventura R. A. R., Brillas E. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solarphotoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143 (2013) 877–890.
- [264] Weng C. H., Lin Y. T., Chang C. K., Liu N. Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 970–977.
- [265] Macounova K., Klima J., Bernard C., Degrand C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457 (1998) 141–147.

CHAPITRE II

MATERIELS ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

II-1. PRODUITS UTILISES

II-1.1. Les pesticides

Dans ce travail, nous avons étudié les pesticides de la famille des benzoylurées comme le diflubenzuron (DFB) et des phénylurées comme le fénuron (FEN) et le monolinuron (MLN). Nous avons d'autre part utilisé d'autres pesticides tels que le fluométuron, le diuron, le linuron, le propanil, le pendiméthaline, le lindane et la carbaryl, qui sont sensés être présents dans les eaux naturelles au Sénégal, soit pour étudier les effets d'interférences avec le DFB, le FEN soit dans l'étude de leur mélange par la méthode d'oxydation électro-Fenton. Tous ces produits nous sont fournis par Sigma-Aldrich sous forme de poudre blanche et sont de qualité analytique avec une pureté supérieure à 99%.

II-1.2. Structure des pesticides BPU's étudiés

Les pesticides benzoyl-phenylurées (BPU's) ont en commun le groupement phénylurée mais des propriétés physico-chimiques différentes selon la nature des substituants des atomes d'hydrogène du groupe $-NH_2$ de l'urée, ce qui leur confère des activités biologiques différentes. D'autres diffèrent par la nature des substituants sur le cycle aromatique. Nous avons représenté sur la figure II-1 la structure générale des phénylurées.. Dans le tableau II-1, nous avons donné les structures et quelques propriétés physico-chimiques du DFB et des phénylurées (FEN, FLM et MLN) étudiés dans ce travail.

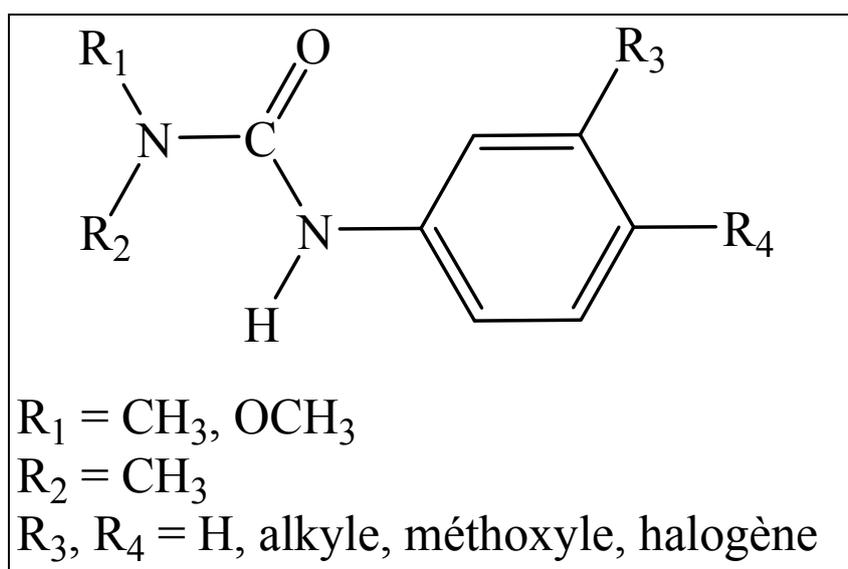
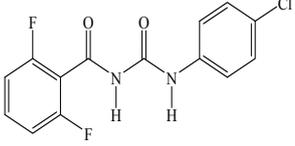
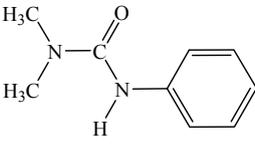
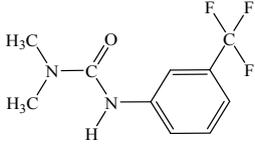
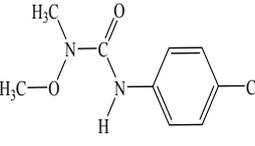


Figure II-1. Structure générale des pesticides phénylurées.

Tableau II-1. Structures et propriétés physico-chimiques des pesticides BPUs étudiés.

Structure	Propriétés physico-chimiques						
	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 20-25°C (mg L ⁻¹)	Densité (g mL ⁻¹)	Point fusion (°C)	Pression de vapeur [mPa]	Log P _{ow}	Réf
<p>DIFLUBENZURON</p>  <p>C₁₄H₉ClF₂N₂O₂</p>	310,68	0,08 à pH 7,0 0,10 à pH 4,0 0,32 à pH 10	1,57	228	0,00012	3,89	[1, 2]
<p>FENURON</p>  <p>C₉H₁₂N₂O</p>	164,20	3850 entre 20-25°C	1,08-1,13	132	26,7 entre 20-25°C	0,7-1,18	[3]
<p>FLUOMETURON</p>  <p>C₁₀H₁₁F₃N₂O</p>	232,20	111	1,39	152,5	0,125 à 25 °C	2,28 à 23,5°C 2,38 à 25°C	[4, 5]
<p>MONOLINURON</p>  <p>C₉H₁₁ClN₂O₂</p>	214,65	735	1,5	81,5	20 à 22°C	2,3	[6]

II-1.3. Les solvants

Tous les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique et leurs provenances sont indiquées dans le tableau II-2.

Pour l'analyse fluorimétrique, les solutions-mères (10⁻³M) de DFB et de FEN ont été préparées dans le méthanol, dans l'éthanol ou dans l'acétonitrile. Les solutions-filles ont été obtenues par dilution à l'aide de micropipettes soit dans ces solvants, soit dans le mélange méthanol-eau (30/70, v/v) à pH neutre et à pH 4 pour le DFB ou préparées dans une solution aqueuse à pH 4 pour le FEN. Le chloroforme et le dichlorométhane ont été utilisés comme

solvants d'extractions en vue d'éliminer les effets d'interférences observés au cours des applications analytiques.

Dans la partie électro-Fenton, les solutions de FLM et de MLN 0,1 mM sont préparées dans l'eau ultra pure obtenue à partir d'un système Millipore Milli RO6 system (résistivité > 18 MΩ cm) à température ambiante. Les pesées ont été effectuées avec une balance de précision à 10^{-4} g. près. Des solutions de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et de sulfate de fer ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été respectivement utilisées comme électrolyte et catalyseur au cours du procédé. Pour la détermination des constantes de vitesses absolues, nous avons utilisé l'acide para hydroxybenzoïque. Pour suivre l'évolution des acides formés lors de la dégradation du FLM et du MLN nous avons utilisé comme standards les acides carboxyliques suivants: acide acétique, acide formique, acide maléique, acide oxalique, acide malonique, acide oxamique et acide tartronique. Nous avons utilisé le nitrite de potassium (KNO_3) et le nitrate de sodium (NaNO_3) pour suivre l'évolution des ions formés.

Dans tous les cas, le pH a été ajusté avec une solution d'acide sulfurique très concentrée pour éviter les variations de volumes et les mesures sont faites à l'aide d'un pH-mètre très sensible.

Tableau II-2. Solvants utilisés dans cette étude.

Produits	Provenance	Produits	Provenance
Méthanol: 99,9 %	Sigma	Acide malonique: 99%	Aldrich
Ethanol	Sigma	Acide oxamique	Acros
Acétonitrile	Sigma	Acide tartronique	Acros
Dichlorométhane	Prolabo	Acide 4-HBenzoïque: 99,7%	Prolabo
Chloroforme	Prolabo	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_2$: 99%	Acros
Acétate d'éthyle	Acros	Na_2CO_3 : 99,8%	Prolabo
Acide sulfurique: > 98%	Acros	Na_2HCO_3 : 99,7%	Flula
Acide acétique: 99%	Acros	$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 99,5%,	Acros
Acide formique	Acros	Na_2SO_4	Aldrich
Acide maléique: 99%	Sigma	KNO_3 (pureté >99%)	Fluka
Acide oxalique: 99,5%	Flula	NaNO_2 (pureté >99%)	Fluka

II-2. INSTRUMENTATION

II-2.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante grâce à un spectrophotomètre model Lamda 10 piloté par le logiciel Winlab. Des cuves parallélépipédiques en quartz avec deux faces polies de trajet optique d'un cm ont été utilisées pour les mesures.

II-2.2 Spectres de fluorescence

II-2.2.1 Spectres de fluorescence photoinduite classique (PIF UV)

Les mesures de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre Kontron SFM-25, couplé à un micro-ordinateur doté du logiciel LCWIN-25 permettant l'acquisition des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence.



Figure II-2. Spectrofluorimètre KONTRON SFM-25 utilisé en PIF classique.

II-2.2.2 Système d'irradiation de la méthode PIF classique

Les réactions de photolyse en phase stationnaire sont effectuées avec une source constituée d'une boîte d'alimentation Oriol 8000 équipée d'une lampe à vapeur de mercure type Osram de puissance 200 W (Osram HBO) et d'un ventilateur. Elles consistent à irradier la solution de pesticide pendant un intervalle de temps fixe. La solution étant contenue dans une cuve en quartz de type Hellma standard (Mullheim, Allemagne), d'épaisseur 1 cm et placé sur un banc optique à 30 cm de la lampe à mercure.

II-2.2.3 Spectres de fluorescence photoinduite par laser et mode de détection

Pour les mesures de fluorescence photoinduite par laser, la source d'irradiation est un laser ND : YAG accordable de série Powerlite Precision 9010 (Continuum, Santa Clara, États-Unis) pulsée à une fréquence de répétition de 10 Hz, avec un Sunlite EXOPO et FX- 1 UV système d'extension de fréquence à partir du continuum, ce qui permet d'effectuer un balayage de longueur d'onde continue allant de 225 à 1750 nm (programme LYOPO). L'énergie utilisable dans le domaine UV varie de 2 mJ à 10 mJ pour des longueurs d'onde comprises entre 225 et 275 nm. Elle peut être abaissée en positionnant une lentille divergente dans le chemin optique [7, 8]. Le système de détection comprend un spectromètre et une caméra CCD intensifiée. Une résolution de pixel de 0,2 nm est atteinte avec une grille de 150 g mm⁻¹. L'appareil est utilisé avec un contrôleur ST-133 (RS Princeton Instruments, Trenton, NJ, USA) pour l'acquisition de données. Les cuves de fluorescence (de chemin optique 1 cm sont en quartz Suprasil et de type Hellma. Les matrices d'excitation-d'émission de fluorescence (MEEF) ont été prises à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence Varian et traitées grâce au logiciel Cary Scan.

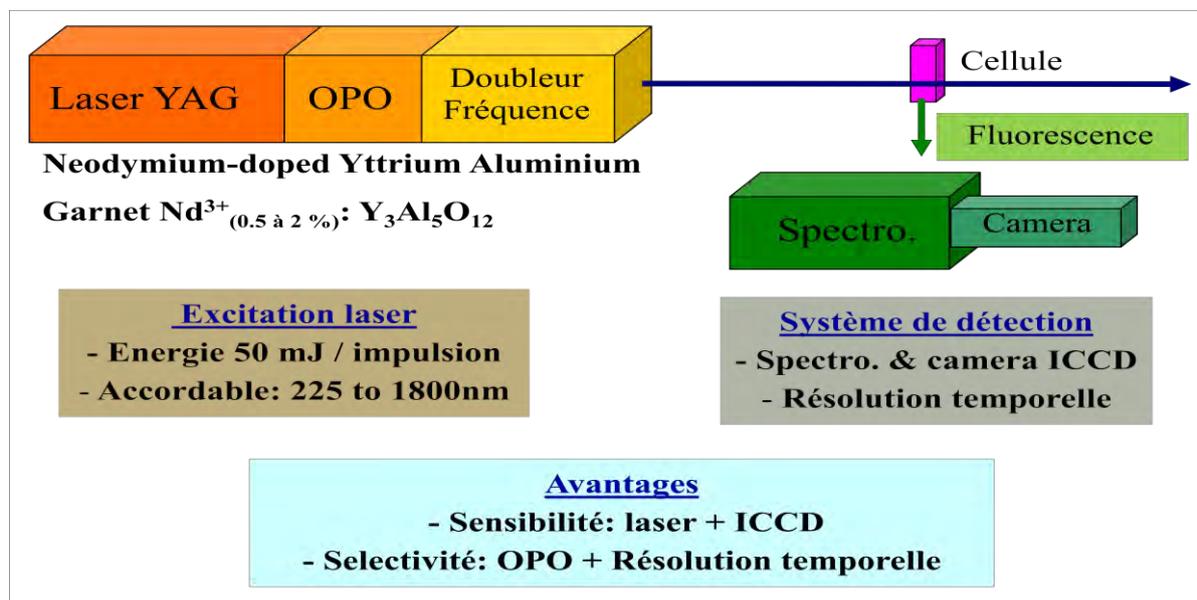


Figure II-3. Système de fonctionnement du dispositif d'irradiation et de détection par laser.

II-2.3 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Toutes les cinétiques et distribution des produits ont été contrôlées par Chromatographie en phase liquide. Le chromatographe Merck Hitachi utilisé était équipé d'un détecteur à barrette de diodes modèle L-7455, d'une pompe modèle L-7100, d'un four modèle

L-7350 et d'une colonne en phase inverse Purospher RP-18,5 μm , 4,6 mmx250 mm (Merck). Le volume de l'échantillon injecté était de 20 μL . Un mélange binaire eau/méthanol (35/65, v/v) a été utilisé comme phase mobile à un débit de 0,7 mL min^{-1} avec une pression de 170 bar. La détection a été effectuée par absorption UV à 240 nm et les chromatogrammes ont été traités avec le logiciel EZChrom Elite.

Pour la détermination des produits intermédiaires de dégradation du FLM et MLN, des solutions standards des sous-produits éventuellement attendus (aniline, 4-hydroxyaniline, 4-chloroaniline, hydroquinone, benzoquinone, chlorophénol...) ont été utilisées. L'identification qualitative des produits intermédiaires présents a été effectuée en injectant directement les échantillons prélevés au cours de l'électrolyse et en comparant les temps de rétention des pics à ceux des solutions standards.

L'identification des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation du FLM et du MLN a été réalisée avec un chromatographe HPLC Dionex munie d'une pompe Model 423 (ALLTHECH), four pour thermostatier la colonne (Compartment TCC-100), d'une lampe UVD 340U, d'une colonne 300 mm Supelcogel H ($\phi = 7,8$) avec comme phase mobile une solution H_2SO_4 0,1 % à la longueur d'onde d'absorption de 225 nm. Le logiciel Chromeleon (Dionex) a permis de traiter les chromatogrammes. Les analyses qualitative et quantitative de ces acides ont été faites par comparaison des chromatogrammes obtenus avec ceux des solutions standards (Tableau II-2) dont nous disposons et à partir des droites d'étalonnage.

II-2.4 Analyse par chromatographie ionique (CI)

L'analyse des ions inorganiques formés au cours de la minéralisation des pesticides a été effectuée par chromatographie ionique modèle ICS-1000 Dionex muni d'une cellule de conductivité thermostatée à 35 °C avec une colonne échangeuse d'ions de type AS4A-SC, 4 mmx250 mm pour l'analyse des anions et CSRS, 4 mmx250 mm pour l'analyse des cations. La phase mobile, constituée d'un mélange tampon de bicarbonate de sodium (1,7 mM) et de carbonate de sodium (1,8 mM) pour les anions, avec un débit de 2 mL min^{-1} et de l'acide sulfurique 9 mM pour le suivi des cations avec un débit de 1 mL min^{-1} . Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel Chromeleon comme dans le cas des acides carboxyliques.

II-2.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS)

Enfin, nous avons eu recours à la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-MS) pour l'identification des intermédiaires inconnus (non

disponible dans le commerce) ou ceux n'absorbant pas à la même longueur (240 nm) que le pesticide mère. Ce couplage GC-MS provenant de chez Thermo Fisher Scientific modèle ISQ-Trace-1300, était équipé d'un système d'injecteur split/splitless muni d'une colonne 0,32 μm de diamètre et de longueur 15 m maintenu sous vide par une pompe turbo et à haute température (200 à 250 °C) lors de l'analyse et dont la phase stationnaire est du perfluorotributylammonium (PFTBA). La phase mobile est de l'hélium et le volume de l'échantillon à injecter varie selon le solvant utilisé, soit 1,5 μL pour l'acétate d'éthyle que nous avons utilisé ici. Le débit est maintenu constant dans la plage de 0,6 à 1,5 μL . Le logiciel Xcalibur permet de traiter les spectres de masse des composés présents dans l'échantillon en comparaison avec une base de données de NIST intégrée. Le balayage est réalisé sur une gamme de masse m/z allant de 50 à 650.

Pour l'identification des photoproduits et intermédiaires de dégradation par électro-Fenton, nous avons procédé comme suit:

- Prélèvement de 3 mL de l'échantillon directement irradiés dans la cuve en quartz de volume 3,5 mL au cours de la photolyse et 10 mL au cours de l'électro-Fenton.
- Extraction à deux reprises avec 10 mL d'acétate d'éthyle en agitant pendant 3 à 5 min avec une ampoule à décanter.
- Récupération de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4) pour éliminer les traces d'eau, puis évaporation à sec sous-rotavapeur à 45 °C.
- Récupération des résidus dans 300 μL d'acétate d'éthyle. Les 200 μL sont complétés à 1 mL puis 1,5 μL sont passés au GC-MS.
- Détection des composés de masse m/z inférieure 50, par silylation en mélangeant les 100 μL restants à 100 μL de N,o bis (triméthylsilyl) trifluoroacétamide (99%) puis incubation sous étuve à 80°C pendant 1 h avant analyse.



Figure II-4. Photographies des différents chromatographes utilisés pour les analyses.

II-2.6 Analyse du Carbone Organique Total (COT)

Le COT initial des échantillons de FLM et MLN ainsi que son évolution au cours de l'électrolyse ont été déterminés avec un analyseur de COT Shimadzu 5000. Les échantillons ont été acidifiés par addition d'acide sulfurique. Le catalyseur utilisé pour effectuer la réaction de combustion à la température de 650 °C est le platine. Le gaz vecteur est l'oxygène avec un débit de 150 mL min⁻¹. La détection a été effectuée par un spectromètre infra-rouge intégré. Une solution standard de l'hydrogéo-phthalate de potassium a été utilisée pour l'étalonnage. Les échantillons sont passés momentanément afin de suivre la minéralisation du composé en évaluant la réduction du COT de la solution traitée au cours de l'électrolyse.



Figure II-5. Photographie de l'analyseur du carbone organique total (COT).

II-3. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

II-3.1. Description de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique (Fig. II-5) utilisée pour le traitement électro-Fenton était une cellule non divisée très simple de 250 mL, reliée à une alimentation stabilisée modèle Triple Power supply HM7042-5 permettant d'appliquer une densité de courant électrique constante entre les électrodes. Cette cellule est équipée d'une cathode en feutre de carbone de 130 cm² disposée de manière à couvrir la totalité de la paroi interne de la cellule et siège de la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène et de la régénération du catalyseur (Fe²⁺) dans le milieu au cours de l'électrolyse, et d'une anode en grille cylindrique de platine (Pt) de 70 cm³ ou de diamant dopé au bore (BDD) de surface immerisible de 24 cm² placée au centre de la cellule.

Du sulfate de fer (Fe₂SO₄.7H₂O) a été utilisé comme source de l'ion ferreux comme catalyseur du procédé électro-Fenton. Le sulfate de sodium (Na₂SO₄) est utilisé comme électrolyte pour assurer la conductivité de la solution à traiter. Le pH de la solution d'analyte (volume = 230 mL) soumis à l'électrolyse a été ajusté à 3 à l'aide d'acide sulfurique concentré pour éviter la modification du volume de la solution. L'oxygénation du milieu réactionnel, assurée par bullage d'air comprimé 5 min avant le début de l'électrolyse, était maintenue tout au long de l'électrolyse. Les prélèvements ont été effectués momentanément à l'aide de pipettes Pasteur et analysés par CLHP.

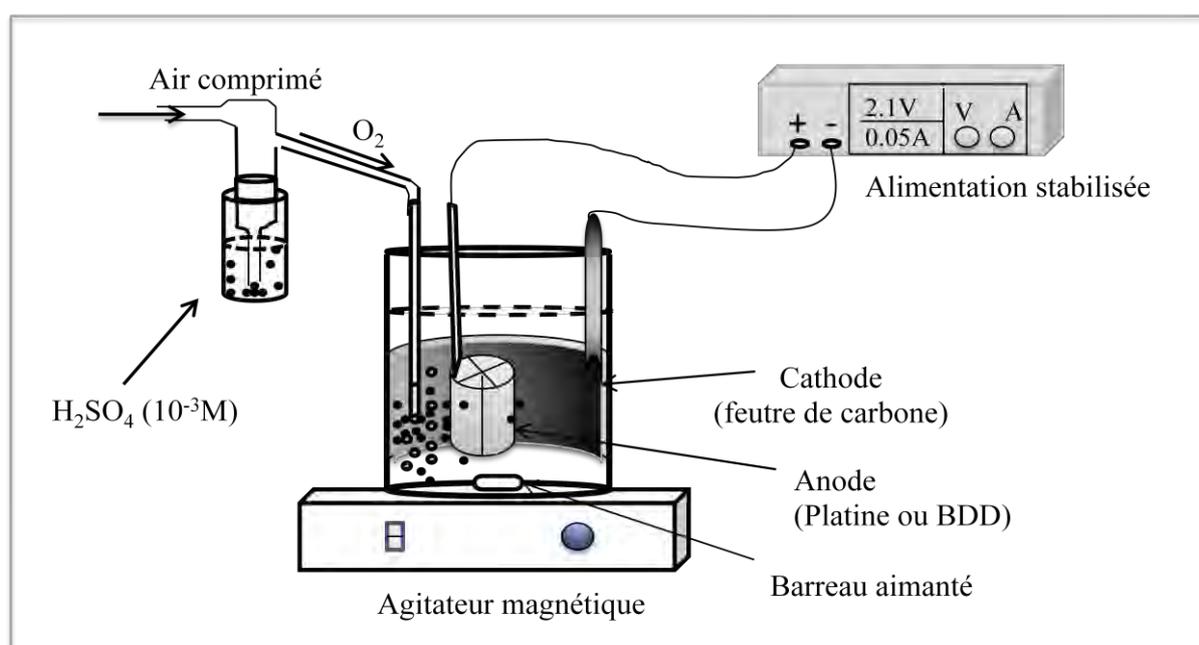


Figure. II-6: Dispositif de la cellule électrochimique utilisé dans le procédé électro-Fenton.

II-3.2. Méthode de détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs})

L'étude de la cinétique d'attaque du pesticide P (FLM ou MLN) par les radicaux hydroxyles a été réalisée en effectuant une réaction de compétition entre le pesticide P et un composé utilisé comme étalon interne, pour laquelle la constante de vitesse absolue de réaction avec les radicaux hydroxyles est bien connue à l'instar de l'acide 4-hydroxybenzoïque ($k_{abs (HB)} = 2,19 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [9, 10, 11]. Les radicaux hydroxyles générés *in situ* par la réaction de Fenton, attaquent simultanément le pesticide P (réaction II-1) et le substrat standard (compétiteur) HB (réaction II-2). L'évolution de leurs concentrations au cours de l'électrolyse, suivie par analyse par CLHP, indique que la réaction d'hydroxylation suit une loi cinétique de pseudo premier ordre (décroissance exponentielle de la concentration).



Ainsi, en supposant qu'il n'y ait pas de réactions secondaires du pesticide P et du compétiteur (HB) hormis leur réaction avec les radicaux hydroxyles, les cinétiques peuvent se traduire par les équations suivantes:

$$\bullet \quad -\frac{d[P]}{dt} = k_{abs (P)} [HO^{\bullet}] \cdot [P] = k_{app (P)} \cdot [P] \quad (\text{II-3})$$

$$\bullet \quad -\frac{d[HB]}{dt} = k_{abs (HB)} [HO^{\bullet}] \cdot [HB] = k_{app (HB)} \cdot [HB] \quad (\text{II-4})$$

Avec $k_{app} = k_{abs} \times [HO^{\bullet}]$ en supposant la concentration de HO^{\bullet} constante (hypothèse de l'état quasi stationnaire, car espèce très réactive). En intégrant les équations II-3 et II-4, nous pouvons donc en tirer les relations ci-dessous:

$$\text{Ln} \frac{[P]_0}{[P]_t} = k_{app (P)} \times t \quad (\text{II-5})$$

$$\text{Ln} \frac{[HB]_0}{[HB]_t} = k_{app (HB)} \times t \quad (\text{II-6})$$

dans lesquelles k_{app} représente la constante de vitesse apparente, et les indices 0 et t désignent, respectivement, la concentration au début de l'expérience et au temps t.

La combinaison de ces deux équations aboutit à la relation II-7, dans laquelle le rapport $\frac{k_{abs (P)}}{k_{abs (HB)}}$ correspond à la pente de la droite $\text{Ln} [P]_0/[P]_t = f(\text{Ln} ([HB]_0 / [HB]_t))$ et à partir de laquelle on peut déterminer la constante de vitesse absolue k_{abs} du pesticide.

$$\text{Ln} \frac{[P]_0}{[P]_t} = \frac{k_{\text{abs}}(P)}{k_{\text{abs}}(\text{HB})} \times \text{Ln} \frac{[\text{HB}]_0}{[\text{HB}]_t} \quad (\text{II-7})$$

$$k_{\text{abs}}(P) = k_{\text{abs}}(\text{HB}) \times \text{Ln} \left(\frac{[P]_0}{[P]_t} \right) \times \text{Ln} \left(\frac{[\text{HB}]_t}{[\text{HB}]_0} \right) \quad (\text{II-8})$$

Une fois $k_{\text{abs}}(P)$ déterminée (relation II-8), on peut en déduire l'ordre de grandeur de la quantité de radicaux hydroxyles présents lors de l'électrolyse du pesticide à partir de la relation: $k_{\text{app}} = k_{\text{abs}} \times [\text{HO}^\bullet]$, avec k_{app} déterminée à partir des courbes de cinétique.

II-3.3. Elimination du COT et calcul d'énergie

Les valeurs initiales du COT expérimental mesurées pour une solution 0,1 mM de FLM et MLN sont respectivement 12,79 et 11,43 mg C L⁻¹. Ces valeurs sont très proches des valeurs théoriques qui sont 12 et 10,8 mg C L⁻¹, respectivement, pour le FLM et le MLN et sont données à partir de la formule ci-dessous dans laquelle N est le nombre d'atomes de carbone et C la concentration (en millimolaire).

$$COT_{\text{theo}} = 12 \cdot N \cdot C \quad (\text{II-9})$$

De même, pour les échantillons d'eaux l'analyse révèle qu'elles étaient relativement chargées, avec des valeurs de COT supérieures à 11 mg C L⁻¹ et des pH voisins de 7. Ces échantillons ont été traités en l'absence et en présence des pesticides FLM et MLN.

Dans tous les cas, le pH de la solution est ramené à 3 avant électrolyse en ajoutant du H₂SO₄. Les pourcentages de minéralisation ou taux de réduction du COT peuvent être alors déterminés selon la formule:

$$\% \text{ Minéralisation} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \quad (\text{II-10})$$

Ainsi, pour évaluer l'efficacité de la méthode, l'énergie consommée (E_c) exprimée en kWh (kg COT)⁻¹ [12, 13] lors du traitement et l'efficacité du courant de minéralisation (ECM) [14, 15] ont été déterminés à l'aide des formules ci-dessous:

$$E_c = \frac{U_{\text{cell}} \cdot I \cdot t}{3600 \cdot V_s \cdot \Delta(COT)_{\text{exp}}} \quad (\text{II-11})$$

$$ECM (\%) = n \cdot F \cdot V_s \frac{\Delta(COT)_{\text{exp}}}{4,32 \cdot 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t} \quad (\text{II-12})$$

U_{cell} désigne la tension moyenne de la cellule (Volts), I l'intensité du courant (A), t la durée d'électrolyse (s), V_s le volume de la solution (L), $\Delta(COT)_{\text{exp}}$ la variation du COT (mg L⁻¹),

m le nombre de carbone dans la molécule, F la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), n le nombre d'électrons échangés, 3600 le facteur de conversion Joules en Wh et $4,32 \cdot 10^7$ le facteur de conversion d'homogénéisation d'unités ($= 3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg C mol}^{-1}$).

II-4. PROCEDURE DES APPLICATIONS ANALYTIQUES

Divers échantillons d'eaux naturelles (Eaux de fleuve, de puits, de drainage, de ruissellements, d'étang, et de mer) ont été prélevés dans la zone agricole de la vallée du fleuve Sénégal et collectés dans des bouteilles ambrées pour les protéger de la lumière pendant la période allant du 23 au 25 Août 2013. Ils sont ensuite filtrés à travers un disque de filtre ($45 \mu\text{m}$) afin d'éliminer les matières organiques en suspension, et conservés au réfrigérateur. Les échantillons sont par la suite fortifiés avec une quantité fixe et connue de pesticide et sont utilisés comme solutions mères de l'échantillon. Pour évaluer l'applicabilité de la méthode PIF à la détermination de ces pesticides dans les échantillons d'eaux, nous avons utilisé la méthode d'addition standard définie ci-dessous. Dans certains cas où des espèces interférentes étaient présentes dans les échantillons d'eaux, nous avons utilisé la procédure de fortification directe suivie d'une extraction liquide-liquide.

D'autre part, nous avons éliminé le carbone organique total (COT) de ces échantillons en appliquant la méthode électro-Fenton.

II-4.1. Principe de la méthode d'addition standard (MAS)

C'est une méthode utilisée pour analyser quantitativement un composé dans une matrice et évaluer le degré d'interférence du fait de la présence d'autres composés. Elle consiste à ajouter des volumes croissants de la solution standard à un volume fixe de l'échantillon à analyser, le premier ajout se fait à blanc (concentration de la solution standard nulle) et à mesurer les intensités de fluorescence photo-induite. On peut ainsi tracer sur le même graphe les droites d'étalonnage ($I_1 = a_1 \cdot C + b_1$) du pesticide et celle d'additions standards des échantillons fortifiés ($I_2 = a_2 \cdot C + b_2$) (voir exemple Figure II-6). En l'absence d'interférence notable, les deux pentes doivent avoir des valeurs très proches, et l'on peut procéder à l'analyse quantitative. La concentration initiale C_0 du composé à analyser est déterminée en projetant l'ordonnée à l'origine de la droite d'addition standard sur la droite d'étalonnage du pesticide (Figure II-6).

Cependant, certaines erreurs de mesure effectuées lors de la préparation des échantillons fortifiés peuvent affecter considérablement la pente a_2 et induire à une erreur sur la détermination de C_0 . L'erreur relative sur les pentes a_1 et a_2 doit être strictement inférieure à

20 % et la courbe d'étalonnage parfaitement linéaire ($R^2 > 0,99$) sur toute la gamme de concentrations étudiées [16, 17].

Le taux de récupération (% R) qui permet d'évaluer les effets d'interférences pour chaque concentration située dans le domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage est calculé selon la relation II-13. Ainsi, dans la mesure de son applicabilité, en accord avec la validation des méthodes analytiques, ce taux varie entre 80 et 120 %.

$$\%R = \frac{C_t}{C_a + C_0} \times 100 \quad (\text{II-13})$$

Où :

C_t = concentration du pesticide mesurée lors de la mesure de l'intensité de fluorescence à l'aide de la droite d'étalonnage.

C_a = concentration ajoutée.

C_0 = concentration évaluée à blanc.

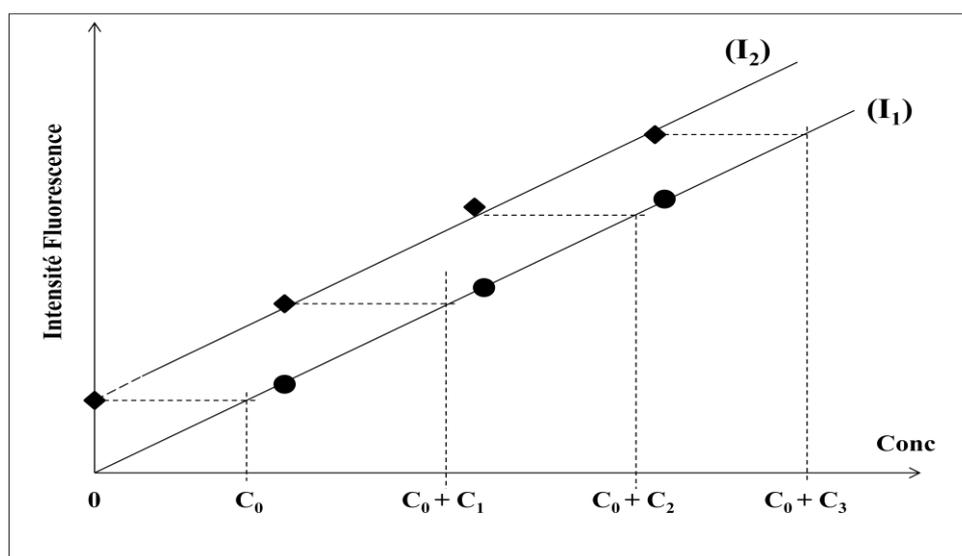


Figure II-7. Exemple de courbes d'étalonnage et d'addition standard.

II-4.2. Procédures de fortification directe et d'extraction liquide-liquide

Nous avons effectué une extraction liquide-liquide des échantillons d'eaux de fleuve et d'eaux de mer fortifiés dans le cas de la méthode PIF classique avec des solutions standards de DFB 150 ng mL^{-1} dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v pH 4 ou de FEN 25 ng mL^{-1} dans l'éthanol. Dans le cas de la méthode DL-PIF les échantillons sont fortifiés avec $0,2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de FEN ou de DFB dans le mélange méthanol-eau 50/50, v/v. Les solvants d'extraction pour les deux méthodes sont respectivement le dichlorométhane et le chloroforme.

5 mL de l'échantillon fortifié complété à 10 mL avec du dichlorométhane pour la méthode PIF classique ou 2,5 ml d'échantillon ramené à 5 mL avec le chloroforme pour la méthode DL-PIF sont introduits dans l'ampoule à décanter et agités vigoureusement pendant 5 à 10 min. Pour chaque solvant, nous avons effectué trois extractions successives des phases aqueuses et les différentes phases organiques sont collectées dans une ampoule. Nous y avons ensuite rajouté du sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre pour éliminer les traces d'eau avant d'être évaporées à sec à l'aide du rotavapor. Les résidus de pesticides sont ensuite récupérés dans les solvants d'analyse méthanol-eau 70%/30%, v/v à pH 4 pour le DFB et éthanol pour le FEN pour la méthode PIF classique et méthanol-eau 50/50, v/v pour la méthode DL-PIF. Nous avons effectué des ajouts successifs de concentrations croissantes de DFB comprises entre 50 et 600 ng mL^{-1} et de FEN entre 13 et 812 ng mL^{-1} pour la méthode PIF-UV classique et entre 0,08 et 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour les deux pesticides dans le cas de la DL-PIF. Les mesures de fluorescence sont par la suite effectuées après irradiation aux temps optimaux.

II-4.3. Evaluation des effets d'interférence

Nous avons étudié l'effet de matrice avec une espèce étrangère susceptible d'interférer lors de la détermination de nos pesticides sélectionnés dans les échantillons d'eaux naturelles. Pour cela, nous avons évalué l'influence de certaines espèces sur les intensités de fluorescence photoinduite des pesticides sélectionnés dans les conditions optimales d'analyse. Ainsi, nous avons fixé la concentration du pesticide et à analyser et avons fait varier celle de l'espèce interférente dans une gamme de concentration autour de celle du pesticide à étudier. La limite de tolérance de l'espèce interférente est définie comme étant la concentration de l'espèce interférente pour laquelle le pourcentage de la variation du signal PIF calculée à partir de la relation II-14 ne dépasse pas $\pm 5\%$. Pour des limites de tolérance en dehors de cette gamme, ne peut plus être négligé et la méthode PIF n'est plus fiable pour la détermination du pesticide en présence de cette espèce.

$$\Delta F = \frac{F_0 - F}{F_0} \times 100 \quad (\text{II-14})$$

Où F_0 et F représentent les intensités de fluorescence en l'absence et en présence de l'espèce interférente respectivement.

Ainsi, pour une concentration fixée de DFB ou de FEN, nous avons étudié les effets d'interférence avec des ions inorganiques (Ca^{2+} , PO_4^{3-} ; K^+ , NO_3^- , Na^+ , CO_3^{2-}) présents dans les lieux de collecte des échantillons d'eaux naturelles ainsi qu'avec plusieurs pesticides de

différentes familles tels que le diuron, le linuron, le monolinuron et le fluométuron pour la méthode PIF classique et la carboxine, le linuron, le 2,4-D et le propanil pour la méthode DL-PIF. Ces pesticides sont pour la plupart utilisés dans les zones agricoles de la Vallée du Fleuve Sénégal et dans la zone des Niayes.

Références bibliographiques - Chapitre II

- [1] Marsella A. M., Jaskolka M., Mabury S. A. Aqueous solubilities, photolysis rates and partition coefficients of benzoylphenylurea insecticides. *Pesticide Management Science*, 56 (2000) 789-794.
- [2] WHO. *Diflubenzuron in Drinking Water Use for Vector Control in Drinking Water Sources and Containers*. Geneva, 2006.
- [3] Mackay D., Shiu W. Y., Ma K. C., Lee S. C. Taylor & Francis Group (Ed). CRC Press, 4 (2006) 3562-3563.
- [4] European Food Safety Authority; Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluometuron. *EFSA Journal* 2011, 9:1 (1958) 54
- [5] Reaves E, Nielsen A, Rothwell K. Revised HED Risk Assessment for Phase III of the Reregistration Eligibility Decision (RED). Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Septembre 2005.
- [6] INERIS. Maitriser le risque pour un développement durable. Monolinuron, Validation groupe d'experts: Version 2, (2009). (http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-08_en.pdf).
- [7] Giamarchi P, L Burel, Stephan L, Lijour Y, Le Bihan A. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part I. Optimisation of the analytical system by use of experimental design methodology. Application to the direct quantification of traces of benzo[a]pyrene. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374 (2002) 490–497.
- [8] Le Bihan A, Lijour Y, Giamarchi P, Deschamps L. B, Stephan L. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part II: Direct determination of lead content in seawater by electrothermal atomization–laser-excited atomic fluorescence (ETA–LEAF). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 815–819.
- [9] Haidar M., Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 91 (2013) 1304–1309.
- [10] Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81 (2010) 594–602.
- [11] De Heredia J. B., Torregrosa J., Dominguez J. R., Peres J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.
- [12] Sun J., Lu H., Lin H., Du L., Huang W., Li H., Cui T. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. *Separation and Purification Technology*, 88 (2012) 116–120.
- [13] Panizza M., Barbucci A., Delucchi M., Carpanese M. P., Giuliano A., Hernandez M. C., Cerisola G. Electro-Fenton degradation of anionic surfactants. *Separation and Purification Technology*, 118 (2013) 394–398.
- [14] Brillas E., Sirés I., Oturan M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109 (2009) 6570–6631.
- [15] Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Cominellis C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3573–3578.
- [16] Kelley W. D., Ratliff Jr., Thomas A., Nenadic C. *Basic Statistics For Laboratories: A Primer for Laboratory Workers*, (1992).
- [17] Thompson M. Standard additions: myth and reality. *Analytical Methods Committee AMCTB*, 37 (2009).

CHAPITRE III

*ANALYSE DES BPU_s EN MILIEUX
ORGANIQUES ET AQUEUX PAR LES
METHODES UV-VIS ET
FLUORIMETRIQUE PHOTO-INDUITE
(PIF) CLASSIQUE*

III-1. INTRODUCTION

Beaucoup de travaux ont porté sur la détermination de résidus de micropolluants organiques tels que les BPU dans les eaux et les fruits et légumes. Les méthodes chromatographiques généralement utilisés sont coûteuses et souvent complexes, malgré leur sélectivité, leur sensibilité et leur capacité à identifier et détecter des traces de polluants dans diverses matrices environnementales. Par conséquent, des méthodes analytiques simples et rapides à mettre en œuvre s'imposent pour la détermination des pesticides dans l'environnement. Nous avons ainsi développé la méthode de fluorescence photoinduite (méthode PIF) en mode stationnaire, pour la détermination des pesticides, y compris les BPU dans des échantillons d'eaux naturelles ^[1-4]. En effet, les BPU n'étant pas naturellement fluorescents, une irradiation UV a permis de les transformer en photoproduits fluorescents. Cette photoréactivité des BPU nous a permis d'évaluer les performances de la méthode PIF en milieux aqueux et organiques pour la détermination du diflubenzuron (DFB) et du fenuron (FEN) après optimisation de plusieurs paramètres tels que le solvant, le pH et le temps d'irradiation. Nous avons appliqué la méthode PIF à l'analyse quantitative du DFB et du FEN dans des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la zone agricole du fleuve Sénégal et nous avons étudié les interférences avec d'autres pesticides et ions inorganiques susceptibles d'être présents dans ces eaux naturelles. Pour valider notre méthode PIF, nous avons comparé ses performances avec celles obtenues par spectrophotométrie d'absorption UV. Enfin, nous avons identifié par CG/SM les photoproduits du DFB et du FEN formés après irradiation pour élucider les mécanismes de dégradation de ces BPU.

III-2. ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE D'ABSORPTION UV-VIS DU DIFLUBENZURON (DFB) ET DU FENURON (FEN)

III-2.1. Caractéristiques des spectres d'absorption électroniques

Nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-VIS du DFB et du FEN à des concentrations de 5×10^{-5} M en milieux organiques et en milieu aqueux (Annexe III-1). Ces spectres sont caractérisés par une seule bande de longueur d'onde comprise entre 250 et 255 nm pour le FEN et entre 267 et 270 nm pour le DFB selon le solvant. Les coefficients d'absorption molaires (ϵ_{\max}) s'échelonnent de 11680 à 18080 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour le FEN et de 16895 à 18848 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour le DFB (tableau III-1).

Ces valeurs de ϵ_{\max} , très supérieures à $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, indiquent que ces bandes d'absorption correspondent à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et sont conformes à celles trouvées dans le cas d'autres phénylurées [5].

Dans le cas des deux pesticides (DFB et FEN), les longueurs d'onde d'absorption maximale ont pratiquement les mêmes valeurs dans les différents solvants et sont localisées vers 270 nm et 250 nm, respectivement pour le DFB et le FEN (tableau III-1). Les coefficients d'extinction molaires un peu plus élevés dans le cas de l'acétonitrile seraient dus à son caractère polaire et aprotique qui favoriserait les interactions de solvation ion-dipôle. Une étude de Mialocq et al [6] permet de mieux cerner ces interactions soluté-solvant ainsi que les dynamiques de solvation.

III-2.2. Performances analytiques de la méthode d'absorption UV-visible

Nous avons étudié les performances analytiques de la méthode spectrométrique d'absorption UV-VIS en milieux organiques et en solutions aqueuses pH 4, en traçant les courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration pour le DFB et le FEN (Annexe III-2). Le tableau III-1 résume les données analytiques obtenues avec la méthode UV-VIS. La linéarité des courbes d'étalonnage est vérifiée pour des domaines de concentrations s'étendant sur un à deux ordres de grandeur. Les coefficients de corrélation compris entre 0,995 et 0,999, indiquent une bonne précision des courbes. Les déviations standards relatives comprises entre 0,5 et 5,2 % sont relativement faibles, et témoignent de la reproductibilité de nos mesures.

Les limites de détection et de quantification obtenues par cette méthode sont relativement basses. Elles sont comprises, respectivement, entre 27 et 35 ng mL^{-1} et 89 et 111 ng mL^{-1} , pour le DFB, et entre 32 et 75 ng mL^{-1} et 173 et 250 ng mL^{-1} , pour le FEN.

Tableau III-1 - Propriétés spectrales d'absorption UV-Visible et paramètres d'analyse du DFB et FEN en milieu organique et en milieu aqueux.

Pesticide ^a	Solvant	λ_{abs} ^b (nm)	ϵ ^c (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) (n = 3)	LD ^d (ng mL ⁻¹)	LQ ^e (ng mL ⁻¹)	r^2 ^f	DL ^g (ng mL ⁻¹)	DSR ^h (%) (n = 3)
DFB	Méthanol	270	16895 ± 680	29	96	0,999	300-15000	4,0
	Eau/MeOH (30/70, v/v) pH 4	270	17515 ± 355	35	117	0,997	300- 15000	2,0
	Ethanol	270	18848 ± 985	33	110	0,995	300- 15000	5,2
	Acétonitrile	267	18352 ± 570	27	89	0,999	300- 15000	3,1
FEN	Méthanol	252	14090 ± 370	52	173	0,999	406 - 8120	2,6
	Ethanol	252	17220 ± 870	36	120	0,998	162 - 8120	0,5
	Acétonitrile	255	18080 ± 310	32	108	0,998	162 - 8120	1,7
	solution aqueuse pH 4	250	11680 ± 435	75	250	0,997	406 - 8120	3,7

^a Concentrations pesticide = 5×10^{-5} M. ^b λ_{abs} = longueur d'onde d'absorption maximale. ^c ϵ = coefficient d'absorption molaire. ^d LD = Limite de détection, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 3 (critère IUPAC). ^e LQ = Limite de quantification, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 10 (critère IUPAC). ^f r^2 = coefficient de corrélation; ^g DL = domaine de linéarité; ^h DSR = déviation standard relative.

III-2.3. Applications analytiques

Nous avons effectué des applications analytiques de la méthode UV-VIS sur l'eau de robinet et sur des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la zone agricole de la vallée du fleuve Sénégal et fortifiés avec du DFB ou du FEN. Nous avons utilisé, d'une part, la méthode d'addition standard et, d'autre part, la méthode directe après extraction, qui ont été décrites en détail dans le chapitre II, afin de déterminer les effets de matrices. Les applications ont été effectuées dans les conditions optimales. Nous n'avons pas décelé d'interférence notable, car les courbes d'addition standard sont bien linéaires et parallèles aux courbes d'étalonnage. Les pourcentages de récupération (Annexe III-2) trouvés sont satisfaisants et sont compris entre 75 et 104% pour le DFB et entre 92 et 107 % pour le FEN, selon la procédure et le type d'échantillons utilisés.

III-3. ETUDE PAR LA FLUORESCENCE PHOTOINDUITE DU DFB ET DU FEN EN MILIEUX AQUEUX ET ORGANIQUES

Le DFB et le FEN sont naturellement non fluorescents dans les milieux organiques et aqueux tamponné que nous avons étudiés. Cependant, sous irradiation UV, ils sont transformés en photoproduit (s) très fluorescent (s), dont l'intensité de fluorescence photoinduite augmente progressivement avec le temps d'irradiation. Le DFB et le FEN sont respectivement solubles dans le méthanol et dans l'eau. Pour optimiser les milieux d'analyse, nous avons étudié d'une part l'effet du pourcentage d'eau sur le signal PIF du DFB dans le mélange eau-méthanol, d'autre part l'effet du pH en milieu aqueux pour le FEN et dans le mélange eau-méthanol pour le DFB.

III-3.1. Propriétés spectrales PIF du DFB et du FEN

Les caractéristiques spectrales de fluorescence photoinduite du DFB et du FEN ont été étudiées dans l'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile, dans les mélanges eau-méthanol 30/70, v/v à pH neutre, eau-méthanol 30/70, v/v à pH 4, ainsi qu'en milieu aqueux de pH 4. Nous avons enregistré les spectres PIF des deux pesticides dans les conditions optimales de temps d'irradiation et de pH (Fig. III-1A et 1B) et les propriétés spectrales des BPU's étudiés sont rassemblées dans le tableau III-2. Les spectres d'excitation et d'émission PIF sont bien résolus et présentent une seule bande large.

Dans le cas du DFB, nous n'avons observé aucun déplacement des longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission en fonction du milieu, contrairement à l'intensité du signal PIF et du temps d'irradiation lesquels varient selon le milieu (Fig. III-1A). L'allure des spectres d'excitation et d'émission PIF est la même dans tous les milieux, avec des longueurs d'onde maximales d'excitation situées entre 331 et 333 nm, et celles d'émission localisées, respectivement à 400 nm dans le méthanol et l'éthanol, et à 405 nm dans les mélanges eau/méthanol 30/70, v / v et eau/méthanol 30/70 v/v à pH 4. Il faut noter que l'exaltation du signal PIF du DFB est 1,7 à 2,0 fois plus élevée dans le méthanol et les mélanges eau/méthanol 30/70, v/v que dans l'éthanol (Tableau III-2). Cette exaltation de fluorescence observée dans le cas du mélange binaire pourrait être attribuée à son caractère fortement protique, ce qui multiplierait l'importance des liaisons hydrogène et augmenterait la probabilité des transitions radiatives de l'état excité vers l'état fondamental. Des longueurs d'onde d'excitation et d'émission de 343 et de 407 nm, respectivement, ont été trouvées par Coly et al ^[1] dans l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, le méthanol et le propanol-2.

Dans le cas du FEN, nous avons noté des déplacements bathochromes des longueurs d'onde du maximum d'excitation de 18 nm pour les solvants alcooliques et de 38 nm pour l'acétonitrile ainsi que celles du maximum d'émission de 72 nm pour les solvants alcooliques et de 52 nm pour l'acétonitrile, par rapport à la solution aqueuse de pH 4 (Tableau III-2 et Fig. III-1B). En effet, les longueurs d'onde maximales d'excitation sont de 300 nm dans le méthanol et l'éthanol, 320 nm dans l'acétonitrile et 282 nm en solution aqueuse pH 4, alors que celles d'émission sont de 415 nm dans le méthanol et l'éthanol, 395 nm dans l'acétonitrile et 343 nm en solution aqueuse pH 4. D'autre part, la valeur de l'intensité PIF du FEN est 2 à 8 fois plus élevée dans l'éthanol, le méthanol et l'acétonitrile qu'en solution aqueuse pH 4. Aguer et al ^[7] ont observé lors de la phototransformation du FEN en milieu aqueux pH 6,5 et en présence d'acide humique, la formation d'un photoproduit, à savoir la 3-[4-(4-aminophényl) phényl]-1,1-diméthylurée qui absorbe à 287 nm et émet une forte fluorescence à 342 nm.

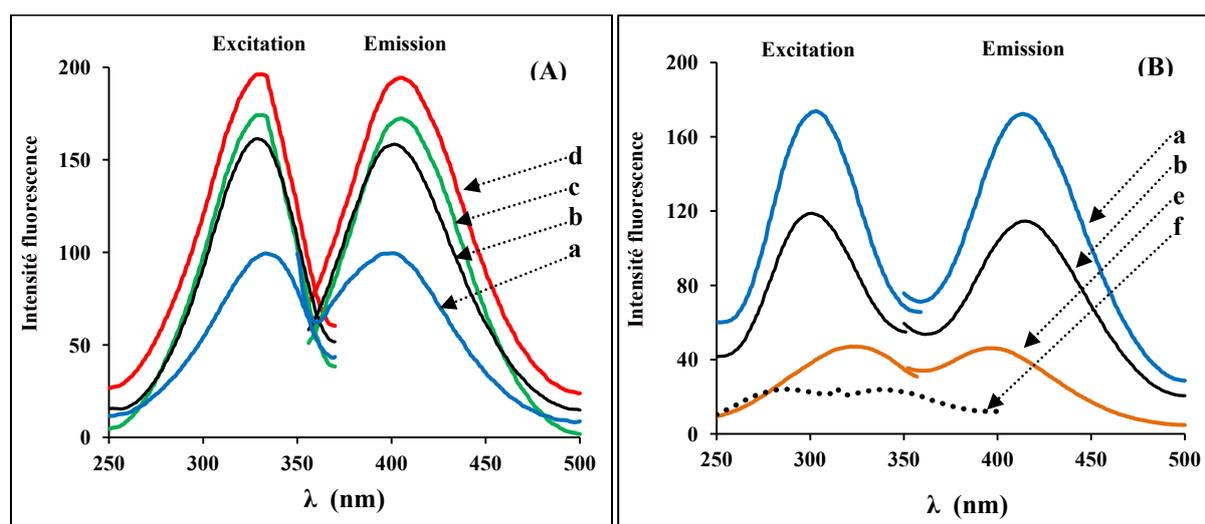


Figure. III-1. Spectres d'excitation et d'émission du DFB (A) et du FEN (B) à $5 \cdot 10^{-6}$ M, aux temps d'irradiations optimales: (a) éthanol; (b) méthanol; (c) eau/méthanol (30%/70%,v/v); (d) eau/méthanol (30%/70%, v/v pH 4); (e) solution aqueuse pH 4; (f) acétonitrile.

III-3.2. Effet du pourcentage d'eau sur l'intensité PIF du DFB

Le DFB est très peu soluble dans l'eau. Pour évaluer l'effet de l'eau dans le mélange eau-méthanol, nous avons étudié l'effet du pourcentage d'eau sur l'intensité PIF du DFB pour le temps optimal d'irradiation ($t_{\text{irr}}^{\text{opt}} = 30$ min). Le signal de fluorescence photoinduite augmente rapidement avec le pourcentage d'eau (de 0 à 30%), atteint une valeur maximale pour 30% d'eau (70% de méthanol), puis décroît progressivement lorsque le pourcentage

d'eau dépasse 30% (Fig. III-3). Des résultats similaires concernant l'effet du pourcentage d'eau sur le signal PIF dans des mélanges binaires eau-alcool et eau-diméthylsulfoxyde et l'existence d'un maximum d'intensité PIF autour de 30 à 40% d'eau ont été observés dans l'étude par la méthode PIF d'insecticides de la famille des benzoylurées dans des formulations techniques et des échantillons d'eaux de rivière [8] ainsi que dans le cas de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens dans des formulations pharmaceutiques et dans l'urine [9, 10].

On peut admettre qu'au delà de 30% d'eau, les interactions entre les molécules de DFB, faiblement solubles dans l'eau, se multiplient et augmentent la probabilité de désactivation non radiative.

Nos résultats confirment ainsi que la variation de la polarité du mélange binaire eau-méthanol ainsi que la teneur en eau, jouent un grand rôle dans l'augmentation du signal PIF et dans l'optimisation de la méthode.

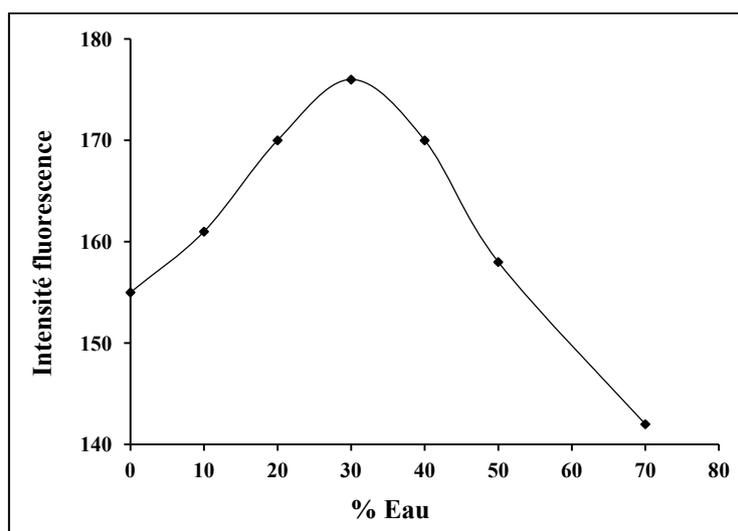


Figure III-2. Effet de la variation du pourcentage d'eau sur le signal PIF du DFB ($5 \cdot 10^{-6}$ M) dans le mélange eau/méthanol au temps optimal d'irradiation ($t_{\text{irr}}^{\text{opt}} = 30$ min).

III-3.3. Effet du pH sur l'intensité PIF du DFB et FEN

Nous avons étudié l'effet du pH sur le signal PIF du DFB et du FEN, respectivement dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v et en solution aqueuse. Les courbes de variation de l'intensité de fluorescence photoinduite en fonction du pH établies entre pH 1,0 et 12,0, présentent deux maxima à pH 4 et 10 pour le DFB, et à pH 4 et 8 pour le FEN. Ces résultats sont conformes à l'existence de deux sites de protonation dans les structures moléculaires des deux pesticides. Aucun changement de la position des maximums d'excitation et d'émission

n'est observé lorsque l'on fait varier le pH du milieu dans les deux cas de BPU. Par contre, l'intensité de fluorescence des photoproduits augmente très vite avec l'augmentation du pH et atteint un maximum à pH 4 pour les deux pesticides puis décroît progressivement décrivant un palier jusqu'à pH 10 et 8, respectivement pour le DFB et le FEN. On peut remarquer que pour les deux pesticides, les spectres d'excitation et d'émission ne sont pas modifiés, la plage de pH étant comprise respectivement entre 4-8 et 4-10 pour le FEN et le DFB. Une étude réalisée par Gil Garcia et al [8] sur des BPU tels que le flufenoxuron, le lufénuron, l'hexaflumuron et le triflumuron, confirme ces valeurs de pH pour lesquelles la fluorescence est maximale. On peut donc supposer qu'un seul photoproduit serait responsable de la fluorescence observée, lequel se transformerait en un autre photoproduit non ou peu fluorescent pour des valeurs de pH se trouvant en dehors de ces plages. Ainsi, Canle et al [11] ont suggéré que les phénomènes de protonation et/ou de déprotonation lors de la photolyse du FEN seraient à l'origine de la formation d'un radical-cation par photoionisation et d'un radical neutre par déprotonation rapide, ce qui pourrait expliquer le phénomène observé.

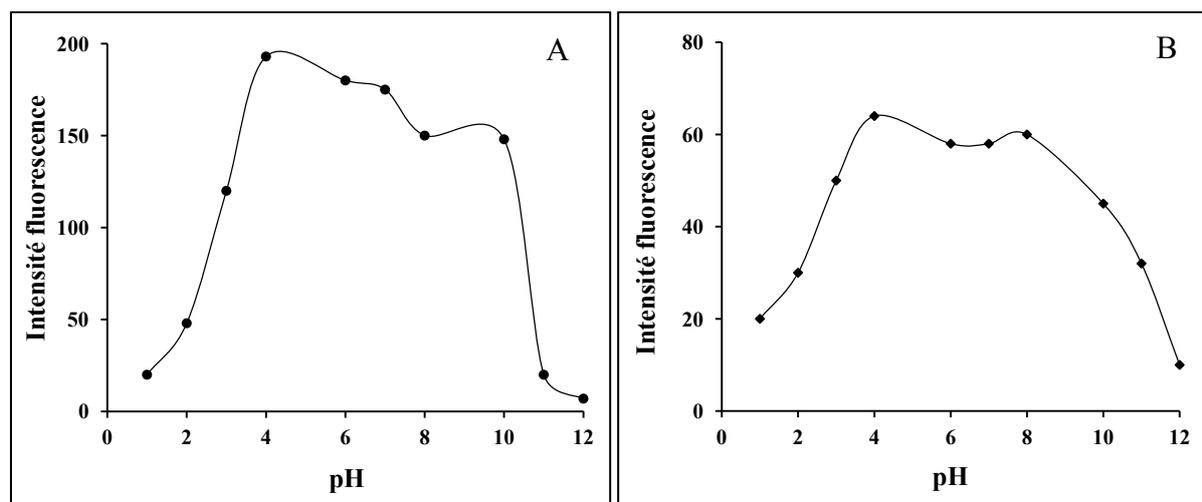


Figure. III-3. Effet du pH sur l'intensité PIF: (A) du DFB 5.10^{-6} M dans le mélange eau/méthanol (30/70, v/v) et (B) du FEN 2.10^{-5} M en solution aqueuse.

III-3.4. Etude cinétique de la photolyse

Plusieurs travaux ont décrit la photolyse comme l'une des principales voies de dégradation des BPU [5, 12, 13]. Nous avons étudié les réactions de photodégradation du DFB et FEN à température ambiante, dans les différents milieux étudiés, en suivant la variation du signal de fluorescence en fonction du temps d'irradiation (t_{irr}) aux longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission. Les courbes de variation de l'intensité PIF en fonction du temps d'irradiation sont caractérisées par une augmentation régulière du signal PIF qui

atteint un maximum au temps optimal d'irradiation ($t_{\text{irr}}^{\text{opt}}$), suivie d'une décroissance progressive du signal, à l'exception du DFB pour lequel l'on observe une stabilisation de la courbe aux temps d'irradiation supérieurs à 30 min dans le cas des mélanges eau-méthanol 30/70, v/v et eau-méthanol 30/70, v/v à pH 4 (Fig. III-4). L'augmentation du signal PIF dans la première partie de la courbe correspondrait à la formation de photoproduit (s) fluorescent (s), tandis que la décroissance indiquerait leur dégradation progressive en photoproduit (s) faiblement ou non fluorescent (s). Pour le DFB, le palier à partir de 30 min d'irradiation correspondrait à un ou des photoproduit (s) stable (s). La même cinétique de photolyse a été observée dans le cas du FEN en milieu aqueux pH 4, pour lequel le signal PIF se stabilise à partir de 20 min d'irradiation. Les valeurs des $t_{\text{irr}}^{\text{opt}}$ varient selon le pesticide et selon le milieu et sont comprises entre 20 et 30 min pour le DFB [1] et entre 10 et 20 min pour le FEN (Tableau III-2). Des résultats similaires ont été obtenus par Bautista et al [14] lors de la cinétique de photodégradation par la méthode PIF de quelques phénylurées tels que le linuron, le diuron, l'isoproturon et le néburon.

Pour les applications analytiques, nous avons sélectionné par la suite le mélange eau-méthanol 30/70%, v/v à pH 4 pour le DFB et l'éthanol pour le FEN, qui donnent les intensités de PIF les plus élevées avec des temps d'irradiation relativement courts.

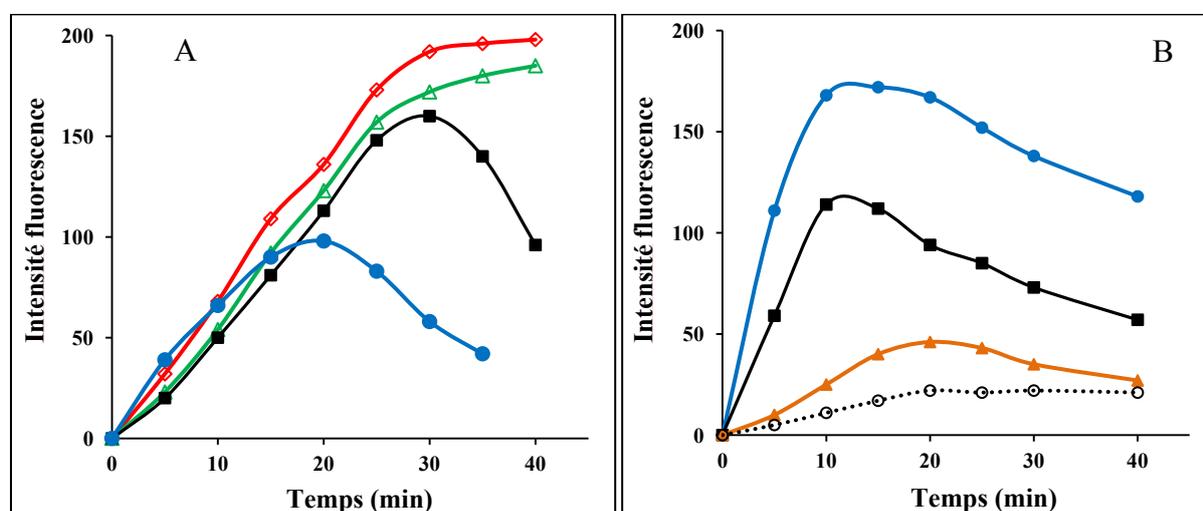


Figure III-4. Evolution du signal PIF du DFB (A) et FEN (B) ($5 \cdot 10^{-6}$ M) en fonction du temps d'irradiation. (●) éthanol; (■) méthanol; (△) eau/méthanol (30%/70%, v/v); (◇) eau/méthanol (30%/70%, v/v pH 4); (○) solution aqueuse pH 4; (▲) acétonitrile.

III-3.5. Performances analytiques de la méthode PIF classique

Pour évaluer l'intérêt analytique de la méthode PIF, nous avons déterminé les performances analytiques du DFB et du FEN dans les conditions optimales et dans les

différents milieux étudiés (tableau III-2). Toutes les mesures PIF ont été effectuées à trois reprises pour chaque concentration et les intensités de fluorescence ont été corrigées pour le signal de fluorescence du solvant.

Les courbes d'étalonnage du DFB et FEN obtenues sont linéaires (Annexe III-3 droites calibration) sur des domaines qui s'étendent d'environ un à deux ordres de grandeur selon le pesticide. Les coefficients de corrélation (r) très proches de l'unité indiquent une bonne linéarité des courbes analytiques PIF (tableau III-2). Les valeurs des déviations standards relatives (DSR) sont faibles et varient entre 1,7 et 5,6% selon le pesticide, ce qui témoigne de la bonne reproductibilité de nos mesures. Les valeurs de la limite de détection (LD) et de la limite de quantification (LQ) ont été calculées sur la base de la concentration de l'analyte qui donne, respectivement, un rapport signal/ bruit (S/N) de 3 et de 10 (critère IUPAC). Les LD obtenues sont relativement faibles et sont comprises entre 9 et 24 ng mL⁻¹ pour le DFB, et entre 1 et 28 ng mL⁻¹ pour le FEN, tandis que les LQ correspondantes varient respectivement selon le milieu entre 30 et 80 ng mL⁻¹ pour le DFB et entre 4 et 95 ng mL⁻¹ pour le FEN.

Des valeurs comparables de LD ont été rapportées dans la littérature. Ainsi, Galera et al ^[13] ont trouvé des LD de (5 à 21 ng mL⁻¹) par HPLC couplée à un détecteur de fluorescence lors de la détermination des BPU's tels que le diflubenzuron, le flufenoxuron, le triflumuron, l'hexaflumuron et le luféron dans la tomate. Coly et Aaron ^[1] ont obtenu une LD d'environ 5 ng mL⁻¹ dans le propanol-2-ol lors de la détermination par la méthode PIF du DFB dans des formulations techniques, dans une étude réalisée avec d'autres insecticides aromatiques. Pareillement, par PIF classique, Bautista et al ^[14] ont effectué avec succès l'analyse quantitative de quelques herbicides PUs (linuron, diuron, isoproturon et neburon) en milieux organique, mixte et micellaires tels que SDS (sodium dodecyl sulfate) et le CTAC (cetyl trimethyl ammonium chloride). Les LD trouvées à cet effet variaient entre 410 à 640 ng mL⁻¹.

Dans notre travail, les limites de détection les plus basses ont été obtenues dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v à pH 4 pour le DFB et dans l'éthanol pour le FEN. Nous avons donc utilisé ces milieux pour les applications analytiques respectives du DFB et du FEN dans des échantillons d'eaux naturelles.

Tableau III-2. Propriétés spectrales et paramètres des courbes d'analyse PIF du DFB et FEN dans les solvants organiques et en milieux aqueux.

Pesticide ^a	Solvant	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	t_{irr}^{opt} ^b (min)	I_r ^c	LD ^d (ng/mL)	LQ ^e (ng/mL)	r^{2f}	DL ^g (ng/mL)	DSR ^h (%) n = 3
DFB	Eau/MeOH (30/70, v/v) pH 4	331/405	30	2	9	30	0,998	75-1500	4,5
	Eau/MeOH (30/70, v/v)	331/405	35	1.8	16	53	0,998	150-1500	3,7
	Méthanol	331/400	30	1.7	19	62	0,998	150- 1500	1,7
	Ethanol	333/400	20	1	24	80	0,994	150-3000	5,6
FEN	Méthanol	300/415	10	5.1	2	7	0,999	25 - 1624	2,5
	Ethanol	300/415	10	7.7	1	4	0,999	12 - 812	4,2
	Acétonitrile	320/395	20	2	14	47	0,999	100 -3248	2,2
	Solution aqueuse pH 4	282/343	20	1	28	95	0,999	200 -6496	5,2

^a Pesticide concentration = 5×10^{-6} M. ^b t_{irr}^{opt} = temps d'irradiation optimal. ^c Intensité PIF Relative, normalisée dans l'éthanol pour DFB et dans la solution aqueuse pH 4 pour FEN. ^d LD = Limite de détection, définie par la concentration de l'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 3 (critère IUPAC). ^e LQ = Limite de quantification, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 10 (critère IUPAC). ^f r = coefficient de corrélation; ^g DL= domaine de linéarité; ^h DSR= déviation standard relative.

III-4. APPLICATIONS ANALYTIQUES

Nous avons évalué l'applicabilité de la méthode PIF ainsi proposée à l'analyse quantitative de l'eau de robinet et des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la zone agricole de la Vallée du fleuve Sénégal. Pour cela, nous avons quantifié le DFB et le FEN dans ces échantillons d'eaux fortifiés, en utilisant, d'une part, la procédure d'addition standard (détaillée dans la partie expérimentale) afin de déterminer les effets de matrice et, d'autre part, la procédure de fortification directe suivie d'une extraction liquide-liquide en utilisant le dichlorométhane comme solvant d'extraction, en vue d'éliminer les espèces interférentes.

Nous avons sélectionné comme échantillons des eaux de fleuve, de drainage, de puits, de mer, d'étang ainsi que des eaux de pluie de ruissellement, lesquels ont été fortifiés soit avec une solution standard de DFB 150 ng mL^{-1} dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v pH 4, soit avec une solution de FEN 25 ng mL^{-1} dans l'éthanol. La procédure d'addition standard a été

appliquée à l'eau de robinet et à ces échantillons d'eaux naturelles. Nous avons ajouté des concentrations croissantes de solution standard de DFB ou de FEN dans la solution initialement fortifiée et nous avons enregistré les mesures PIF dans les conditions optimales. Les courbes d'addition standard obtenues sont linéaires et ont des pentes très proches de celles d'étalonnage, ce qui indique l'absence d'interférences significatives avec d'éventuelles espèces présentes dans les échantillons d'eau. Les pourcentages de récupération (voir partie expérimentale) obtenus pour les deux pesticides aussi bien par la méthode d'addition standard que par la procédure de fortification directe sont satisfaisants, ce qui prouve l'efficacité de l'extraction. Selon le pesticide, la procédure, et le type d'échantillon, les valeurs moyennes des pourcentages de récupération pour l'eau de robinet varient entre 92 et 101 % avec des DSR comprises entre 0,5 et 8,8 %, et, pour les échantillons d'eaux naturelles, les pourcentages de récupération varient entre 80 et 105 % avec des DSR comprises entre 0,1 et 8,0 % (tableaux III-3a et 3b).

Garcia et al ^[8] ont trouvés par cette même méthode PIF des taux de récupération compris entre 92 et 110% pour quelques pesticides BUs (flufénoxuron, lufénuron, hexaflumuron et triflumuron) dans l'eau de fleuve et des formulations techniques. De même Bautista et al ^[13] ont pu déterminer les traces de PUs par PIF en milieux micellaires (SDS, CTAC) dans les eaux de robinet et de fleuve avec des taux de récupération entre 86 et 115%. D'autres auteurs ont appliquée la méthode PIF à la détermination d'autres pesticides de familles différentes dans les matrices environnementales. Par exemple, Mbaye et al ^[2] ont trouvés des taux de récupération entre 97 et 117% pour le propanil dans les eaux de robinet et de fleuve. Toujours, par la même méthode, Thiaré et al ^[15] sont parvenus à une récupération satisfaisante (entre 87 et 94%) dans les eaux naturelles du bénomyl, un fongicide très utilisés dans la zone des Niayes au Sénégal. Par contre, Mbaye et al ^[16] ont combiné la méthode PIF avec un système FIA pour déterminer l' α -cyperméthrine dans des échantillons d'eaux naturelles et ont obtenu des taux de récupération satisfaisants (84 à 112%).

Ainsi, en comparant ces résultats aux nôtres, nous pouvons en conclure que la méthode PIF est bien adaptée à la détermination des BPU dans les eaux naturelles mais également de matières organiques dissoutes en général ^[17, 18].

Tableau III-3a. Application analytique de la méthode PIF à la détermination du DFB et évaluation des taux de récupération obtenus par les procédures d'addition standard et d'extraction directe dans l'eau de robinet et dans les échantillons d'eau naturelle du Sénégal.

Type d'échantillon ^a	Procédure d'addition standard					Procédure d'extraction directe				
	C _{aj} ^b ng/mL	C _t ^c ng/mL	(%) R ^d	(%) R _m ^e	DSR ^f (%)	C _{aj} ^b ng/mL	C _t ^c ng/mL	(%) R ^d	(%) R _m ^e	DSR ^f (%)
Eau de robinet	0	188,0	-----			50	49,7	99,4		
	50	238,0	100							
	150	341,3	101	101,2	0,8	100	94,9	94,9		
	300	494,6	101,3						99,7	4,9
	600	801,3	101,7			150	157,3	104,8		
	1200	1414,6	102							
Eau de fleuve	0	217,0	-----			50	46,0	92,0		
	50	267,5	100,2							
	150	368,6	100,4	100,6	0,3	100	97,2	97,2	93,9	3,0
	300	520,3	100,6							
	600	823,6	100,8			150	138,7	92,5		
	1200	1430,3	101							
Eau de drainage des rizières	0	162,0	-----			50	40,8	81,6		
	50	210,0	99,0							
	150	305,8	98,0			100	86,8	86,8		
	300	449,3	97,2	97,4	1,15				84,5	3,1
	600	736,4	96,6			150	127,6	85,0		
	1200	1310,6	96,2							
Eau de puits	0	209,2	-----			50	43	86,0		
	50	256,8	99,0							
	150	351,9	97,9			100	79,4	79,4	83,6	4,4
	300	494,5	97,1	97,2	1,3					
	600	779,8	96,4			150	128,3	85,5		
	1200	1350,5	95,8							
Eau d'étang	0	122,5	-----			50	51,9	103,8		
	50	176,5	102,3							
	150	284,5	104,4			100	104,6	104,6	104,4	0,5
	300	446,5	105,7	105,3	1,9					
	600	770,5	106,6			150	157,2	104,8		
	1200	1418,6	107,3							
Eau de mer	0	173	-----			50	43,0	86,0		
	50	227,1	101,8							
	150	335,6	103,9			100	83,0	83,0	86,7	4,6
	300	498,2	105,4	105	2,1					
	600	823,6	106,5			150	136,5	91,0		
	1200	1474,4	107,4							
Eau de pluies de ruissellement	0	194,3	-----			50	36,4	72,8		
	50	241,7	98,9							
	150	336,5	97,7			100	80,1	80,1	79,5	8,0
	300	478,7	96,8	97,0	1,4					
	600	763,1	96,0			150	128,3	85,5		
	1200	1332,0	95,5							

Tableau III-3b. Application analytique de la méthode PIF à la détermination du FEN et évaluation des taux de récupération obtenus par les procédures d'addition standard et d'extraction directe dans l'eau de robinet et dans les échantillons d'eau naturelle du Sénégal.

Type d'échantillon ^a	Procédure d'addition standard					Procédure d'extraction directe				
	C _{aj} ^b (ng/mL)	C _t ^c (ng/mL)	(%) R ^d	(%) R _m ^e	DSR ^f (%)	C _{aj} ^b (ng/mL)	C _t ^c (ng/mL)	(%) R ^d	(%) R _m ^e	DSR ^f (%)
Eau de robinet	0	31,0	---			10	9,7	97,0		
	12,7	43,5	99,6							
	203	233,2	99,7	99,6	0,05	50	41,4	82,8	92,1	8,8
	406	435,5	99,6							
	812	840,0	99,6			100	96,6	96,6		
Eau de fleuve	0	40,3	---			10	11,0	110,0		
	12,7	53,3	100,6							
	203	248,3	102,0	101,8	0,7	50	48,0	96,0	104,2	7,0
	406	456,3	102,2							
	812	872,3	102,3			100	106,7	106,7		
Eau de drainage Des rizières	0	43,0	---			10	9,2	92,0		
	12,7	56,2	101,0							
	203	253,7	103,1	102,8	1,2	50	43,7	87,4	90,0	2,6
	406	464,3	103,4							
	812	885,5	103,6			100	90,7	90,7		
Eau de puits	0	28,8	-			10	8,3	83,0		
	12,7	41,8	100,8							
	203	235,8	101,7	101,6	0,5	50	45,1	90,2	86,1	4,3
	406	442,8	101,8							
	812	856,8	102,0			100	85,1	85,1		
Eau de mare	0	38,8	---			10	7,8	78,0		
	12,7	46,8	91,0							
	203	241,2	99,7	98,3	5,0	50	41,8	83,6	83,3	6,2
	406	448,6	100,8							
	812	863,3	101,5			100	88,4	88,4		
Eau d'étang	0	34,2	---			10	8,7	87,0		
	12,7	46,7	99,6							
	203	233,5	98,4	98,6	0,7	50	40,0	80,0	84,0	4,3
	406	432,8	98,3							
	812	831,3	98,2			100	85,1	85,1		
Eau de pluies de ruissellement	0	57,7	---			10	10,1	101,0		
	12,7	70,3	99,8							
	203	260,6	99,9	99,9	0,1	50	48,3	96,6	99,3	2,0
	406	463,4	99,9							
	812	869,2	100,0			100	100,3	100,3		

^a Mesure des signaux PIF du DFB dans le mélange eau/méthanol 30/70, v/v pH 4 ($t_{\text{irr}}^{\text{opt}} = 30$ min) (tableau III-3a) et du FEN dans l'éthanol ($t_{\text{irr}}^{\text{opt}} = 10$ min) (tableau III-3b); ^b Concentration ajoutée (ng mL⁻¹); ^c Concentration trouvée (ng mL⁻¹); ^d Taux de récupération mesuré à 3 reprises pour chaque concentration; ^e Taux de récupération moyen; ^f déviation standard relative.

III-5. ETUDES DES INTERFERENCES

Nos échantillons d'eaux naturelles ont été prélevés dans la Vallée du fleuve Sénégal qui représente l'une des zones agricoles les plus importantes au Sénégal. Les pesticides de la famille des benzoyl- et phenylurées y sont très utilisés et constituent un facteur de contamination des eaux de rivière, de puits, d'étang, ainsi que l'eau de mer. Nous avons évalué l'intérêt de la méthode PIF pour l'analyse d'échantillons d'eaux naturelles collectés dans cette zone, stratégique pour l'eau potable. En raison de l'utilisation simultanée de plusieurs variétés de pesticides ainsi que de l'utilisation d'engrais chimiques et l'existence d'industries chimiques au voisinage de cette zone agricole, il nous a semblé utile d'examiner les interférences possibles de ces pesticides et d'ions inorganiques avec le DFB ou le FEN. Ces ions inorganiques peuvent être trouvés à des quantités relativement faibles dans les eaux naturelles du Sénégal et dans les sols.

Ces expériences ont été réalisées en ajoutant à des concentrations spécifiques fixées de DFB ($0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) ou de FEN ($0,015 \mu\text{g mL}^{-1}$), diverses concentrations de l'espèce interférente, dans des proportions variant respectivement entre $0,0001$ et $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le DFB et entre $0,0001$ et $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le FEN. Nous avons évalué ces interférences sur les spectres PIF ainsi que sur les intensités du DFB et du FEN.

Ainsi, l'ajout des espèces interférentes ne modifie pas l'allure des spectres et ne déplace pas la longueur d'onde maximale d'émission du DFB ou du FEN. Cependant, des variations notables de l'intensité PIF du DFB ou du FEN se produisent avec l'augmentation de concentration des espèces interférentes. Dans le cas du DFB, le signal PIF augmente dès l'ajout de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ de linuron et de carbaryl, tandis qu'une diminution du signal PIF est observée quand on ajoute du fénuron, du fluométuron, du monolinuron, du diuron, du propanile, du lindane ou du pendiméthaline. Dans le cas du FEN, la plupart des espèces interférentes conduisent à une exaltation du signal PIF, à l'exception du lindane pour lequel, au contraire, une diminution du signal PIF est observée.

La limite de tolérance de l'espèce interférente est définie comme la limite de concentration pour laquelle le pourcentage de variation du signal PIF du DFB ou du FEN ne dépasse pas $\pm 5\%$. Ainsi, le diuron et le lindane donnent les interférences les plus élevées sur les signaux de fluorescence du DFB et du FEN, avec des seuils tolérables de concentrations de $0,0005 \mu\text{g mL}^{-1}$. Par contre, les plus faibles interférences sont obtenues avec le propanil et le pendiméthaline (limite de tolérance = $0,03 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans le cas du DFB, et avec le carbaryl

(limite de tolérance = $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans le cas du FEN. Pour les autres pesticides étudiés, des valeurs intermédiaires de limites de tolérance comprises entre $0,005$ et $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ sont obtenues (tableau III-4). Ces résultats suggèrent que la présence de faibles concentrations des pesticides interférents testés (environ $0,05$ à $0,2$ fois plus faibles que celle du DFB et environ $0,3$ à $0,2$ fois plus faible que celle du FEN) pourraient interférer lors de la détermination du DFB ou du FEN [4, 19].

D'autre part, nous avons étudié les interférences des ions inorganiques sur la détermination du DFB et du FEN. Les intensités de fluorescence PIF des deux BPU présentent des variations notables, avec des limites de tolérance comprises selon le type d'ions entre $0,03$ et $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ dans le cas du DFB et entre $0,01$ et $0,08 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le FEN (tableau III-4). Ces valeurs de tolérance limite correspondent à des concentrations environ huit fois plus faibles à trois fois plus élevées que celles du DFB et environ quatre fois plus basses à deux fois plus élevées par rapport à celle du FEN.

L'existence de ces interférences du fait de la présence de quantités relativement faibles de pesticides ou d'ions inorganiques dans l'environnement nécessite une amélioration significative de la sélectivité de la méthode PIF pour déterminer le DFB et le FEN dans les échantillons d'eaux naturelles contenant probablement ces pesticides et/ou des ions inorganiques qui interfèrent. Ainsi pour réduire considérablement l'impact de ces effets d'interférence et pour améliorer la sélectivité de la méthode PIF, il serait nécessaire d'utiliser des méthodes spectroscopiques PIF plus élaborées telles que la spectrométrie de fluorescence photoinduite dérivée, la spectrométrie de fluorescence photoinduite synchrone ainsi que les techniques chimiométriques combinées à la méthode PIF, qui ont été antérieurement développées pour d'autres cas [18-22].

Tableau III-4. Etude des interférences d'espèces étrangères avec DFB et FEN.

Espèces étrangères	Interférence avec DFB ^a		Interférence avec FEN ^a	
	Gamme de concentration testée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Limite de tolérance ^b ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Gamme de concentration testée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Limite de tolérance ^b ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
<i>Pesticides</i>				
Diflubenzuron	-----	-----	0,0005 - 0,05	0,01
Fénuron	0,0005 - 0,5	0,005	-----	-----
Fluométuron	0,0005 - 0,2	0,001	0,0010 - 0,05	0,01
Monolinuron	0,0005 - 0,5	0,02	0,0005 - 0,05	0,01
Diuron	0,0001 - 0,3	0,0005	0,0005 - 0,05	0,015
Linuron	0,001 - 0,2	0,02	0,0005 - 0,05	0,005
Propanile	0,005 - 0,8	0,03	0,001 - 0,1	0,01
Pendiméthaline	0,0005 - 0,3	0,03	0,0001 - 0,02	0,001
Lindane	0,0002 - 0,3	0,001	0,0001 - 0,02	0,0005
Carbaryle	0,0005 - 0,1	0,02	0,005 - 0,1	0,05
<i>Ions inorganiques</i>				
Ca ²⁺ P ₂ O ₈ ²⁻	0,005 - 1,0	0,075	0,005 - 0,1	0,03
K ⁺ NO ₃ ⁻	0,01 - 2,0	0,03	0,003 - 0,08	0,01
Na ⁺ CO ₃ ⁻	0,005 - 5,0	0,8	0,005 - 0,3	0,08
Mg ²⁺ SO ₄ ²⁻	0,005 - 0,5	0,075	0,001 - 0,05	0,01
Fe ³⁺ SO ₄ ²⁻	0,005 - 3,0	0,3	0,003 - 0,1	0,015

^a Concentrations fixées = 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour DFB et 0,015 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour FEN. ^b définie comme étant la concentration de cette espèce pour laquelle le pourcentage de la variation du signal ne dépasse pas $\pm 5\%$.

III-6. VALIDATION DE LA METHODE PIF CLASSIQUE

Pour valider la méthode PIF, nous avons choisi la méthode spectrophotométrique d'absorption UV-Vis comme méthode de référence. Dans les conditions analytiques décrites précédemment, nous avons comparé les performances analytiques du DFB et du FEN dans les deux méthodes (tableau III-5). Dans les deux cas, les domaines de linéarité sont assez larges et s'étendent sur un à deux ordres de grandeur. Les coefficients de corrélation sont proches de l'unité, ce qui traduit une excellente linéarité des courbes d'étalonnage pour les deux méthodes. Les DSR sont comprises entre 1,7 et 5,6% pour la méthode PIF et entre 0,5 et 5,2% pour la méthode spectrophotométrique d'absorption UV-VIS, selon le pesticide et selon le milieu, ce qui témoigne aussi de la reproductibilité satisfaisante des mesures dans les deux méthodes. Cependant, les valeurs des LD et LQ sont nettement plus basses pour la méthode PIF que pour la méthode de référence (tableau III-5) dans le cas des deux pesticides. Par exemple, pour le DFB, les LD sont comprises entre 9 et 24 ng mL^{-1} pour la méthode PIF et

entre 27 et 35 ng mL⁻¹ pour la méthode UV-VIS, alors qu'elles s'échelonnent pour le FEN entre 1 et 28 ng mL⁻¹ pour la méthode PIF et entre 32 et 75 ng mL⁻¹ pour la méthode de référence. Ces résultats nous indiquent que la méthode PIF est plus sensible que celle de référence et, par conséquent, elle peut être considérée comme une méthode de choix pour la détermination des résidus de pesticides dans l'environnement.

Nous avons d'autre part appliqué les deux méthodes à l'analyse quantitative du DFB et du FEN dans l'eau de robinet et dans des échantillons d'eaux naturelles collectés dans la zone agricole des Niayes. Les pourcentages de récupération obtenus en utilisant la procédure d'addition standard ou la procédure directe après extraction sont satisfaisants dans les deux méthodes. En effet, selon la procédure, le pesticide et le type d'échantillon d'eau, ils varient entre 80 et 105% avec la méthode PIF et entre 75 et 107% avec la méthode de référence (Annexe III-5a et III-5b). Cependant, les DSR plus faibles obtenues avec la méthode PIF (entre 0,05 et 8,8%) (tableau III-3a et III-3b) qu'avec la méthode de référence (entre 0,06 - 10,4%) (Annexe III-5a et III-5b) permettent de valider avec satisfaction, l'application analytique de la méthode PIF par rapport à la méthode spectrophotométrique d'absorption UV-VIS.

Tableau III-5. Comparaison des performances analytiques des méthodes spectroscopiques d'absorption UV-Visible et fluorescence photo-induite (méthode PIF classique).

Pesticide ^a	Solvant	Absorption UV-visible				Méthode PIF			
		λ_{abs}^b (nm)	LD ^c (ng mL ⁻¹)	LQ ^d (ng mL ⁻¹)	DSR ^e (%) n = 3	$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}^f$ (nm)	LD ^c (ng mL ⁻¹)	LQ ^d (ng mL ⁻¹)	DSR ^e (%) n = 3
DFB	Eau/MeOH (30/70, v/v) pH 4	270	29	96	4,0	331/405	9	30	4,5
	Méthanol	270	35	117	2,0	331/400	19	62	1,7
	Ethanol	270	33	110	5,2	333/400	24	80	5,6
	Acétonitrile	267	27	89	3,1	-----	-----	-----	-----
FEN	Méthanol	252	52	173	2,6	300/415	2	7	2,5
	Ethanol	252	36	120	0,5	300/415	1	4	4,2
	Acétonitrile	255	32	108	1,7	320/395	14	47	2,2
	Eau pH 4	250	75	250	3,7	382/343	28	95	5,2

^a Pesticide concentration = 5×10^{-6} M. ^b λ_{abs} = Longueur d'onde d'absorption maximale. ^c LD = Limite de détection, définie par la concentration de l'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 3 (critère IUPAC). ^d LQ = Limite de quantification, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 10 (critère IUPAC). ^e DSR = déviation standard relative. ^f $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ = Longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission de fluorescence.

III-7. IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS PAR CG/SM ET PROPOSITION DE MECANISME DE DEGRADATION

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'identifier aussi le (s) composé (s) responsable de l'émission de fluorescence que nous avons observée à la suite de l'irradiation du DFB ou du FEN dans nos conditions de travail. La détection des photoproduits a été réalisée par CG/SM selon le protocole décrit dans la partie expérimentale. L'identification repose sur l'analyse des spectres de masse (m/z) des différents fragments présents dans l'analyte.

III-7.1. Cas du DFB

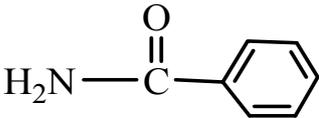
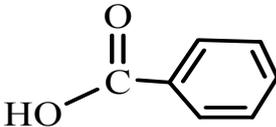
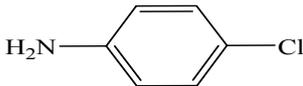
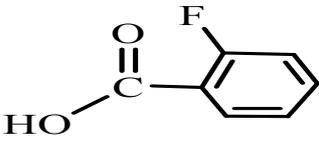
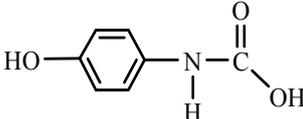
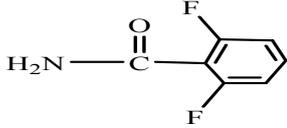
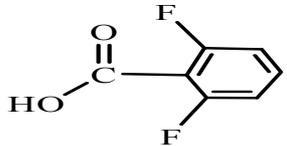
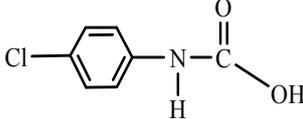
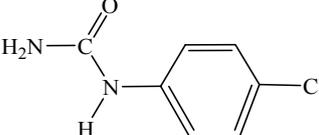
L'injection de l'échantillon de DFB (10^{-5} M) non irradié dans la colonne chromatographique a conduit aussitôt à la formation de fragments de rapport $m/z = 141, 157$ et 169 (Annexe III-3) due à la thermolabilité de la molécule comme bon nombre de BPUs^[13, 23].

Nous avons ensuite analysé l'échantillon de DFB irradié pendant 30 min dans le mélange eau-méthanol 30/70 v/v à pH 4, et avons pu identifier au moins 10 photoproduits (tableau III-6) à partir de la bibliothèque du logiciel du SM, à savoir la *p*-chlorophénylurée (PCPU), le 2,6-difluorobenzamide (DFBA), l'acide 2,6-difluorobenzoïque (ADFB), l'acide mono-fluorobenzoïque (AMFB), le *p*-chloroacétanilide (PCAA), la *p*-chloroaniline (PCA), l'acide benzoïque (AB) le *p*-hydroxyphénylurée (PHPU), le *p*-hydroxyacétanilide (PHAA) et l'hydroxyaniline (HA) (tableau III-6). Certains de ces photoproduits du DFB^[24-27] ont été déterminés dans la littérature comme étant des métabolites trouvés dans les plantes^[25], chez les animaux^[28], notamment chez les poissons^[29], et en milieu marin^[30]. Ainsi, le 4-chloroaniline-2-sulfate et le N-(4-chlorophenyl) acide oxamique ont été détectés dans les urines chez le rat^[24], tandis que le PCPU, le DFBA et l'ADFB ont été généralement trouvés dans les sols, les eaux souterraines, les eaux de surface et les sédiments^[27].

A partir des structures des photoproduits obtenus, nous avons pu proposer un mécanisme de photodégradation du DFB (Fig. III-5). Deux voies de photodégradation du DFB par rupture de la liaison C-N, suivies de processus de déshalogénéation, de décarboxylation et d'hydroxylation des cycles aromatiques et des chaînes aliphatiques ont été décelées. En effet, l'hydroxylation de la chaîne aliphatique conduit au ADFB et au PCAA. Ce dernier peut subir une déchloration suivie d'une hydroxylation du cycle aromatique conduisant au PHAA d'une part, et, d'autre part, au PCA par décarboxylation. Par la suite, l'hydroxylation du PCA et la

décarboxylation du PHAA aboutissent à la formation du HA. Par ailleurs, la défluoruration successive du ADFB conduit à l'acide benzoïque (AB) en passant par l'AMFB.

Tableau III-6. Détection par CG-SM des photoproduits de dégradation formés au cours de la photolyse du diflubenzuron.

Composé	Tr (min)	Fragments (m/z)	Structure
Hydroxyaniline (HA)	10,5	91, <u>109</u> , 117, 150	
Benzène acétanilide (BA)	13,09	92, 106, <u>119</u> , 151	
Acide benzoïque (AB)	11,87	77, 107, <u>121</u> , 136	
p-Chloro-aniline (PCA)	19,47	73, 117, <u>127</u> , 129	
Acide monofluorobenzoïque (AMFB)	15,34	57, 99, <u>139</u> , 155	
p-hydroxyacétanilide (PHAA)	10,50	91, 108, <u>152</u>	
2,6-difluorobenzamide (DFBA)	12,8	73,129, <u>157</u>	
l'acide 2,6-difluorobenzoïque (ADFB)	15,87	60, 73, 129, <u>157</u>	
p-chloroacétanilide (PCAA)	18,08	129, 143, <u>170</u> , 185	
p-chlorophenylurée (PCPU)	19,18	61, 108, 127, <u>169</u>	

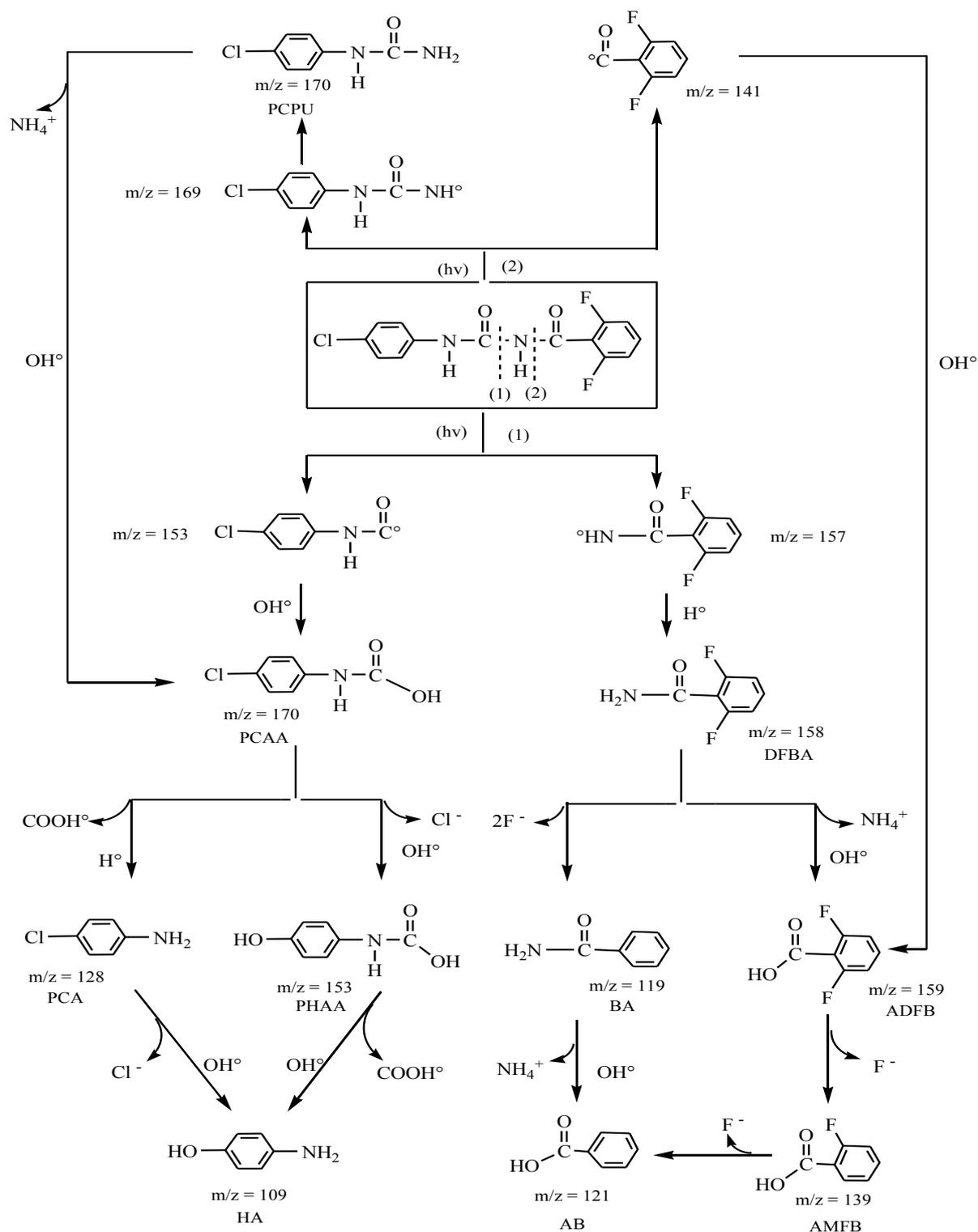


Figure III-5. Mécanisme proposé pour la formation des photoproduits du DFB ($C = 10^{-5}$ M) irradié pendant 30 min dans le mélange eau-méthanol 30/70, v/v à pH 4.

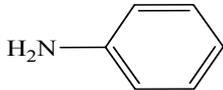
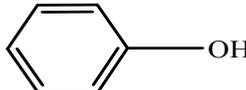
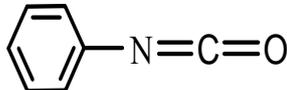
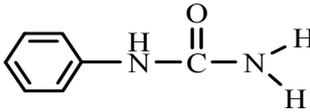
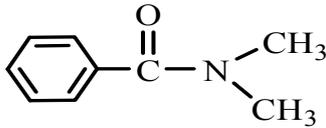
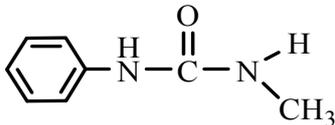
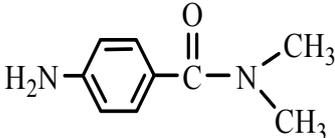
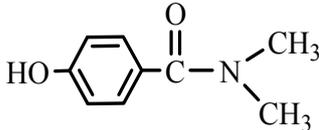
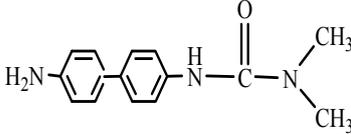
Parmi tous les photoproduits mis en évidence lors de la dégradation du DFB, le *p*-chloroaniline ou l'hydroxyaniline (HA) pourrait être le composé responsable de l'augmentation de fluorescence qui est observée à la suite de l'irradiation UV du DFB.

III-7.2. Cas du FEN

L'analyse du FEN avant irradiation a révélé la présence de fragments de base tels que $m/z = 72$, 119 et 164 attestant bien la présence du FEN ($m/z = 164$) (Annexe III-4 – spectre de masse du FEN). Ceci montre bien que le FEN est moins thermolabile que le DFB.

Ensuite, l'injection du FEN irradié pendant un temps optimal de 10 min en milieu aqueux pH 4 a conduit à la formation de plusieurs photoproduits dont 10 ont été identifiés (tableau III-7), et seraient issus de réactions de N-déméthylation, d'hydroxylation et de réarrangement [5, 7]. En effet, la N-déméthylation aboutit successivement à la formation du méthylphénylurée (MPU), puis à la phénylurée (PU). Les produits de photoréarrangement obtenus suite à la photooxydation directe du FEN sont le 4-amino diméthylbenzamide (ADMBA), le N, N-diméthylbenzamide (DMBA), l'isocyanato-benzène (ICB) et le 3-[4-(4-aminophenyl) phenyl]-1,1-diméthylurea (APPDU). La formation du APPDU a été confirmée par plusieurs auteurs [5, 7] lors de la phototransformation du FEN, ainsi que la plupart de ces métabolites. Et, d'après Shizuka et Tanaka [31], le photoréarrangement observé serait dû à une excitation dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$, lorsqu'un photon d'énergie proche de 250 nm est utilisé [4]. Enfin, l'hydroxylation du ADMBA et de l'aniline, comme l'indique la figure III-7, conduit, au 4-hydroxy-diméthylbenzamide (HDMBA), à l'hydroxyaniline (HA) et au phénol. Il a été mentionné qu'à l'instar des autres PUs, l'aniline et ses dérivés [32, 33] ainsi que l'isocyanato benzène [34, 35] restaient les meilleurs métabolites du FEN. Pena et al [34] ont confirmé par CG/SM la présence de l'isocyanato benzène lors de la dégradation de 7 herbicides PUs (chlorbromuron, fluométuron, diuron, linuron, métobromuron, monolinuron, monuron) dans les plantes. Pour Bichon et al [35], la détermination de l'isocyanate serait même un bon moyen de quantification des PUs. Ainsi, à la suite de l'analyse de tous les fragments obtenus, la formation des photoproduits du FEN pourrait être résumée par le mécanisme réactionnel proposé dans la figure III-6.

Tableau III-7. Détection par CG-SM des photoproduits de dégradation formés au cours de la photolyse du fénuron.

Composé	Tr (min)	Fragments (m/z)	Structure
Aniline	4,75	<u>93</u> , 94, 105	
Phénol	7,7	73, 93, <u>94</u> , 95	
Hydroxyaniline (HA)	10,50	91, <u>108</u> , 117, 150	
Isocyanato-benzène (ICB)	15,40	64, 91, 119	
Phénylurée (PU)	11,96	57, 75, 103, 136	
N, N-diméthylbenzamide (DMBA)	19,32	57, 104, 149, 223	
méthylphénylurée (MPU)	10,60	61, 91, 117, <u>150</u>	
4-amino diméthylbenzamide (ADMBA)	15,85	60, 92, 120, <u>164</u>	
4-hydroxy- diméthylbenzamide (HDMBA)	13,87	65, 93, 119, <u>165</u>	
3-[4-(4-aminophenyl) phenyl]-1,1-diméthylurea (APPDU)	20,19	73,129, 157, <u>256</u>	

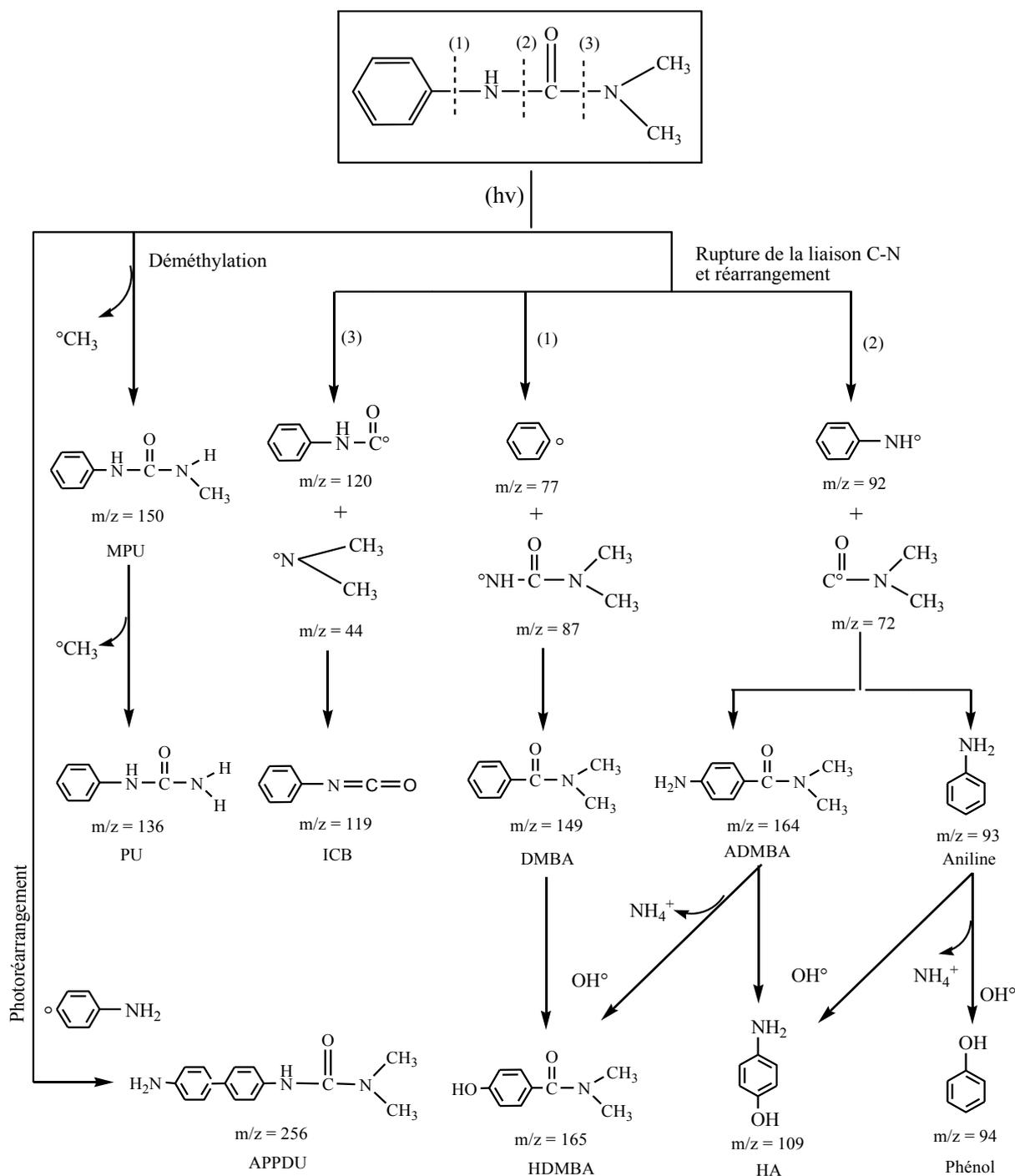


Figure III-6: Mécanisme proposé de la formation des photoproduits du FEN ($C = 10^{-5} \text{ M}$) irradié pendant 10 min en milieu aqueux pH 4.

De même que pour le DFB, l'aniline ou l'un de ses dérivés, tels que la *p*-chloroaniline ou l'hydroxyaniline, pourrait être responsable de l'émission de fluorescence mais aussi le 3-[4-(4-aminophenyl) phenyl]-1,1-dimethylurea dont l'émission de fluorescence à 342 nm a été déjà confirmée par Aguer et al ^[7].

III-8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons développé une méthode d'analyse des BPU's basée sur la fluorescence photo-induite dans laquelle les intensités de fluorescence sont exaltées sous l'effet de l'irradiation UV (méthode PIF). L'étude des performances analytiques de la méthode PIF dans les différents milieux étudiés montre que c'est une méthode simple, rapide et très sensible. Elle a été validée en comparant ses performances analytiques avec celle de la spectrophotométrie d'absorption UV-VIS prise comme méthode de référence. Nous avons montré les possibilités d'application de la méthode PIF à la détermination des résidus de DFB et FEN dans des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la zone agricole de la Vallée du fleuve Sénégal. L'examen d'interférences avec d'autres pesticides et/ou d'ions inorganiques, sensés être trouvés dans la région étudiée, indique que la présence de faibles concentrations d'autres pesticides et/ou d'ions inorganiques par rapport à celles du DFB ou du FEN pourrait produire des interférences lors de la détermination du DFB ou du FEN. L'application de la CG/SM a permis d'identifier les photoproduits formés à la suite de l'irradiation du DFB et du FEN et de déterminer les composés très probablement responsables des émissions de fluorescence observées.

Références bibliographiques - Chapitre III

- [1] Coly A., Aaron J. J. Photochemical-Spectrofluorimetric Method for the Determination of Several Aromatic Insecticides. *Analyst*, 119 (1994) 1205-1209
- [2] Mbaye O. M. A., Gaye Seye M. D., Coly A., Tine A., Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J. Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness. *Microchemical Journal*, 110 (2013) 579–586.
- [3] Diaw P. A., Gaye-Seye M. D., Aaron J. J., Coly A., Tine A., Oturan M. A., Oturan N. Determination of phenylurea pesticides by photo-induced fluorescence in Senegal natural waters. *Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 27 (2012) page 557.
- [4] Diaw P. A., O. Mbaye M. A., Gaye-Seye M. D., Aaron J. J., Coly A., Tine A., Oturan N., Oturan M. A. Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters. *Journal of Fluorescence*, (2014) 24:1319–1330.
- [5] Khodja A. A., Boulkamh A., Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 3 (2004) 145-156.
- [6] Mialocq J. C., Gustavsson T., Pommeret S. Dynamique de solvation des molécules. Ecole thématique CNRS: Réactions ultrarapides en solution. Approches expérimentales et théoriques. Aussois, 28 Juin - 1er juillet 2004.
- [7] Aguer J. P. & Richard C. Transformation of Fenuron Induced by Photochemical Excitation of Humic Acids. *Pesticides Sciences*, 46 (1996) 151-155.
- [8] Gil-Garcia M. D., Galera M. M., Lopez T. L., Vidal J. L. M., Mahedero M. C., Salinas F. Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of benzoylurea insecticides: applications in river water samples and in technical formulations *Talanta*, 53 (2001) 915-925.
- [9] Bettaieb L., Ph.D. Thesis, 2002, Denis-Diderot Paris 7 University, Paris.
- [10] Bettaieb L., Aaron J. J., Prognon P. Spectroscopic and analytical study of the photochemically-induced fluorescence of meclofenamic acid and tolfenamic acid. Application to determination in urine. *Luminescence*, 17 (2002) 252–255.
- [11] Canle L. M., Rodriguez S., L. F. Vazquez R., Santaballa J. A., Steenken S. First stages of photodegradation of the urea herbicides Fenuron, Monuron and Diuron. *Journal of Molecular Structure*, 565-566 (2001) 133-139.
- [12] Farran A. and S. Ruiz. Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A*, 1024 (2004) 267–274.
- [13] Galera M. M., Lopez T. L., Gil-Garcia M. D., J. L. Vidal M., P. Vazquez P. Determination of benzoylureas in tomato by high-performance liquid chromatography using continuous on-line post-elution photoirradiation with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 918 (2001) 79–85.
- [14] Bautista A., Aaron J. J., Mahedero M. C. and de la Peña A. M. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analisis*, 27 (1999) 857-863.

- [15] Thiaré D. D., Khonté A., Sarr D., Diop C., Gaye-Seye M. D., Coly A., Delattre F., Tine A., Aaron J. J. Solvolysis kinetic study and direct spectrofluorimetric analysis of the fungicide benomyl in natural waters. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33 (2) (2014) 237-248.
- [16] Mbaye M., Gaye Seye M. D., Aaron J. J., Coly A., Tine A. Application of flow injection analysis-photo-induced fluorescence (FIA-PIF) for the determination of α -cypermethrin pesticide residues in natural waters. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 400 (2011) 403–410.
- [17] Gerecke A., Canonica S., Muller S. R., Scharer M., Schwarzenbach R. P. Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Phototransformation of Phenylurea Herbicides in Lakes. *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 3915-3923.
- [18] Diaw P. A., Gaye-Seye M. D., Coly A., Tine A., Maroto A., Giamarchi P., Aaron J. J. Comparison of the classical and laser photo-induced fluorescence methods for the determination of some phenylurea pesticides. *Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 27 (2012) page 537.
- [19] Diaw P. A., Maroto A., Mbaye O. M. A., Gaye-Seye M. D., Stephan L., Coly A., Deschamps L., Tine A., Aaron J. J., Giamarchi P. Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence. *Talanta*, 116 (2013) 569–574.
- [20] Morales T. V., Esponda S. M., Rodriguez J. J. S., Aaron S. E., Aaron J. J. Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29 (1) (2010) 1–42.
- [21] Coly A. and Aaron J. J. Simultaneous determination of sulfonylurea herbicide synthetic binary mixtures by a partial least square method combined with micellar-enhanced photochemically-induced fluorescence for application to tap water analysis. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27 (2009) 33-40.
- [22] Aaron J. J. and Coly A. Luminescence methods in pesticide analysis. Applications to the environment. *Analisis*, 28:8 (2000) 699-709.
- [23] Bicchi C., Balbo C., Binello A., D'Amato A. HPLC-UV Determination of Pesticide Residues at 0.01 ppm in Apple and Pear Pulp used for Baby Food. *J. High Resolut. Chromatography*, 19 (1996) 105.
- [24] European Agency For The Evaluation Of Medical Products-Veterinary Medicines Evaluation Unit. EMEA/MRL/486/98-FINAL, November 1998.
- [25] Rodriguez E., Barrio R. J., A. Goicolea., Balugera Z. G. Determination of diflubenzuron and its main metabolites in forestry matrices by liquid chromatography with on-line diode-array and electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 384 (1999) 63-70.
- [26] Rodríguez E., Balugera Z. G, Sampedro M. C, Goicolea M. A., Barrio R. J. Persistence of Diflubenzuron on Conifer Forest Foliage in a Mediterranean-Climate Ecosystem Following Aerial Application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83:5 (2003) 433-442
- [27] Diflubenzuron Product-type 18 Insecticide. Swedish Chemicals Agency, 2007.
- [28] Eisler R. Diflubenzuron Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. *Contaminant Hazard Reviews. Biological report 4*, (1992) 1-35.
- [29] Wentz S., Jenkins F., Brown L. Risks of Diflubenzuron Use to Federally Threatened California Red-legged Frog (*Rana aurora draytonii*). Environmental Fate and Effects Division-Office of Pesticide Programs: Washington, D.C. 20460, 2009.

-
- [30] Alzieu C. Toxicité et persistance en milieu marin d'un insecticide dérivé des benzoylurées le diflubenzuron. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes*, 41 (1977) 317-324.
- [31] Shizuka H. and Tanaka I. Photochemistry of acetanilide. IV. The photochemical reactions in the vapor phase and rigid matrixes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, 42 (196), 909–913.
- [32] De kok A., Opstal M. V., De Jong T., Hoogcarspel B., Geerdink R. B., Frei R. W. & Brinkman U. A. Th. The Use of Various Chromatographic Techniques for the Determination of Phenylurea Herbicides and Their Corresponding Anilines in Environmental Samples, II. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 18 (1984) 101-123.
- [33] Salvestrini S., Capasso S. and Iovino P. Catalytic effect of dissolved humic acids on the chemical degradation of phenylurea herbicides. *Pesticide Management Science*, 64 (2008) 768–774.
- [34] Pena F., Cardenas S., Gallego M., Valcarcel M. Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS. *Talanta*, 56 (2002) 727–734.
- [35] Bichon E., Dupuis M., Le Bizec B., André F. LC–ESI-MS/MS determination of phenylurea and triazine herbicides and their dealkylated degradation products in oysters. *Journal of Chromatography B*, 838 (2006) 96–106.

CHAPITRE IV

DETERMINATION DU DIFLUBENZURON ET DU FENURON PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE PAR LASER DIRECT (méthode DL-PIF)

IV-1. INTRODUCTION

La méthode de fluorescence photoinduite classique (méthode PIF) est largement utilisée pour l'analyse de composés naturellement non fluorescents tels que les molécules d'intérêt pharmaceutiques, les pesticides, etc. [1-6]. Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les performances analytiques de la méthode PIF classique pour la détermination du DFB et du FEN dans des échantillons d'eaux naturelles du Sénégal. Nous nous sommes proposé dans ce chapitre d'appliquer la méthode de fluorescence photoinduite par laser direct (méthode DL-PIF) à l'analyse du DFB et du FEN. En effet, la méthode DL-PIF qui a déjà été appliquée à l'analyse de plusieurs polluants organiques, présente l'avantage d'être rapide, sélective et très sensible [7-14]. Par exemple, dans un travail récent, Morato et al [10] ont trouvé une LD de l'ordre de 0,017 ppm pour le Bisphénol A par DL-PIF.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un laser Nd-YAG de type accordable, équipé d'un Oscillateur Paramétrique optique (OPO) et d'un doubleur de fréquence permettant d'accorder la longueur d'onde du tir de 220 à 1800 nm [7-10, 14]. L'irradiation laser des pesticides sélectionnés a permis d'obtenir des photoproduits et d'analyser simultanément leur fluorescence dans un temps d'acquisition court par une caméra CCD intensifiée. Son plus grand intérêt réside surtout sur la possibilité à pouvoir choisir avec une bonne précision la longueur d'onde nécessaire pour former les photoproduits.

Nous avons déterminé les performances de la méthode DL-PIF, que nous avons comparé à celles de la méthode PIF classique pour la détermination du DFB et du FEN. Pour cela, d'une part nous avons évalué les caractéristiques de fluorescence photoinduite par laser du DFB et du FEN et nous avons étudié la cinétique de formation des photoproduits obtenus. D'autre part, nous avons analysé les performances analytiques de la méthode DL-PIF et nous l'avons appliqué à la détermination de ces deux pesticides dans des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal et dans la mer. Enfin une étude d'interférences a été effectuée pour les deux BPU's étudiés et d'autres pesticides sensés se trouver dans la vallée du fleuve Sénégal.

IV-2. DETERMINATION DES PARAMETRES SPECTRAUX DL-PIF

IV-2.1. Cas du fénuron (FEN)

Nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible du FEN en milieu aqueux, qui présentent une bande principale située à 240 nm (tableau IV-1). Pour optimiser la

formation des photoproduits par la méthode DL-PIF, nous avons fixé cette longueur d'onde durant l'irradiation. Nous avons représenté dans la figure IV-1 les matrices d'excitation-émission de fluorescence du FEN en solution aqueuse diluée, qui ont été obtenues, respectivement, après 20 min (Fig. IV-1A) et 40 min d'irradiation laser à 240 nm (Fig. IV-1B). Nous avons observé la formation de trois photoproduits (PIF 1, PIF 2 et PIF 3) qui émettent respectivement à 308, 342 et 420 nm. L'ensemble des paramètres spectroscopiques est présenté dans le tableau IV-1. Cependant, une coupe horizontale de la figure IV-1 permet de mieux visualiser, l'évolution des spectres d'émission des trois photoproduits et de l'intensité de fluorescence avec le temps d'irradiation (Fig. IV-3A). On peut également se référer au spectre en 3D du FEN (Annexe IV-1) pour suivre l'évolution des photoproduits.

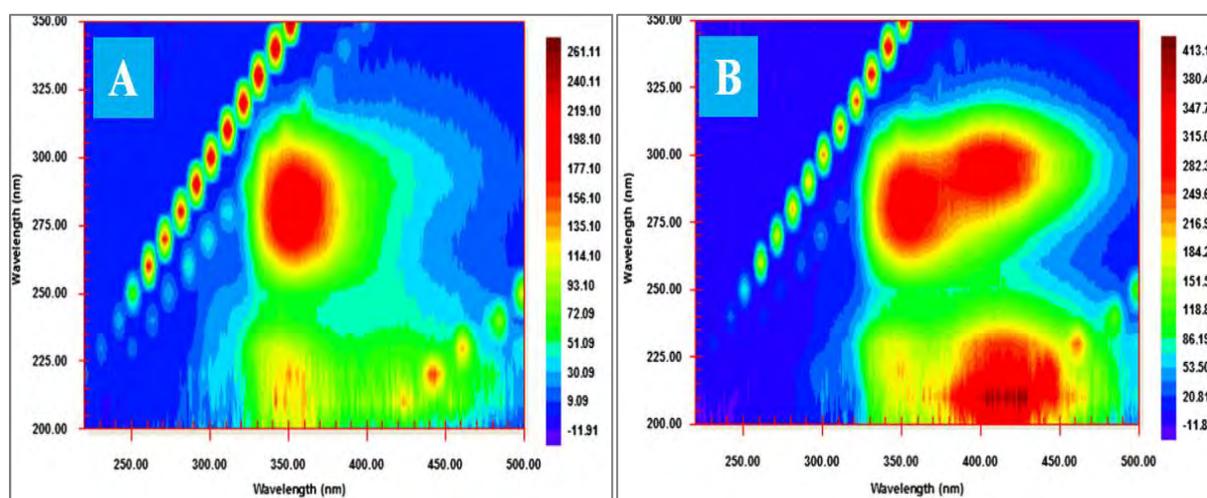


Figure IV-1. Evolution des matrices d'excitation-émission de fluorescence par irradiation laser à 240 nm du Fenuron après 20 min (A) et 40 min (B).

IV-2.2. Cas du diflubenzuron (DFB)

Le spectre d'absorption UV du DFB enregistré dans le mélange méthanol/eau 50/50, v/v présente une bande maximale d'absorption vers 260 nm (tableau IV-1). Comme le FEN, le DFB n'est pas fluorescent naturellement. Par irradiation laser à 260 nm, on assiste à la formation de deux photoproduits fluorescents (PIF 1 et PIF 2). Nous avons présenté dans la figure IV-2 les matrices d'excitation-émission de fluorescence des deux photoproduits PIF 1 et PIF 2 du DFB obtenus respectivement, à des temps d'irradiation de 1 min (Fig. IV-2C) et 7 min (Fig. IV-2D). Les longueurs d'onde maximales d'excitation des PIF 1 et PIF 2, sont respectivement de 230 nm et 220 nm (Tableau IV-1). La formation des photoproduits du DFB a été étudiée en suivant, à $\lambda_{ex} = 240$ nm, l'évolution du signal de fluorescence des

photoproduits en fonction du temps d'irradiation avec $\lambda_{em} = 342$ nm pour le PIF 1 et $\lambda_{em} = 422$ nm pour le PIF 2.

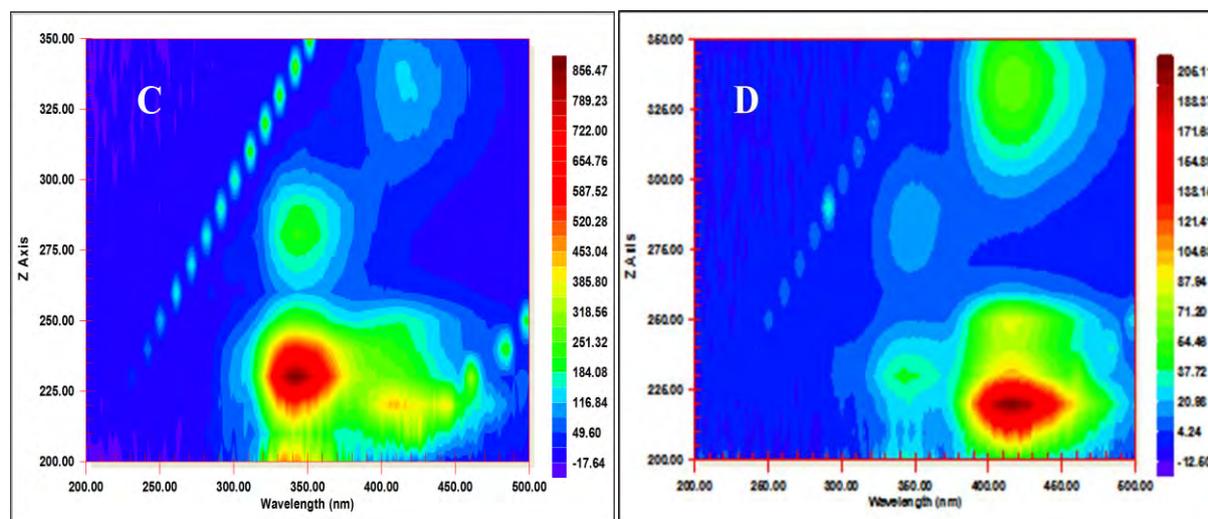


Figure IV-2. Evolution des matrices d'excitation-d'émission de fluorescence par irradiation laser à 240 nm du diflubenzuron à 1min (C) et 7 min (D).

Tableau IV-1. Valeurs des longueurs d'onde d'absorption UV et les caractéristiques de fluorescence du FEN et DFB dans les différents milieux.

Pesticides ^a	Photoproduits	Absorbance λ_{max} (nm) ^b	Fluorescence		t_{irr}^{opt} ^e (min)
			λ_{ex} (nm) ^c	λ_{em} (nm) ^d	
FEN	<u>Eau pure</u>	240			
	PIF 1		225	308	1
	PIF 2		230/280	342	nd ^f
	PIF 3	230/295	420	nd ^f	
DFB	<u>Eau-méthanol (50/50, v/v)</u>	260			
	PIF 1		230/285	342	1
	PIF 2	220/340	422	8	

^a Pesticide concentration = 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour FEN et 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour DFB. ^b λ_{max} (nm) = Longueur d'onde d'absorption maximale. ^c λ_{ex} (nm) = Longueur d'onde d'excitation. ^d λ_{em} = Longueur d'onde d'émission. ^e t_{irr}^{opt} = Temps d'irradiation optimal. ^f nd = temps optimal non déterminé.

IV-3. ETUDE CINETIQUE DE LA PHOTOLYSE

Dans le cas du FEN, on assiste à la formation très rapide du PIF 1 qui atteint son maximum pour un temps d'irradiation d'environ 1 min, puis décroît très rapidement (Fig. IV-3A). Après 1 min d'irradiation, le PIF 2 se forme et son intensité de fluorescence augmente progressivement jusqu'à 40 min, temps pour lequel il atteint son maximum d'intensité.

Le PIF 3 se forme simultanément avec le PIF 2 au cours de l'irradiation, mais avec un signal de fluorescence plus élevé.

Dans le cas du DFB (Fig. IV-3B), le PIF 1 apparaît au bout de 2 min d'irradiation et son intensité se met à décroître progressivement au cours de l'irradiation, et au même moment il apparaît le PIF 2 dont le signal augmente continuellement pendant l'irradiation jusqu'à 6 min pour devenir constant à partir de 8 min d'irradiation. Il se forme ainsi un point isobestique à 395 nm qui traduit un équilibre entre la disparition du PIF 1 et la formation du PIF 2.

Pour les deux pesticides, on observe deux types de cinétique de photodégradation, comme c'est souvent le cas chez certains composés aromatiques dérivés de l'urée [15]. Le premier type de cinétique conduit à la formation de photoproduit(s) fluorescent(s) qui se transforme(nt) par la suite en photoproduit(s) faiblement ou non fluorescent(s). Le second type de cinétique correspond à la formation progressive d'un ou des photoproduit(s) fluorescent(s) jusqu'à atteindre un palier.

En comparant les caractéristiques spectrofluorimétriques du PIF 2 pour le FEN et du PIF 1 pour le DFB, on pourrait considérer qu'il s'agit du même photoproduit (PIF X) qui émet à 342 nm. Ce photoproduit PIF X évolue différemment au cours de l'irradiation dans les deux cas de BPU, ce qui pourrait être dû à la nature du solvant qui a un effet déterminant sur la cinétique de photodégradation. Aussi le retard observé sur la formation du PIF X dans le cas du DFB serait dû au fait que sa photodégradation conduit tout d'abord à la formation d'intermédiaires chlorés et fluorés [16-20] avant de subir une déshalogénéation totale, au contraire du FEN qui pourrait aboutir directement au PIF X. Khodja et al [21] ont rapporté que la photolyse laser des composés phénylamino-para-halogénés passait tout d'abord par la formation d'un carbène-N-substitué avant d'aboutir aux dérivés hydroxylés [22, 23].

L'étude réalisée par la méthode PIF classique dans le chapitre III a aussi montré un photoproduit qui présente les mêmes caractéristiques que le PIF X lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de FEN. Ainsi, dans la détection des produits de dégradation des BPU FEN et DFB en milieux aqueux et dans le mélange méthanol/eau 50/50, v/v, la performance de la méthode DL-PIF est meilleure que celle de la PIF classique, vu le nombre de photoproduits détectés par cette méthode.

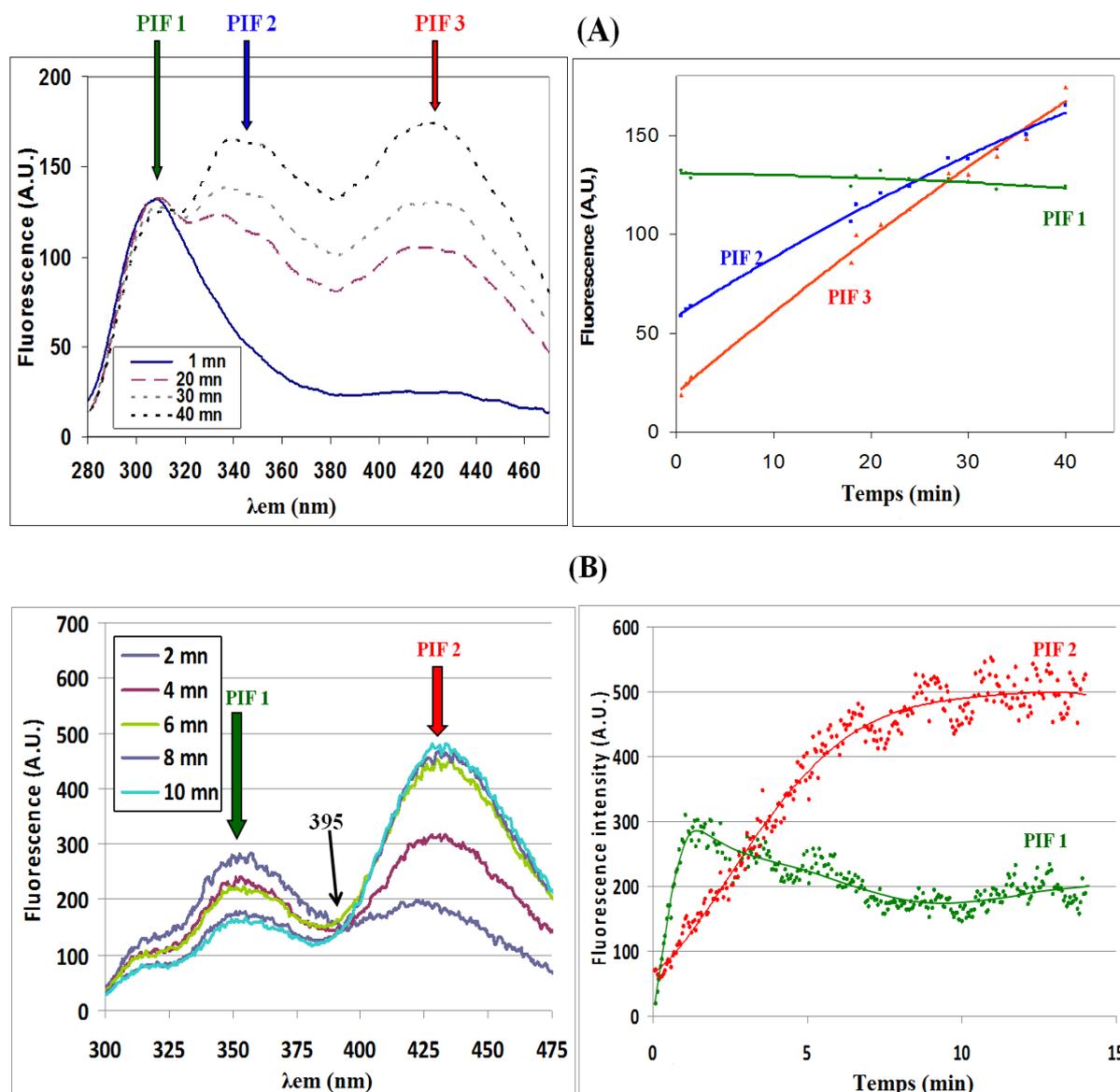


Figure IV-3. Evolution des spectres d'émission et des intensités de fluorescence des photoproduits formés en fonction du temps d'irradiation par laser à 240 nm: (A) FEN ($2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) en milieu aqueux, (B): DFB ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans le mélange eau/méthanol 50/50, v/v.

IV-4. OPTIMISATION DE L'ENERGIE DE PHOTOINDUCTION

En vue des applications analytiques, nous avons optimisé les conditions d'analyse du FEN et du DFB. Dans l'étude cinétique du FEN, l'intensité de fluorescence du PIF 3 formé est la plus élevée, mais avec un temps d'irradiation très long (40 min). Nous nous sommes proposé de mesurer la fluorescence du PIF 1 qui avait un temps d'irradiation beaucoup plus court (1 min), afin de minimiser le temps d'analyse. Cependant, étant donné que la méthode DL-PIF utilisée admet une seule source d'irradiation laser, la même longueur d'onde doit être fixée afin d'exciter le FEN et de mesurer les intensités de fluorescence des photoproduits

formés. Par conséquent, un compromis entre les deux longueurs d'onde d'absorption et d'excitation devrait être trouvé. Ainsi, nous avons représenté sur la même figure, les spectres d'absorption et d'excitation des deux pesticides (Fig. IV-4). Nous constatons que la longueur d'onde d'excitation de fluorescence maximale du PIF 1 est 220 nm, et à cette longueur d'onde, l'absorption du FEN est très faible et par conséquent la formation du PIF 1 n'est pas favorisée. D'autre part, à 240 nm, le FEN présente une bande d'absorption intense, et, de plus, le signal du spectre d'excitation de fluorescence qui correspond à la formation du PIF 1 est maximal. La longueur d'onde 240 nm semble donc être le meilleur compromis pour réaliser les applications analytiques.

Dans le cas du DFB, le signal de fluorescence du PIF 1 est très faible quand il est excité à 260 nm, comme on peut le voir sur la figure IV-3. Nous avons donc décidé d'optimiser la longueur d'onde d'excitation en choisissant une longueur d'onde pas trop éloignée de celle du maximum d'absorption et, en même temps, la plus proche possible de celle du maximum d'excitation du PIF 1. Pour optimiser le maximum d'émission de fluorescence, la valeur 230 nm nous paraît être la longueur d'onde la plus appropriée, mais à cette longueur d'onde l'énergie délivrée par le faisceau laser diminue de manière significative comparée à la longueur d'onde à 240 nm. Par conséquent, le meilleur compromis est 240 nm où l'énergie du faisceau laser est relativement élevée.

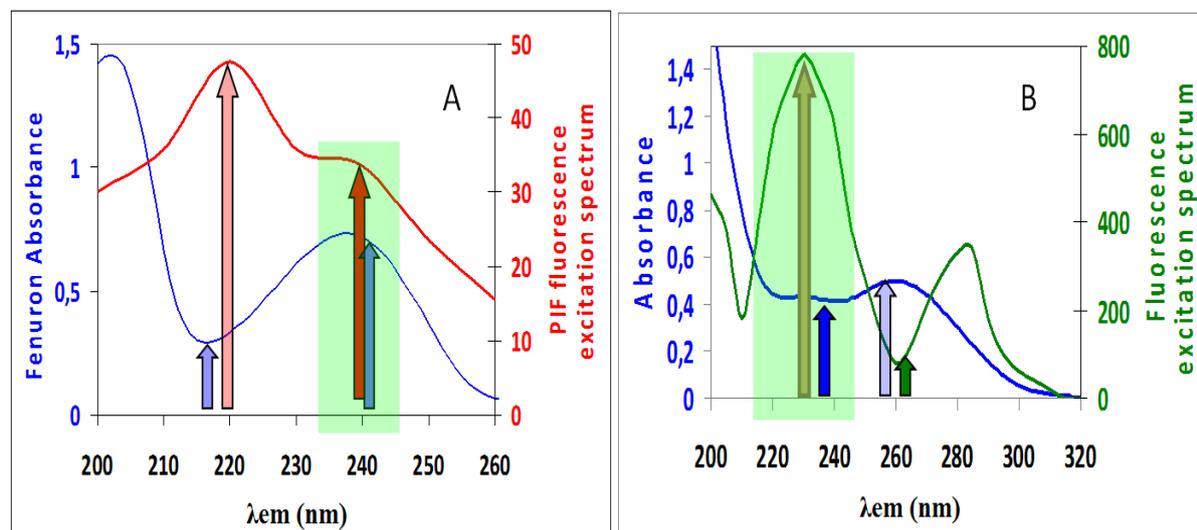


Figure IV-4. Comparaison des spectres d'absorption et d'excitation-émission pour le PIF 1: (A) cas du Fenuron et (B) cas du diflubenzuron.

IV-5. DETERMINATION DES PERFORMANCES ANALYTIQUES DE LA METHODE DL-PIF

Étant donné que la fluorescence du PIF 1 du FEN était déjà maximale après 1min d'irradiation dans l'eau, nous avons directement irradié dans ce milieu pendant une minute à 240 nm et le signal de fluorescence du PIF 1 à 308 nm a été simultanément acquis et intégré par une caméra ICCD. Nous avons étudié les performances analytiques de la méthode DL-PIF en traçant les courbes d'étalonnage du PIF 1 en fonction de la concentration du pesticide (Annexe IV-2). L'intensité de fluorescence du photoproduit a été mesurée à trois reprises pour chaque concentration. Les courbes d'étalonnage sont parfaitement linéaires pour les deux BPU avec des coefficients de corrélation très proches de l'unité. Les domaines de linéarité s'étalent sur plus d'un ordre de grandeur. Les DSR inférieures à 4 % confirment la précision de nos mesures. Les valeurs de LD et de LQ sont, respectivement, $0,0015 \mu\text{g mL}^{-1}$ et $0,005 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le FEN dans l'eau, et $0,0048 \mu\text{g mL}^{-1}$ et $0,016 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le DFB dans le mélange 50/50 (v/v) méthanol-eau (tableau IV-2).

Des performances analytiques analogues ont été déjà mises en évidence par plusieurs auteurs utilisant la technique de fluorescence induite par laser, par exemple lors de l'analyse d'échantillons biologiques (peptides, protéines) ^[24], atmosphériques (particules d'aérosols organiques) ^[11], d'acides aminés dans le thé ^[13] ou d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les mangroves comme le phénanthrène ^[25]. De plus, les LD trouvées par la méthode DL-PIF pour les deux pesticides FEN et DFB sont plus basses que celles obtenues avec la méthode PIF classique appliquée à des pesticides de la même famille des phénylurées, tels que diuron, le linuron et le néburon, avec des LD de 650 ng mL^{-1} dans une analyse directe sans préconcentration ^[26] et 600 ng mL^{-1} en milieu micellaire. Pour le monolinuron, le diuron, le linuron et le néburon ^[15] des LD de 450 ng mL^{-1} ont été obtenues par la méthode PIF classique en milieu micellaire.

Par ailleurs, ces valeurs de LD, déterminées par la méthode DL-PIF pour le DFB et le FEN, sont très voisines de celles déterminées par la méthode PIF classique (pour rappel LD = $9\text{-}24 \text{ ng mL}^{-1}$ pour le DFB, et $1\text{-}28 \text{ ng mL}^{-1}$ pour le FEN selon le milieu – voir : chapitre III). Toutefois, une comparaison plus précise des valeurs de LD obtenues par les deux méthodes s'avère délicate car les solvants utilisés dans les deux méthodes ne sont pas les mêmes. Néanmoins, ces résultats témoignent d'une bonne sensibilité de la méthode DL-PIF, qui

pourrait être en principe améliorée comme l'ont décrit Torres et al ^[26] dans leur étude de l'influence de certains paramètres tels que le pH et la température.

Tableau IV-2. Performances analytiques de la méthode DL-PIF pour la détermination du fénuron et diflubenzuron.

Pesticide	Fénuron	Diflubenzuron
Solvant	Eau	50/50(v/v) méthanol-eau
$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ (nm)	240/308	240/342
DL ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^a	0,02–10	0,08–8
r^2 ^b	0,9952	0,9991
b ^c	85,2	54,4
S_b ^d	2,4	1,1
S_{res} ^e	2,2	2,6
LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^f	0,0015	0,0048
LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^g	0,005	0,016
DSR (%) (Pour 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$) ^h	2,2	3,6

^a Domaine de linéarité; ^b Coefficient de corrélation; ^c b = pente; ^d S_b = déviation standard de la pente; ^e S_{res} déviation standard de régression (n = 10); ^f Calculée par rapport à la concentration d'analyte donnant un rapport signal-sur-bruit (S/N) de 3; ^g Calculée par rapport à la concentration d'analyte donnant un rapport signal-sur-bruit (S/N) de 10. ^h déviation standard relative.

IV-6. IDENTIFICATION DES PHOTOPRODUITS FORMES

Les principaux processus de photodégradation du FEN correspondent à la perte et à l'oxydation de la chaîne alkyl, d'une part, et à l'hydroxylation du cycle aromatique selon un processus secondaire, d'autre part ^[28]. Sur la base des caractéristiques des spectres de fluorescence de certains composés testés tels que le benzène ($\lambda_{ex} = 253$ et $\lambda_{em} = 280$ nm, composé pur), le phénol ($\lambda_{ex} = 220$ et $\lambda_{em} = 302$ nm, composé pur) et l'aniline ($\lambda_{ex} = 231$ et $\lambda_{em} = 343$ nm, composé pur) (voir Fig. IV-5), on pourrait attribuer le PIF 1 soit au benzène soit au phénol et le PIF 2 à l'aniline. La photo-décomposition du FEN en aniline a déjà été démontrée dans la littérature par Mazzochi et Rao ^[29] ainsi que Adriana Farran et al ^[30]. Nous avons confirmé l'attribution du PIF 2 à l'aniline par HPLC avec une détection par fluorescence puis par l'analyse d'un échantillon irradié de FEN par CG-SM. De même, dans le chapitre précédent, l'aniline et le phénol ont été identifiés parmi les produits de photodégradation du FEN.

L'identification des photoproduits du DFB pourrait également être menée sur la base des interprétations des spectres des deux photoproduits formés. Ainsi, compte tenu des

structures moléculaires des deux pesticides et à partir de certains travaux déjà effectués, les éventuels photoproduits communs de ces deux pesticides susceptibles de se former par photolyse seraient l'aniline et ses dérivés, tels que la *p*-chloroaniline, le *p*-aminophénol etc.^[31-33]. Le PIF 1 ayant les mêmes caractéristiques de fluorescence que le PIF 2 du FEN pourrait donc correspondre soit à l'aniline, soit à l'un de ses dérivés qui a les mêmes longueurs d'onde d'excitation et d'émission que l'aniline.

Par contre, les photoproduits PIF 3 ($\lambda_{ex} = 230/295$ nm et $\lambda_{em} = 420$ nm) du FEN et PIF 2 ($\lambda_{ex} = 220/340$ nm et $\lambda_{em} = 422$ nm) du DFB n'ont pas pu être identifiés.

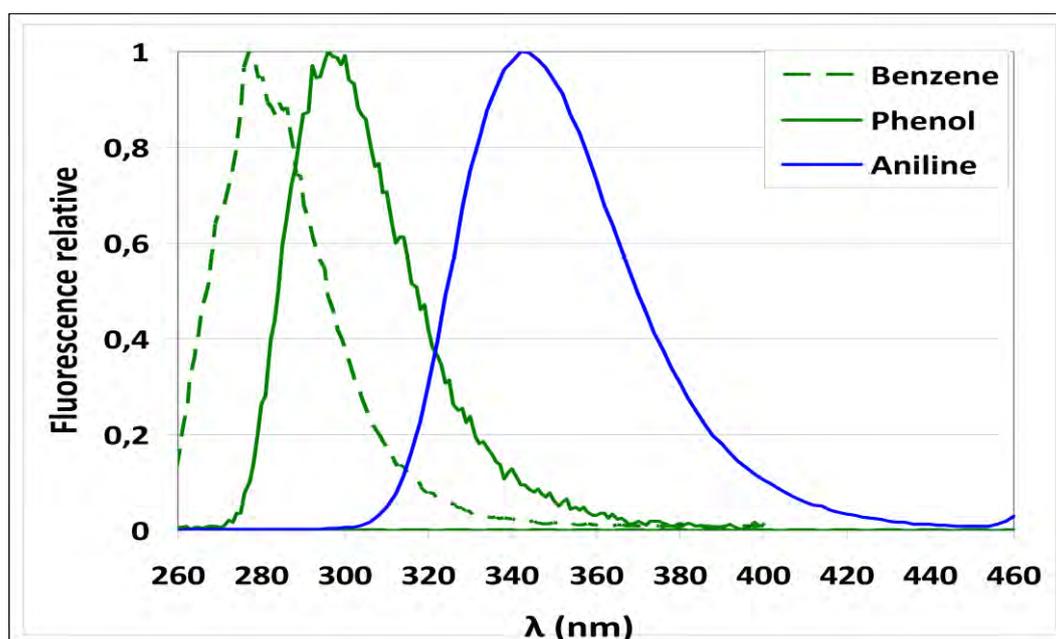


Figure IV-5. Spectres d'émission de fluorescence de possibles photoproduits fluorescents du FEN testés en milieu aqueux.

IV-7. ETUDE DES INTERFERENCES AVEC D'AUTRES PESTICIDES

Nous avons étudié l'effet de matrice sur la détermination du FEN et du DFB par la méthode DL-PIF selon le protocole décrit dans le chapitre II (partie expérimentale). Nous avons déterminé les limites de tolérance de l'espèce interférente définies comme étant les concentrations pour lesquelles les pourcentages de la variation du signal de fluorescence PIF n'excèdent pas 5%.

Dans un premier temps, nous avons évalué leurs effets mutuels l'un sur l'autre dans l'eau pure. Dans le cas du FEN, nous avons fixé une concentration de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ et nous avons fait varier celle du DFB jusqu'à $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Bien que les photoproduits du DFB aient des caractéristiques de fluorescence identiques à celles du FEN, l'ajout de concentrations

croissantes de DFB sur le FEN ne modifie pas les spectres PIF du FEN (voir tableau IV-3). En effet, les photoproduits du DFB sont formés dans le mélange eau/méthanol et non dans l'eau pure. De même, nous avons évalué l'effet de concentrations croissantes de FEN (0-2 $\mu\text{g mL}^{-1}$), considéré comme espèce interférente, sur la détermination du DFB (1 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

Un effet d'interférence notable du FEN sur le DFB caractérisé par une augmentation du signal PIF du DFB a été observé. Nous avons ainsi corrigé le signal PIF du FEN mesuré dans le mélange eau/méthanol par rapport aux valeurs obtenues dans l'eau pure. Ainsi, nous avons appliqué un facteur correctif pour tenir compte du rendement quantique de fluorescence des photoproduits du FEN qui est plus élevé dans le mélange eau/méthanol que dans l'eau pure. Après cette correction, la détermination du DFB n'a pas été affectée par la présence de FEN. La limite de tolérance trouvée après correction est de 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

L'effet d'interférence d'autres pesticides (carboxine, linuron, propanil et 2,4-D), souvent utilisés au Sénégal avec le FEN et le DFB, a été également étudié. Ces pesticides interférents sont naturellement non fluorescents dans les milieux utilisés, mais comme le FEN et le DFB, ils peuvent être transformés en photoproduits fluorescents après irradiation UV. Nous avons donc évalué l'effet de concentrations croissantes (de 0 à 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$) de carboxine, de linuron, du 2,4-D et du propanile sur le signal PIF de solutions 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de FEN ou de DFB.

Dans le cas du FEN, aucun changement du spectre PIF n'a été observé en présence des pesticides interférents, excepté le linuron qui est de la même famille que le FEN et augmente le signal PIF du FEN, avec une limite de tolérance de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Dans le cas du DFB, les spectres PIF ont été affectés par la présence du carboxine, du linuron, du propanile et du 2,4-D. En effet ces pesticides interférents ont des structures relativement proches et des photoproduits souvent dérivés de l'aniline ^[34] avec des signaux PIF élevés dans le mélange eau/méthanol. Parmi tous ces pesticides, c'est le linuron qui interfère le plus avec le DFB avec une limite de tolérance de 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. D'autres pesticides ou polluants présents dans les échantillons d'eaux naturelles et présentant une fluorescence naturelle avec des longueurs d'onde d'excitation et d'émission identiques à celles des photoproduits PIF du FEN ou du DFB pourraient interférer avec les signaux PIF des photoproduits des deux BPU étudiés. Cependant, ces interférences peuvent être éliminées si leur fluorescence de base est mesurée initialement et déduite des signaux PIF des photoproduits du FEN ou du DFB avant l'irradiation des échantillons d'eau fortifiés.

Tableau IV-3. Etude d'interférences des pesticides généralement utilisés au Sénégal avec le fénuron et le diflubenzuron

Pesticide ^a	Type	Limite de tolérance ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
		Fénuron	Diflubenzuron
Fénuron ^b	Phenylurea	----	0,04 ^d
Diflubenzuron ^b	Benzoylurea	Ind ^c	---
Linuron	Phenylurea	2	0,2
Carboxine	Phenylamide	ind ^c	0,8
Propanil	Phenylamide	ind ^c	0,6
2,4-D	Chlorophenoxyacid	ind ^c	1,4

^a Pesticides: Gamme de concentration testée: 0–2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. ^b Concentration fixée 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour FEN et DFB.

^c ind: interférence non détectée. ^d Valeur obtenue après correction.

IV-8. APPLICATION DE LA DL-PIF AUX ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES

Le fleuve Sénégal irrigue l'une des zones agricoles les plus importantes du Sénégal. L'utilisation massive des pesticides fait qu'elle est soumise à la pollution par les pesticides. D'autre part, le fleuve Sénégal est la source de production d'eau potable de la région de Saint Louis. Nous avons évalué l'applicabilité de la méthode DL-PIF à la détermination du FEN et du DFB dans des échantillons d'eaux de fleuve (prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal) et de mer (prélevés dans l'Océan Atlantique à Dakar). Nous avons donné dans le chapitre II le protocole expérimental des applications analytiques. Pour vérifier l'absence d'effets de matrice, la méthode d'addition standard a été réalisée avec des échantillons d'eaux naturelles fortifiés avec 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de FEN ou de DFB. Ensuite, des échantillons d'eau fortifiés (2,5 mL) ont été introduits dans des flacons de 5 mL, et des concentrations croissantes de chacun des pesticides (de 0,08 $\mu\text{g mL}^{-1}$ à 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$) y ont été ajoutées. Les flacons ont été ajustés à 5 mL avec le solvant d'analyse (eau pour le FEN ou mélange eau/méthanol (50/50, v/v) pour le DFB). Le pourcentage des échantillons d'eaux de fleuve et de mer utilisés pour l'analyse est de 50% en volume.

Le tableau IV-4 montre que les courbes d'addition standard sont linéaires pour les échantillons d'eau de fleuve et d'eau de mer. Ainsi, la différence notée entre les pentes des courbes d'étalonnage (tableau IV-4) et celles d'addition standard est négligeable dans les deux cas avec un risque de 5%, ce qui indique l'absence d'effet de matrice significatif dans les échantillons d'eaux de fleuve et de mer.

Tableau IV-4. Paramètres statistiques des courbes d'addition standard dans les échantillons d'eaux de fleuve et de mer.

<i>Courbe d'addition standard dans l'eau de fleuve</i>		
Pesticide	Fénuron	Diflubenzuron
b ^a	90,3	54,8
S _b ^b	1,3	1,52
p-value (%) ^c	8,4	89,9
<i>Courbe d'addition standard dans l'eau de mer</i>		
b	91,2	58,1
S _b	2,7	1,53
p-value (%)	12,3	8,2

^a b = pente droite 'addition standard; ^b S_b = déviation standard de la pente;

^c probabilité de validation de la droite d'étalonnage.

Dans le cas du FEN, les valeurs des pourcentages de récupération obtenues sont très satisfaisantes, et sont comprises entre 94% et 106% pour les échantillons d'eaux de fleuve et entre 88 et 113% pour les échantillons d'eaux de mer, avec des DSR moyennes respectives de 4,8% et 9,1% (tableau IV-5). Les valeurs des pourcentages de récupération moyens obtenues (tableau IV-5) sont très proches de 100%.

Dans le cas du DFB, nous avons procédé à une extraction liquide-liquide avec du chloroforme (voir protocole dans la partie expérimentale), ce qui a permis l'élimination des espèces interférentes et donc d'obtenir des pentes des droites de calibration et d'addition standard (tableau IV-2 et IV-4) qui ne sont pas significativement différentes au risque $\alpha = 0,05$.

Avec l'échantillon d'eau de mer fortifié, nous avons effectué la même procédure d'extraction du fait que l'ajout de méthanol dans la solution fortifiée d'eau de mer conduisait à une précipitation de la solution, ce qui rendait difficile les mesures par fluorescence. Le parallélisme des courbes d'addition standard et d'étalonnage obtenu indique l'absence d'interférences significatives avec des composés initialement présents dans l'échantillon. Les valeurs des pourcentages de récupération sont comprises entre 81% et 106% pour les échantillons d'eau de fleuve, et entre 82% et 112% pour les échantillons d'eau de mer avec des déviations standards relatives respectives de 10,9% et 11,8%. Les taux de récupération moyens, respectivement de 97% et 95% sont très satisfaisants et non significativement différents de 100% (au risque de 5%).

Tableau IV-5. Applications analytiques de la méthode DL-PIF pour la détermination du Fénuron et du Diflubenzuron et évaluation des taux de récupération dans des échantillons d'eaux de fleuve et d'eaux de mer fortifiés prélevés au Sénégal par la méthode d'addition standard.

Eau de fleuve					
Pesticide ^a	C _{aj} (µg mL ⁻¹) ^b	C _t (µg mL ⁻¹) ^c (n = 3)	(R) (%) ^d	(R _m) (%) ^e	S (R) ^f (%)
FEN	0,08	0,08	106	101	4,8
	0,5	0,50	100		
	1,0	0,94	94		
	2,0	1,95	98		
	4,0	4,23	104		
	6,0	6,29	105		
DFB	0,1	0,11	110	97	10,9
	0,5	0,53	106		
	1,0	0,81	81		
	2,0	1,75	88		
	5,0	5,03	101		
	7,0	6,71	96		
Eau de mer					
FEN	0,08	0,09	113	103	9,1
	0,5	0,48	97		
	1,0	0,88	88		
	2,0	2,20	110		
	4,0	4,03	101		
	6,0	6,44	107		
DFB	0,1	0,08	82	95	11,8
	0,5	0,56	112		
	1,0	0,86	86		
	2,0	1,74	87		
	5,0	4,96	99		
	7,0	7,28	104		

^a Pesticide déterminé dans l'eau pour FEN et dans le mélange eau/méthanol 50/50, v/v pour DFB à $t_{irr}^{opt} = 1 \text{ min}$; ^b Concentration ajoutée (ng mL⁻¹); ^c Concentration trouvée (ng mL⁻¹); ^d Taux de récupération mesuré à 3 reprises pour chaque concentration; ^e Taux de récupération moyen; ^f déviation standard relative.

IV-9. CONCLUSION

En conclusion, il est intéressant de noter que de la méthode DL-PIF s'est avérée très satisfaisante. Les LD et LQ sont très basses, respectivement égales à 1,5 et 5 ng mL⁻¹ pour le FEN, 4,8 et 16 ng mL⁻¹ pour le DFB. Ces performances analytiques sont comparables à celles obtenues avec la méthode PIF classique pour le FEN et DFB avec des LD qui variaient entre 1 et 28 ng mL⁻¹ et entre 9 et 24 ng mL⁻¹, respectivement. Les taux de récupération obtenus pour

la détermination des deux pesticides dans l'eau du fleuve et de mer sont très proches de 100%. Le laser de type accordable: Nd-YAG-OPO utilisé ici améliore la sélectivité de la méthode PIF, car il permet de choisir une longueur d'onde de radiation spécifique de manière à former par voie photochimique et d'exciter le(s) photoproduit(s) dont la fluorescence est simultanément détectée par une caméra ICCD très sensible. Cette sensibilité est également améliorée grâce à l'énergie élevée du laser (environ 1mJ à 240 nm). La méthode DL-PIF apporte des simplifications importantes, car une seule étape est nécessaire pour créer le(s) photoproduit(s), l'(les)exciter et détecter en même temps sa fluorescence, ce qui réduit le nombre de manipulations de l'échantillon et donc minimise les risques de contamination. En outre, un système d'analyse de flux, qui est souvent utilisé dans les procédés classiques PIF ^[34, 35] et parfois complexe à gérer, n'est pas nécessaire dans la méthode DL-PIF. Par conséquent, la méthode DL-PIF peut être facilement appliquée à un examen préliminaire rapide de ces pesticides dans des échantillons environnementaux.

Références bibliographiques - Chapitre IV

- [1] Aaron J. J. et Coly A. Luminescence methods in pesticide analysis. Applications to the environment. *Analisis*, 28:8 (2000) 699-709.
- [2] Bettaieb L., Aaron J. J., Prognon P. Spectroscopic and analytical study of the photochemically-induced fluorescence of meclofenamic acid and tolfenamic acid. Application to determination in urine. *Luminescence*, 17 (2002) 252–255.
- [3] Rodriguez J. J. S., Halko R., Rodriguez J. R. B., Aaron J. J. Environmental analysis based on luminescence in organized supramolecular systems. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 525–545.
- [4] Morales T. V., Esponda S. M., Rodriguez J. J. S., Aaron S. E., Aaron J. J. Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 29:1 (2010) 1–42.
- [5] Diaw P. A., Gaye-Seye M. D., Aaron J. J., Coly A., Tine A., Oturan M. A., Oturan N. Determination of phenylurea pesticides by photo-induced fluorescence in Senegal natural waters. *Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 27 (2012) page 557.
- [6] Diaw P. A., O. Mbaye M. A., Gaye-Seye M. D., Aaron J. J., Coly A., Tine A., Oturan N., Oturan M. A. Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters. *Journal of Fluorescence*, 24 (2014) 1319–1330.
- [7] Giamarchi P, L Burel, Stephan L, Lijour Y, Le Bihan A. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part I. Optimisation of the analytical system by use of experimental design methodology. Application to the direct quantification of traces of benzo[a]pyrene. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 374 (2002) 490–497.
- [8] Le Bihan A, Lijour Y, Giamarchi P, Deschamps L. B, Stephan L. Laser-induced fluorescence with an OPO system. Part II: Direct determination of lead content in seawater by electrothermal atomization–laser-excited atomic fluorescence (ETA–LEAF). *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 815–819.
- [9] Burel L, Giamarchi P, Stephan L, Lijour Y, Le Bihan A. Molecular and atomic ultra trace analysis by laser induced fluorescence with OPO system and ICCD camera. *Talanta*, 60 (2003) 295-302.
- [10] Maroto A, Kissingou P, Diascorn A, Benmansour B, Deschamps L, Stephan L, Cabon J. Y, Giamarchi P. Direct laser photo-induced fluorescence determination of bisphenol A. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 401 (2011) 3011–3017.
- [11] Taketani F., Kanaya Y., Nakamura T., Koizumi K., Moteki N., Takegawa N. Measurement of fluorescence spectra from atmospheric single submicron particle using laser-induced fluorescence technique. *Journal of Aerosol Science*, 58 (2013) 1–8.
- [12] Acharyulu G. V. S. G., Sankari M., Kumar P.V. K., Suryanarayana M. V. Hyperfine structure and isotope shift measurements of the $4f^7 6s^2 ({}^8S_{7/2}^0) - 4f^7 6s 6p ({}^8P_{9/2})$ 601,8154 nm transition in Eu I by laser induced atomic beam fluorescence spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 133 (2014) 251–263.
- [13] Yan J., Cai Y., Wang Y., Lin X., Li H. Simultaneous determination of amino acids in tea leaves by micellar electrokinetic chromatography with laser-induced fluorescence detection. *Food Chemistry*, 143 (2014) 82–89.

- [14] Rabasovic M. S., Sevic D., Terzic M., Marinkovic B. P. Time resolved laser induced fluorescence measurements: Considerations when using Nd:YAG based system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 279 (2012) 16–19.
- [15] Bautista A., Aaron J. J., Mahedero M. C., Peña A. M. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analisis*, 27 (1999) 857-863.
- [16] Alzieu C. Toxicité et persistance en milieu marin d'un insecticide dérivé des benzoylurées le diflubenzuron. *Revue des Travaux d l'Institut des Pêches Maritimes*, 41 (1977) 317-324.
- [17] Schaefer C. H, Colwell A. E, Dupras E. F Jr. The occurrence of pchloro- aniline and p-chlorophenylurea from the degradation of diflubenzuron in water and fish. *Proceedings of California Mosquito Vector Control Association*, 48 (1980) 84–89.
- [18] Kolbe A. and Schütte H. R. On the Behaviour of Fenuron, Monuron, and Metobromuron in Soils and Plants. *Biochemistry and Physiology Pflanzen*, 182 (1987) 269-285.
- [19] EMEA. European Agency For The Evaluation Of Medical Products-Veterinary Medicines Evaluation Unit. EMEA/MRL/486/98-FINAL, November 1998.
- [20] Rodríguez E., Balugera Z. G, Sampedro M. C, Goicolea M. A, Barrio R. J. Persistence of Diflubenzuron on Conifer Forest Foliage in a Mediterranean-Climate Ecosystem Following Aerial Application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83:5 (2003) 433-442
- [21] Khodja A. A., Boulkamh A., Boule P. Photochemical behaviour of phenylurea herbicides. *Photochemistry & Photobiological Science*, 3 (2004) 145-156.
- [22] Boulkamh A. and Richard C. Photochemical transformation of aqueous *para*-halogenophenylureas: evidence for the intermediary formation of carbenes. *New Journal of Chemistry*, 24 (2000) 849–851.
- [23] Boule P., Meunier L., Bonnemoy F., Boulkamh A., Zertal A., Lavedrine B. Direct phototransformation of aromatic pesticides in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 4 (2002) 69-77.
- [24] Szoko E., Tabi T. Analysis of biological samples by capillary electrophoresis with laser induced fluorescence detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 53 (2010) 1180–1192.
- [25] Nan Y. Y., Feng S. H., Xian Z. Y., Fang W., Yong Z. *In situ* Determination of Phenanthrene Adsorbed onto Surface of Mangrove Leaves Using a Laser-Induced Nanosecond Time-Resolved Fluorescence System. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41 (2013) 1465–1469.
- [26] Mahedero M. C., Pena A. M., Bautista A., Aaron J. J. An Investigation of Inclusion Complexes of Cyclodextrins with Phenylurea Herbicides by Photochemically-Induced Fluorescence. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 42 (2002) 61–70.
- [27] Torres L. A., Fleck B. A., Wilson D. J., Nobes D. S. Calibration of a planar laser induced fluorescence technique for use in large scale water facilities. *Measurement*, 46 (2013) 2597–2607.
- [28] Lanyi K., Dinya Z. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thlcioarbamate- type herbicides. *Journal of Microchemistry*, 80 (2005) 79–87.
- [29] Mazzochi P. H., Rao M. P. J. Agric. Photolysis of 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (monuron) and fenuron. *Food Chemistry*, 20 (1972) 957–959.

-
- [30] Farran A., Ruiz S. Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A*, 1024 (2004) 267–274.
- [31] Eisler R. Contaminant Hazard Reviews-Report 25. Biological Report 4, (1992).
- [32] Rodriguez E., Barrio R. J., Goicolea A., Balugera Z. G. Determination of diflubenzuron and its main metabolites in forestry matrices by liquid chromatography with on-line diode-array and electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 384 (1999) 63–70.
- [33] Salvestrini S., Capasso S., Iovino P. Catalytic effect of dissolved humic acids on the chemical degradation of phenylurea herbicides. *Pesticide Management Science*, 64 (2008) 768–774.
- [34] Konstantinou I. K., Sakkas V. A., Albanis T. A. Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and the reaction pathway. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34 (2001) 227–239.
- [35] Guigand S. I., Leverend E., Seye M. D., Aaron J. J. A new on-line micellar-enhanced photochemically induced fluorescence method for determination of phenylurea herbicide residues in water. *Luminescence*, 20 (2005) 138–180.
- [36] Piccirilli G. N., Escandar G. M., Canada F., Meras I. D., Pena A. M. Flow-through photochemically induced fluorescence optosensor for the determination of linuron. *Talanta*, 77 (2008) 852–857.

CHAPITRE V

*ETUDE DE LA DEGRADATION DES
HERBICIDES FLUOMETURON (FLM) ET
MONOLINURON (MLN) ET LE
MELANGE DES PESTICIDES
PHENYLUREES PAR LES PROCEDES
ELECTROCHIMIQUES D'OXYDATION
AVANCEE*

V-1. INTRODUCTION

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée constituent, de nos jours, l'un des moyens les plus efficaces de traitement des matrices contaminées par des polluants organiques réfractaires [1-8]. Dans cette partie du travail, nous nous proposons d'utiliser le procédé électro-Fenton pour étudier l'oxydation par les radicaux hydroxyles des pesticides phénylurées monolinuron et fluométuron seuls ainsi que leur mélange avec le diuron, le fénuron et le linuron. Pour cela, nous étudierons en solution aqueuse les cinétiques de dégradation et leur minéralisation par les radicaux hydroxyles produits électrocatalytiquement, et montrerons l'influence de certains paramètres sur les vitesses de dégradation de ces pesticides. Nous identifierons les sous-produits formés au cours de la dégradation par HPLC et par CG/SM et proposerons des mécanismes de minéralisation par le procédé électro-Fenton. Nous traiterons enfin par ce procédé des échantillons d'eaux naturelles prélevés au Sénégal.

V-2. ETUDE DES CINÉTIQUES DE DÉGRADATION DU FLM ET DU MLN

Pour optimiser le procédé électro-Fenton, nous étudierons l'influence de certains paramètres tels que le courant appliqué au cours de l'électrolyse, le type d'anode ainsi que la concentration du catalyseur sur les cinétiques de dégradation du FLM et du MLN.

V-2.1. Effet du courant appliqué

Nous avons évalué l'effet de l'intensité du courant appliqué sur l'oxydation du FLM et du MLN en utilisant le BDD comme anode, en fixant la concentration du fer ferreux à 0.2 mM et en faisant varier le courant de 50 à 500 mA. L'évolution des solutions aqueuses du FLM et du MLN au cours du traitement par le procédé électro-Fenton a été suivie par HPLC. Le tracé des courbes cinétiques montre une décroissance exponentielle de la concentration des deux pesticides quel que soit le courant appliqué. Dans les deux cas et sous l'application du courant optimal, 0.1 mM de pesticide est complètement oxydé en 10 min. Cependant, nous observons que la cinétique augmente rapidement avec l'augmentation de l'intensité du courant qui atteint les valeurs optimales de 200 mA pour le FLM et 250 mA pour le MLN (Fig. V-1).

Par contre, lorsqu'on utilise le platine comme anode, les cinétiques sont non seulement ralenties dans le cas des deux pesticides mais aussi le courant optimal pour une plus rapide dégradation est plus élevé, soit 300 mA. On assiste pour des intensités de courant supérieures à 300 mA à une diminution de la vitesse de dégradation (Fig. V-2).

En effet, l'augmentation de l'intensité du courant au delà des valeurs optimales engendre une accélération des réactions électrochimiques (Eq. V-1) et (Eq. V-2), mais aussi augmente la vitesse des réactions parasites (Eq. V-4) et (Eq. V-5) qui consomment les radicaux hydroxyles. Ainsi, la formation de grandes quantités de HO^\bullet via la réaction de Fenton (Eq. V-3) peut avoir comme conséquence une consommation de H_2O_2 selon l'équation (V-4), ce qui ralentit par la suite la cinétique de dégradation du pesticide ^[9]. L'augmentation du courant appliqué peut aussi provoquer d'autres réactions nuisant l'efficacité du procédé, telles que l'inhibition de la formation de H_2O_2 , (qui se réduit en H_2O aux potentiels cathodiques élevés) et l'évolution de H_2 à la cathode qui devient une réaction concurrente.

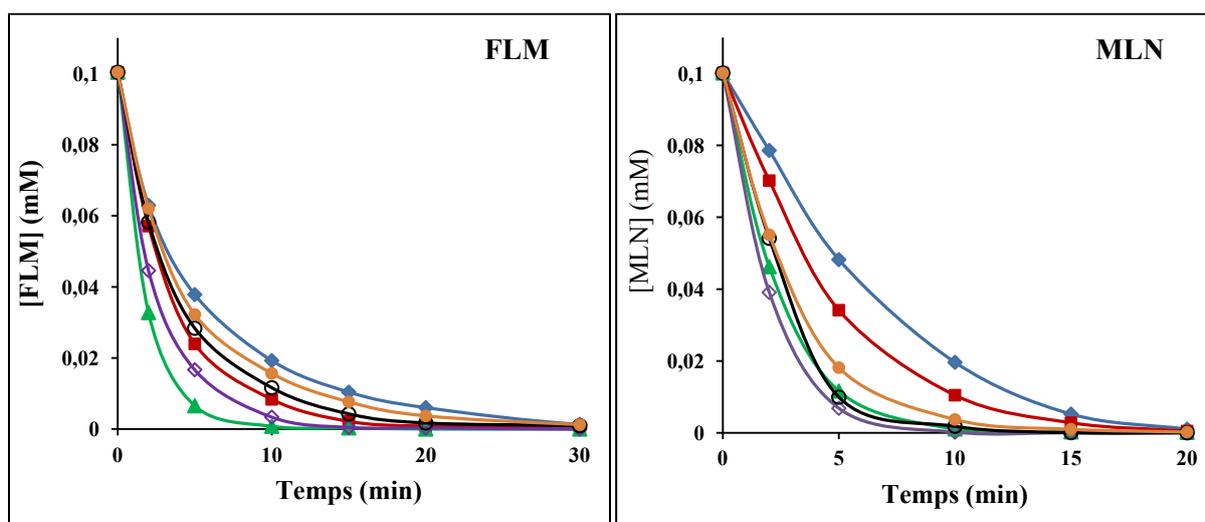


Figure V-1. Effet du courant sur les cinétiques de dégradation du FLM et du MLN avec BDD comme anode. $[\text{FLM}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I \text{ (mA)}$: (♦) 50; (■) 100; (▲) 200; (◇) 250; (○) 300; (●) 400.

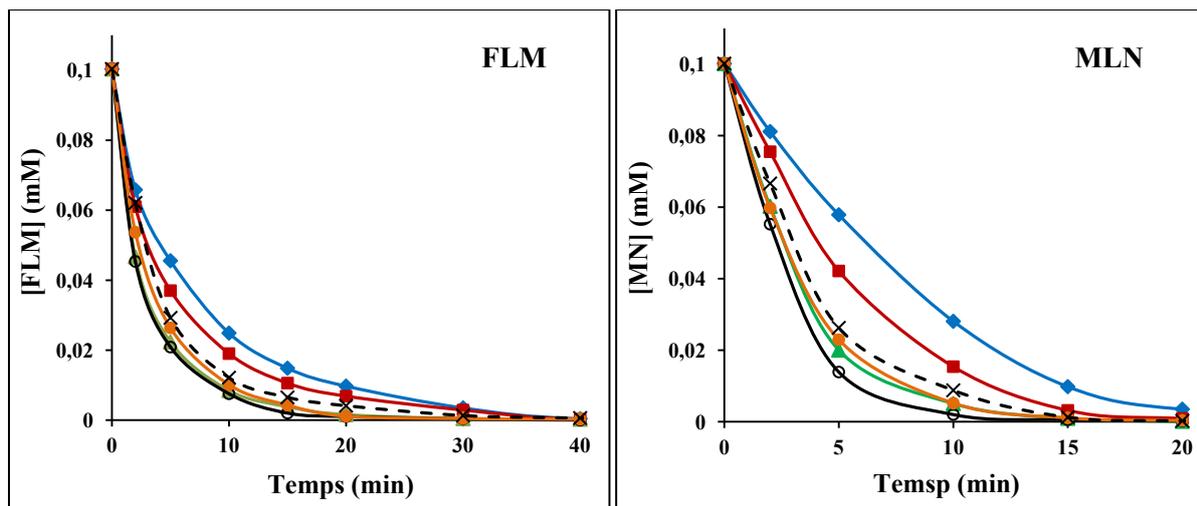


Figure V-2. Effet du courant sur les cinétiques de dégradation du FLM et du MLN avec platine comme anode. $[FLM]_0 = 0.1$ mM; $[MLN]_0 = 0.1$ mM; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $[Fe^{2+}] = 0.2$ mM; pH = 3; V = 230 mL; I (mA): (♦) 50; (■) 100; (▲) 200; (○) 300; (●) 400; (x) 500.

V-2.2. Effet de la concentration du catalyseur (Fe^{2+})

Les solutions aqueuses de FLM et MLN ont été traitées par la méthode électro-Fenton à température ambiante en appliquant le courant optimal déterminé ci-dessus, à savoir, 300 mA pour les deux herbicides avec anode Pt, et de 200 et 250 mA respectivement pour FLM et MLN avec anode BDD. Afin de mettre en évidence l'effet du catalyseur Fe^{2+} sur les cinétiques de dégradation, nous avons fait varier sa concentration de 0.05 mM à 0.5 mM. Les figures V-3 et V-4 montrent respectivement que les cinétiques de dégradation sur anode BDD (Fig. V-3) et sur l'anode Pt (Fig. V-4) sont plus rapides pour une concentration de Fe^{2+} de 0.1 mM pour l'oxydation du FLM et du MLN. Une augmentation de la concentration du catalyseur au delà de cette valeur optimale entraîne un ralentissement de la cinétique de dégradation du pesticide.

En réalité, l'introduction d'une quantité initiale de Fe^{2+} supérieure au seuil catalytique, engendre une consommation très rapide des radicaux HO^\bullet qui réagissent directement avec les ions Fe^{2+} en excès, selon la réaction (V-5) ^[10, 11]. De plus, le pouvoir oxydant élevé de l'anode BDD transforme les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} (Eq. V-6) capables d'attaquer aussitôt le peroxyde d'hydrogène en donnant des radicaux peroxyhydroxyles (HO_2^\bullet) (Eq. V-7) moins réactifs que les radicaux HO^\bullet , ou la formation du complexe $[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$ par lequel la régénération du Fe^{2+} devient limitée (Eqs. V-8 et V-9). Enfin, les radicaux HO_2^\bullet peuvent être eux-mêmes attaqués par les ions Fe^{2+} , selon la réaction (V-10) ^[9, 12].



Avec l'anode Pt, comme avec l'anode BDD, la concentration optimale est de 0.1 mM pour les deux pesticides. Cependant, le procédé électro-Fenton manifeste plus d'efficacité avec l'anode BDD, avec des durées de dégradation totale de 15 et 10 min respectivement pour le FLM et le MLN contre 20 et 15 min avec l'anode Pt.

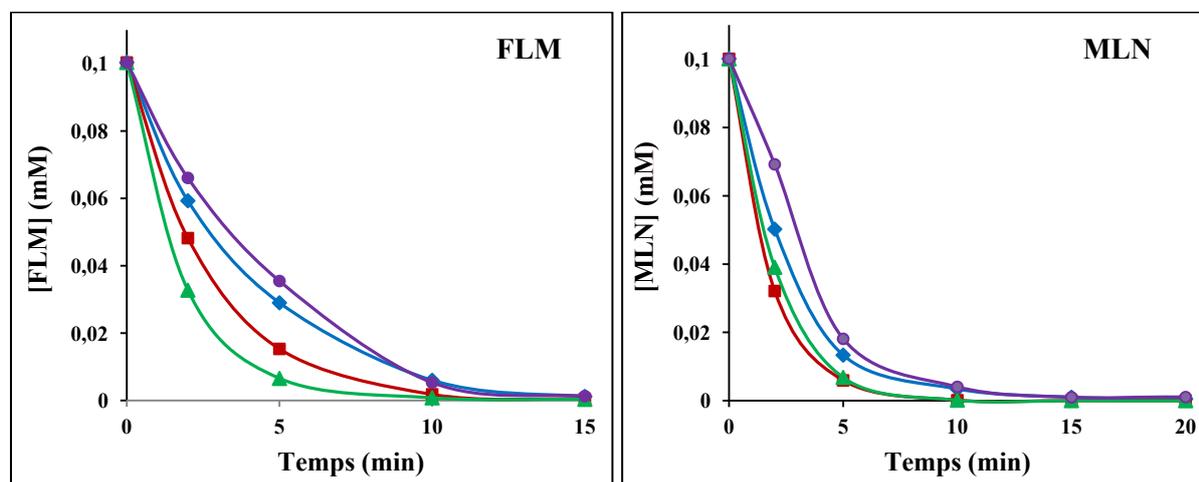


Figure V-3. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur les cinétiques de dégradation du FLM et du MLN avec l'anode BDD. $[\text{FLM}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $I = 200 \text{ mA}$; $[\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $I = 250 \text{ mA}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $[\text{Fe}^{2+}] \text{ (mM)}$: (♦) 0.05; (▲) 0.1; (■) 0.2; (●) 0.5.

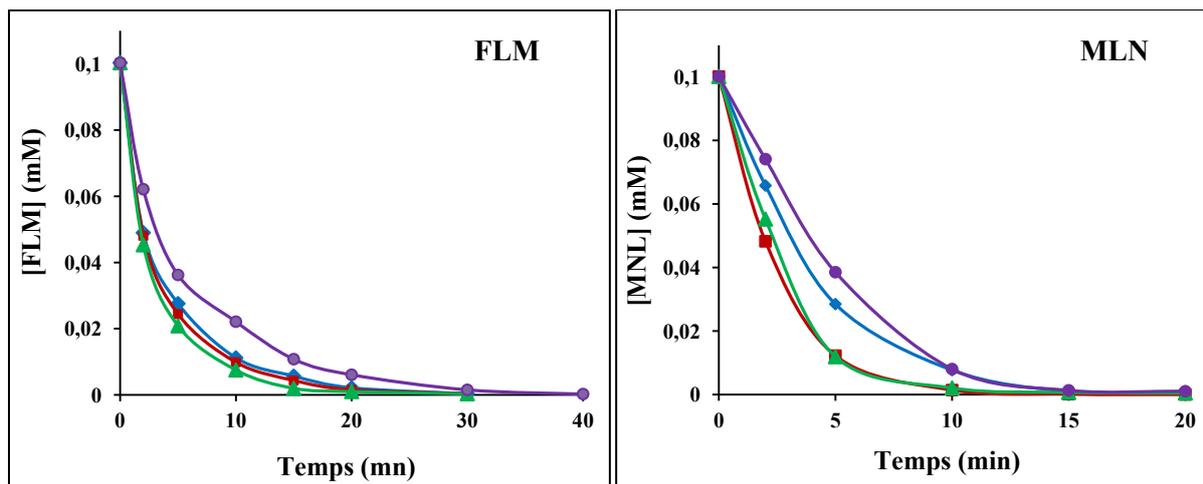


Figure V-4. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur les cinétiques de dégradation du FLM et MLN avec le platine comme anode. $[\text{FLM}]_0 = 0.1 \text{ mM}$ pour $I = 200 \text{ mA}$; $[\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$ pour $I = 250 \text{ mA}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $[\text{Fe}^{2+}]$ (mM): (\blacklozenge) 0.05; (\blacktriangle) 0.1; (\blacksquare) 0.2; (\bullet) 0.5.

V-2.3. Comparaison des procédés d'oxydation anodique (OA) et d'électro-Fenton (EF)

L'étude comparative de l'oxydation anodique et de l'électro-Fenton révèle que ce dernier est de loin plus efficace pour le traitement des pesticides. Par ailleurs, la Figure V-5 montre que l'anode BDD est plus efficace que l'anode de Pt sur la dégradation des pesticides FLM et MLN. Cette efficacité du BDD se manifeste plus significativement en oxydation anodique où on observe une dégradation jusqu'à 81% du FLM et 93% du MLN avec l'anode BDD contre seulement 32% et 70% respectivement avec l'anode Pt au bout de 20 min d'électrolyse.

Ce phénomène est dû d'une part à une forte adsorption (chimisorption) des radicaux hydroxyles à la surface du Pt, ce qui diminue la disponibilité de ces radicaux $\text{Pt}(\text{HO}\cdot)$ pour l'oxydation des matières organiques. Par contre l'anode BDD possède une très grande surtension d'évolution d' O_2 , ce qui permet de produire plus de radicaux hydroxyles. En plus, les radicaux hétérogènes $\text{BDD}(\text{HO}\cdot)$ (Eq. V-11) sont faiblement adsorbés à la surface d'électrode, donc ils ont une plus grande disponibilité pour réagir et oxyder efficacement les polluants organiques [12, 13]. L'augmentation de la cinétique d'oxydation notée dans le cas de l'électro-Fenton est due à la production de radicaux hydroxyles supplémentaires générés à la surface de l'anode BDD comparé au procédé électro-Fenton classique avec Pt dont la contribution de radicaux $\text{Pt}(\text{HO}\cdot)$ reste négligeable devant la production homogène dans la solution à travers la réaction de Fenton (Eq. V-3) [14, 15].

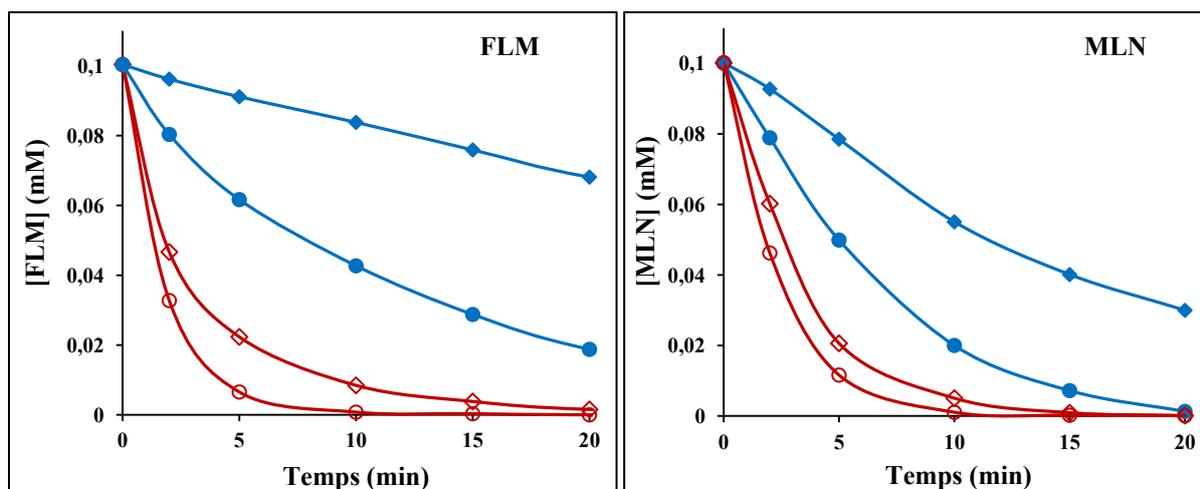
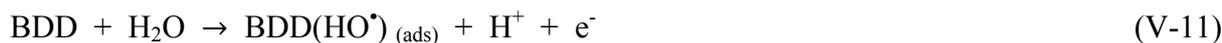
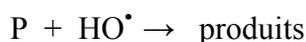


Figure V-5. Evolution des cinétiques de dégradation du FLM et du MLN au cours de l'oxydation anodique (OA) et de l'électro-Fenton (EF). $[\text{FLM}]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $I = 200 \text{ mA}$; $[\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $I = 250 \text{ mA}$. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$. (♦) : OA/Pt; (●) : OA/BDD; (◇) : EF/Pt; (○) : EF/BDD.

V-2.4. Détermination de la constante de vitesse absolue de la réaction d'oxydation avec les radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles ne sont pas sélectifs et admettent une grande réactivité sur les composés organiques. En plus, ils ne s'accumulent pas dans la solution en raison de leur très courte demi-vie (environ quelques nanosecondes). Leur concentration peut être considérée comme étant dans un état quasi-stationnaire (ils sont consommés dès qu'ils sont formés). Dans ce cas, la vitesse de réaction entre le radical hydroxyle et le pesticide (P) considéré, qui est une réaction bimoléculaire, obéit à une cinétique de réaction de pseudo premier ordre ^[16]:



$$v = -d[\text{P}]/dt = k_{\text{abs}} [\text{P}] [\text{HO}^\bullet]$$

D'où :

$$v = -d[\text{P}]/dt = k_{\text{app}} [\text{P}] \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k_{\text{abs}}[\text{HO}^\bullet] \quad (\text{V-12})$$

Cette équation nous permet donc de calculer les constantes apparents (k_{app}) par l'analyse cinétique en traçant $\text{Ln} ([\text{P}]_0/[\text{P}]_t) = f(t)$.

Les constantes absolues (k_{abs}) de la réaction bimoléculaire (ordre 2) des deux pesticides (P) avec le radical hydroxyle ont été déterminées par la méthode de cinétique de compétition en utilisant un compétiteur standard, le para-hydroxy benzoïque acide (HB) (Eq. V-13) dont la constante de vitesse absolue est bien connue ($k_{\text{abs (HB)}} = 2,19 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [13, 15, 17].



Ainsi, dans la partie expérimentale nous avons établi la formule ci-dessous nous permettant de déterminer les constantes absolues:

$$\text{Ln} \frac{[\text{P}]_0}{[\text{P}]_t} = \frac{k_{\text{abs (P)}}}{k_{\text{abs (HB)}}} \times \text{Ln} \frac{[\text{HB}]_0}{[\text{HB}]_t} \quad (\text{V-14})$$

Le tracé de la courbe $\text{Ln} [\text{P}]_0/[\text{P}]_t = f(\text{Ln}([\text{HB}]_0 / [\text{HB}]_t))$ (Fig. V-6) donne une droite dont à partir de la pente nous avons déduit les valeurs des constantes de vitesse absolue du FLM et MLN, respectivement égales à $(4,44 \pm 0,07) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Une fois la valeur de la k_{abs} est connue, la connaissance des constantes de vitesse apparente déterminées à partir de la droite $\text{Ln} ([\text{P}]_0/[\text{P}]_t) = f(t)$ permet d'évaluer la concentration de radicaux hydroxyles présents dans le milieu lors de l'électrolyse à partir de sa définition, $k_{\text{app}} = k_{\text{abs}} [\text{HO}^\bullet]$. Le tableau V-1 montre que ces valeurs sont très faibles (de l'ordre de 10^{-13} M) malgré la dégradation rapide du pesticide; ceci confirme une fois de plus la forte réactivité des radicaux hydroxyles vis-à-vis des composés organiques. On peut noter qu'au delà des intensités optimales, 200 et 250 mA respectivement pour le FLM et le MLN, la quantité de radicaux hydroxyles diminue progressivement expliquant leur engagement dans d'autres réactions parasites outre l'oxydation du pesticide telles que leur attaque par les ions Fe^{2+} (Eq. V-5) qui sont très rapidement générés dans le milieu pour des intensités de courant élevées (Eq. V-2).

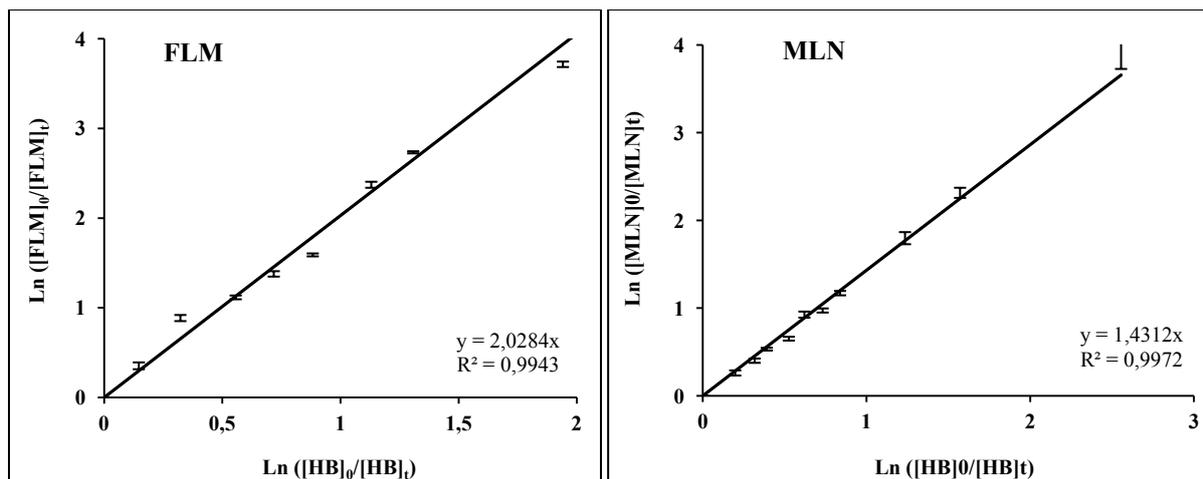


Figure V-6. Détermination des constantes de vitesses absolues des réactions d'oxydation du FLM et du MLN par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton avec anode platine. $I = 50 \text{ mA}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$.

Tableau V-1. Caractéristiques des cinétiques de dégradation du FLM et du MLN par électro-Fenton avec le BDD en fonction du courant, par comparaison avec l'acide para-hydroxybenzoïque et évolution des concentrations des radicaux HO^\bullet sous des conditions opératoires : $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$.

I (mA)	FLM			MLN		
	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$[\text{HO}^\bullet] \times 10^{13} \text{ M}$	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	$[\text{HO}^\bullet] \times 10^{13} \text{ M}$
50	0,1488	4,66	5,6	0,2079	3,33	11,2
100	0,2475	2,80	9,3	0,2502	2,77	13,5
200	0,4970	1,39	18,6	0,3820	1,81	20,5
250	0,3530	1,96	13,3	0,5697	1,22	30,6
300	0,2088	3,32	7,8	0,4789	1,45	25,7
400	0,1718	4,03	6,4	0,3107	2,23	16,7

V-2.5. Effet de la température sur la cinétique

L'influence de la température sur la cinétique de dégradation du FLM par le procédé électro-Fenton dans les conditions optimales établies ci-dessus a été étudiée. Nous avons fait varier la température de la solution entre 25°C et 55°C . La solution à traiter est plongée dans un bain marie et la température de l'ensemble est maintenue constante tout au long de l'électrolyse. La figure V-7 montre que l'augmentation de la température ralentit la cinétique de dégradation du FLM. En effet, d'après Malato et al ^[18] une élévation de la température entrainerait une consommation du peroxyde d'hydrogène par le fer (III) sans production de

radicaux hydroxyles (Eq. V-7) dans le procédé de Fenton; ce qui favoriserait d'autres voies de régénération du fer (II), telles que la réaction V-15 [19] en compétition avec la réduction du fer III au niveau de la cathode (Eq. V-2) qui est prépondérante à température ambiante.



Dans le procédé électro-Fenton, la génération électrochimique du H_2O_2 est fortement dépendante de la concentration de l' O_2 dissous dans la solution. La concentration de l' O_2 dissout dans la solution diminue par augmentation de la température, ce qui diminue la vitesse de production de H_2O_2 et donc la vitesse de production des radicaux $\text{HO}\cdot$ du procédé [20].

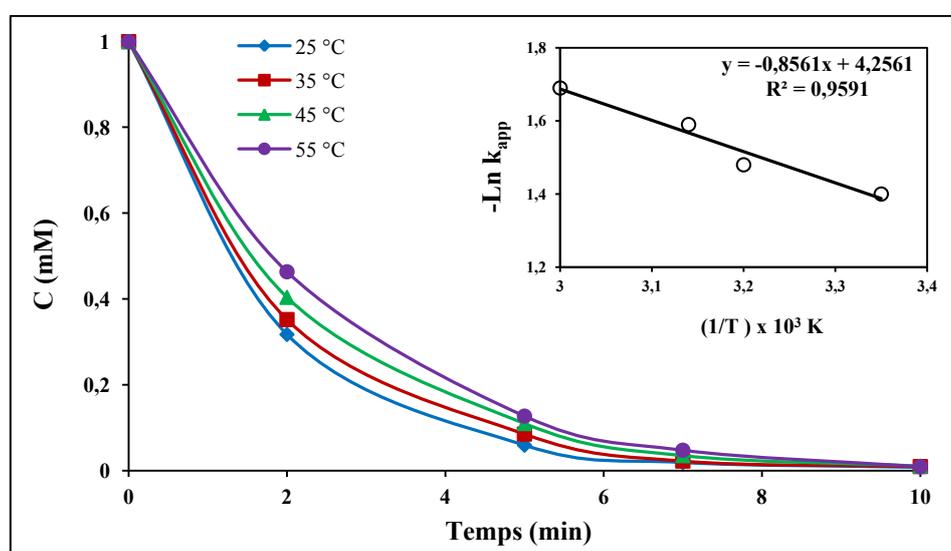


Figure V-7. Effet de la température sur la cinétique de dégradation du FLM dans les conditions optimales d'électro-Fenton. Encart: Variation de $\text{Ln } k_{\text{app}} = f(1/T)$ pour la détermination de l'énergie d'activation apparente. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $I = 200 \text{ mA}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $V = 230 \text{ mL}$.

Pour évaluer cette influence de la température sur la cinétique, nous avons ainsi déterminé certains paramètres thermodynamiques (tableau V-2) tels que l'énergie d'activation (E_a) à partir de la formule d'Arrhénius, l'enthalpie de réaction (ΔH) et l'entropie (ΔS) à partir de la formule d'Eyring et l'enthalpie libre (ΔG) à partir de la formule de Gibbs à 298 °K [21]. La connaissance de ces paramètres permet de se fixer sur l'évolution du système et la nature des échanges de chaleur.

- Formule d'Arrhenus $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \text{Ln } k = \text{Ln } A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ (V-16)

- Equation d'Eyring $\text{Ln}\left(\frac{k_{\text{app}}}{T}\right) = \text{Ln}\left(\frac{K_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$ (V-17)

- Equation de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (V-18)

Où : k = constante de vitesse de la réaction; A = constante d'Arrhenius; R = constante des gaz parfaits; T = température en degré Kelvin; K_b = constante de Boltzman; h = constante de Planck; E_a = Energie d'activation (en J mol^{-1}); ΔH = Enthalpie de réaction (en J mol^{-1}); ΔS = Entropie (en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$); ΔG = Enthalpie libre (en J mol^{-1}).

Toutefois, la valeur faible et négative de l'énergie d'activation (E_a) trouvée suppose que l'électro-Fenton ne requiert pas d'apport de chaleur. Les valeurs négatives de ΔH et ΔS montrent que la réaction d'électro-Fenton est équilibrée et exothermique. De plus cette variation de l'entropie d'activation négative ($\Delta S = - 0,32 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) traduirait juste les échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur. D'autre part, la valeur positive de l'enthalpie libre ($\Delta G = 86,55 \text{ kJ mol}^{-1}$) confirme que dans ces conditions la réaction d'électro-Fenton n'est pas spontanée car le processus d'activation est de type électronique; contrairement au Fenton classique où les ions Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène sont introduits en même temps pour une formation immédiate de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton (V-3). Toutefois, dans le cas de l'électro-Fenton, le peroxyde d'hydrogène est formé *in situ* par réduction électrochimique de l' O_2 , grâce aux électrons transférés issus du courant électrique appliqué (V-1) et peut ainsi réagir par la suite sur les ions Fe^{2+} pour la production des radicaux HO^\bullet pour l'oxydation du composé organique en question.

Tableau V-2. Valeurs des paramètres thermodynamiques lors du traitement d'une solution de FLM 0.1 mM par électro-Fenton. Conditions opératoires: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $I = 200 \text{ mA}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$.

Energie d'activation (E_a)	Enthalpie d'activation (ΔH)	Entropie d'activation (ΔS)	Enthalpie libre (ΔG)
$- 7,15 \text{ kJ mol}^{-1}$	$- 9,58 \text{ kJ mol}^{-1}$	$- 0,32 \text{ kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$86,55 \text{ kJ mol}^{-1}$

V-3. ETUDE DE LA MINERALISATION DES HERBICIDES FLM ET MLN

V-3.1. Suivi de l'abattement du carbone organique total (COT) et du taux de minéralisation

Nous avons étudié la minéralisation des solutions aqueuses de FLM et de MLN en optimisant les paramètres expérimentaux qui l'influent. Le traitement s'effectue jusqu'à 8 h d'électrolyse et le COT du milieu a été mesuré en fonction du temps. Ainsi, l'évolution du taux d'abattement du COT dépend de l'intensité du courant appliquée, de la nature de l'électrode

utilisée et de la concentration initiale du catalyseur (Fe^{2+}). On remarque ainsi dans les deux cas de pesticides, en utilisant l'anode BDD (Fig. V-8), que l'abattement du COT augmente avec l'intensité du courant appliqué entre 100 et 500 mA, et n'évolue quasiment plus entre 500 et 1500 mA au bout des 8 h d'électrolyse. Dans le cas de l'anode Pt, le même comportement est observé entre 100 et 500 mA dans le cas des deux herbicides; cependant, on note une amélioration significative du taux d'abattement du COT qui passe de 65 à 80%, respectivement en passant de 500 à 1500 mA (figure en Annexe V-1). Ainsi au bout de 8 h d'électrolyse à 500 mA avec l'anode BDD, un taux de minéralisation supérieur à 98% est obtenu pour le FLM et pour le MLN, ce qui indique une minéralisation quasi-totale des solutions traitées (Tableau V-3). Ceci nous a motivé à fixer dans la suite l'intensité de courant à 500 mA avec l'anode BDD pour les études de minéralisation pour les deux herbicides.

Tableau V-3. Evolution des taux de minéralisation d'une solution 0.1 mM de FLM et MLN en fonction de l'intensité du courant appliqué et du temps d'électrolyse lors du traitement par électro-Fenton avec anode BDD.

I(mA)	FLM						MLN					
	100	200	300	500	1000	1500	100	200	300	500	1000	1500
1 h	36,5	39,1	47,1	55,2	66,9	82,9	51,3	60,8	65,0	72,7	79,8	88,6
2 h	36,5	39,1	69,8	80,2	87,1	96,3	75,5	83,1	89,4	92,4	94,6	96,0
4 h	69,7	78,3	83,6	87,7	95,0	97,5	89,1	92,0	95,4	97,3	97,8	97,9
6 h	77,5	85,4	90,0	92,9	97,8	98,2	94,3	94,6	90,0	97,9	98,1	98,2
8 h	84,7	90,8	92,8	98,4	98,4	98,4	95,3	95,5	95,6	98,2	98,4	98,3

Dans le cas de l'anode Pt, la minéralisation est limitée à un taux d'environ 80% pour les deux herbicides (figure en Annexe V-1) jusqu'à 1500 mA au bout de 8 h d'électrolyse. Ce pourcentage est pratiquement le même obtenu en oxydation anodique avec l'anode BDD pour seulement une intensité de 100 mA (figure en Annexe V-2). Cependant, pour 1500 mA en oxydation anodique avec BDD, les taux de minéralisation excèdent 96% (figure en Annexe V-2). Ceci pourrait être expliqué par la production de faibles quantités de radicaux hydroxyles à l'anode Pt (faible surtension d'évolution de l' O_2), leur forte adsorption (chimisorption) à la surface de Pt, contrairement au BDD. A cela s'ajoutent la consommation des radicaux hydroxyles par les réactions parasites (Eq. V-4 et V-5) ainsi que la faible réactivité des radicaux hydroxyles sur les acides carboxyliques formés au cours de l'électrolyse^[22].

En comparant les cinétiques de minéralisation des deux pesticides sur anode BDD, on observe qu'elles sont légèrement plus rapides dans le cas du MLN jusqu'à 6 h d'électrolyse par rapport au FLM (Fig. V-8). Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence du groupement fluoré en position méta du FLM et de ses métabolites tels que le trifluoro-méthylaniline (TFMA) qui, retarderait la minéralisation du FLM comme le préconise Locke et al ^[23].

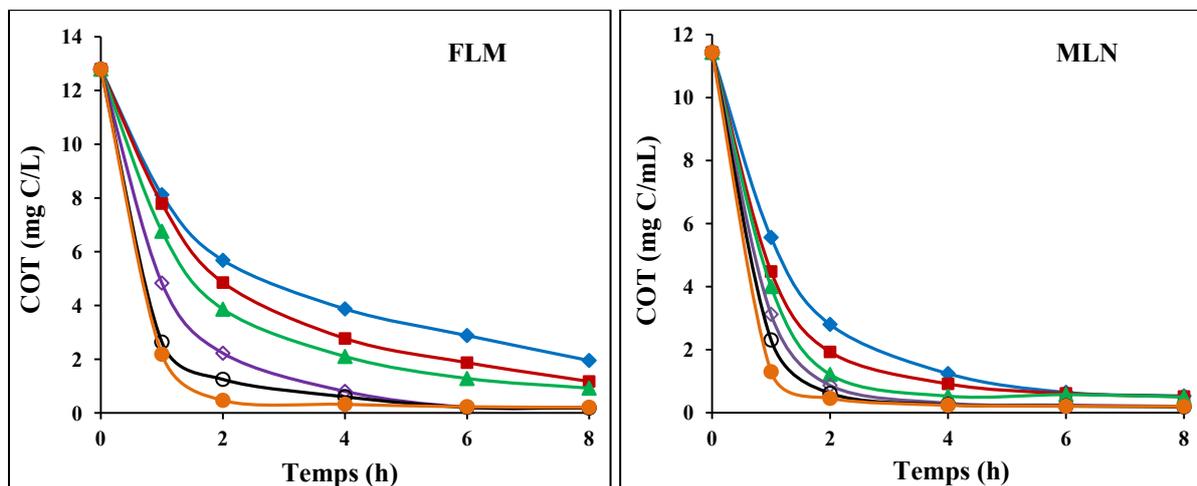


Figure V-8. Evolution du COT des solutions de FLM et MLN en fonction du temps d'hydrolyse et de l'intensité du courant appliqué lors du traitement par électro-Fenton avec anode BDD: $[FLM]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[MLN]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$. $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$; $pH = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I \text{ (mA)}$: (\blacklozenge) 100; (\blacksquare) 200; (\blacktriangle) 300; (\blacklozenge) 500; (\circ) 1000; (\bullet) 1500.

V-3.2. Effet de la concentration de Fe^{2+} sur la minéralisation

Nous avons mis en évidence l'effet de la concentration du Fe^{2+} sur la minéralisation du FLM par exemple. On constate que la concentration du catalyseur (Fe^{2+}) influence fortement l'efficacité du procédé aussi bien dans la dégradation des pesticides que dans la minéralisation de leurs solutions aqueuses. En effet, nous avons montré précédemment qu'une meilleure dégradation était obtenue avec une concentration de 0.1 mM (Fig. V-3 et V-4). Les valeurs dans le tableau V-4 nous montre que le meilleur taux de minéralisation est obtenu pour une concentration de 0.1 mM de Fe^{2+} , soit 98,4% pendant 8 h d'électrolyse. D'autre part, le taux de minéralisation augmente rapidement au début de l'électrolyse, puis ralentit au bout de 4 h d'électrolyse (tableau V-4). Ceci s'explique par le fait que les pesticides sont facilement oxydés au début par les radicaux hydroxyles pour donner des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques qui résistent mieux à la minéralisation par les radicaux hydroxyles.

La diminution du taux de minéralisation du FLM aux concentrations de Fe^{2+} supérieures à 0.1 mM pourrait s'expliquer simplement par la réaction parasite de Fe^{2+} sur les radicaux hydroxyles (réaction V-5).



En effet, cette réaction devient prédominante lorsque la concentration de la matière organique dans la solution devient faible et ainsi nuit l'efficacité du procédé. Néanmoins dans le cas de l'anode BDD, l'attaque des composés organiques va se poursuivre jusqu'à la minéralisation totale (V-19) [12].



Tableau V-4. Evolution des taux de minéralisation du FLM avec la concentration du Fe^{2+} lors de l'électro-Fenton avec anode BDD pour l'intensité du courant $I = 500 \text{ mA}$.

$[\text{Fe}^{2+}] \text{ (mM)} \rightarrow$	00	0,05	0,1	0,2	0,5
Durée d'électrolyse					
1 h	46,4	59,2	67,0	55,2	49,8
2 h	70,9	82,3	83,3	80,2	76,9
4 h	82,5	92,3	93,2	91,0	87,7
6 h	87,9	95,5	95,9	94,4	92,9
8 h	90,8	96,8	98,4	95,7	95,0

V-3.3. Evolution des acides carboxyliques formés

La dégradation du FLM et du MLN a conduit à la formation d'intermédiaires qui sont aussitôt activement attaqués par les radicaux hydroxyles entraînant ainsi l'ouverture du cycle aromatique et la formation de plusieurs composés aliphatiques dont les acides carboxyliques. Ces derniers résistent à l'oxydation par les radicaux HO^{\bullet} et leur dégradation nécessite de longues durées d'électrolyse. Nous avons mis en évidence la performance des électrodes BDD et Pt sur l'oxydation/minéralisation de ces acides carboxyliques dans les conditions optimales fixées auparavant ($I = 500 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$). Les acides carboxyliques formés ont été identifiés qualitativement en comparant leurs temps de rétention avec ceux des échantillons standard disponibles au laboratoire comme les acides: oxalique, tartronique, oxamique,

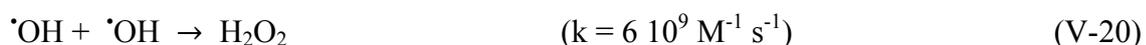
acétique, formique, malonique, maléique et fumarique. Ils seront par la suite suivis quantitativement.

V-3.3.1. Evolution des acides sur anode BDD

La Figure V-9 montre l'évolution de la concentration des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation par le procédé électro-Fenton d'une solution de FLM et de MLN de concentration 0.1 mM en fonction du temps d'électrolyse avec anode BDD. Les acides sont générés avec une grande vitesse de formation et atteignent très vite leur concentration maximale.

Dans le cas du FLM, les acides comme acétique et tartronique atteignent les concentrations maximales respectives de 0.014 et 0.022 mM à peine à 30 min d'électrolyse alors que les acides oxalique et oxamique atteignent leur maximum au bout de 1 h pour des concentrations respectives de 0.041 et 0.002 mM. L'acide formique quant à lui atteint la concentration maximale de 0.032 mM 1 h plus tard car il est formé par l'oxydation des acides de chaîne plus longue. Dans le cas du MLN, les concentrations maximales de 0.005 mM pour les acides tartronique et formique, 0.009 mM pour malonique, 0.01 mM pour acétique sont atteintes au bout de 30 min; tandis que pour les acides oxamique et oxalique les concentrations maximales sont respectivement 0.002 et 0.012 mM au bout de 1 h d'électrolyse.

Brillas et al ^[15] présumant que certains de ces acides peuvent être transformés en d'autres déjà présents dans le milieu et ayant des vitesses d'oxydation plus lentes; ce qui entraîne leur accumulation dans le milieu et ralentit la cinétique. La figure V-9 montre que les acides acétique, tartronique et malonique disparaissent très vite au bout de 2 h d'électrolyse sans doute transformés en acides oxalique et formique. Les acides oxamique et oxalique peuvent à leur tour donner de l'acide formique qui persiste dans le milieu avant d'être totalement transformé au bout de 6 h d'électrolyse en CO₂ et H₂O. Ce retard noté serait dû à l'appauvrissement du milieu en COT qui favorise certaines réactions parasites comme la recombinaison des radicaux hydroxyles homogènes (V-20) et hétérogènes (V-21) ainsi que les réactions V-4 et V-5 ^[24].



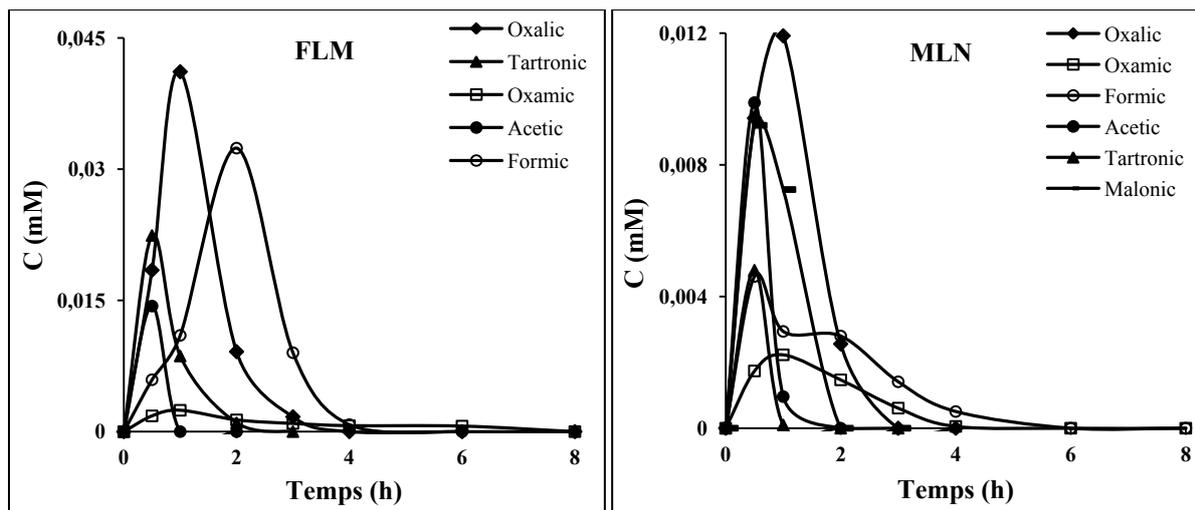


Figure V-9. Evolution des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation du FLM 0.1 mM et du MLN 0.1 mM par le procédé électro-Fenton avec anode BDD. $I = 500$ mA; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $\text{pH} = 3$; $V = 230$ mL.

V-3.3.2. Evolution des acides carboxyliques sur anode Pt

Dans le cas de l'anode Pt, en plus des acides trouvés avec BDD, on note l'apparition de nouveaux acides tels que malonique, maléique et des traces d'acide fumarique (Fig. V-10). Dans le cas du FLM, les concentrations maximales atteintes sont 0.001, 0.013 et 0.062 mM pour les acides tartronic, malonique et acétique respectivement au bout de 1 h, 0.022 mM et 0.056 mM respectivement pour oxalique et formique au bout de 3 h d'électrolyse. Les acides acétique et malonique disparaissent totalement au bout de 4 h et 6 h respectivement; tandis que les autres acides tels que formique, oxamique et oxalique persistent jusqu'à 8 h d'électrolyse. Dans le cas du MLN, les maximums sont atteints plus-tôt, à 30 min pour maléique, malonique et acétique aux concentrations respectives de 0.006, 0.015 et 0.036 mM, à 1 h pour tartronic 0.012 mM et oxalique 0.026 mM. L'acide formique atteint sa concentration maximale de 0.016 mM au bout de 3 h et l'acide oxamique 0.005 mM au bout de 4 h. Ces deux derniers acides ainsi que l'acide oxalique, comme dans le cas du FLM aussi, résistent à l'oxydation jusqu'à 8 h d'électrolyse et constitue la valeur de COT résiduelle.

Cette lente diminution de la concentration de ces acides ainsi que leur persistance pourrait s'expliquer par la formation de complexes carboxylates de Fe^{II} et Fe^{III} qui ont une grande résistance à l'oxydation par les radicaux hydroxyles ^[25, 26] et qui présenteraient selon Brillas et al ^[27], une grande stabilité avec l'électrode de Pt qu'avec celle de BDD. Ainsi, d'après Sirés et al ^[12] les complexes carboxylato- Fe^{2+} sont détruits par les radicaux $\cdot\text{OH}$ alors que les complexes carboxylato- Fe^{3+} ne peuvent être détruits que par BDD($\cdot\text{OH}$) et non par $\cdot\text{OH}$ et Pt($\cdot\text{OH}$).

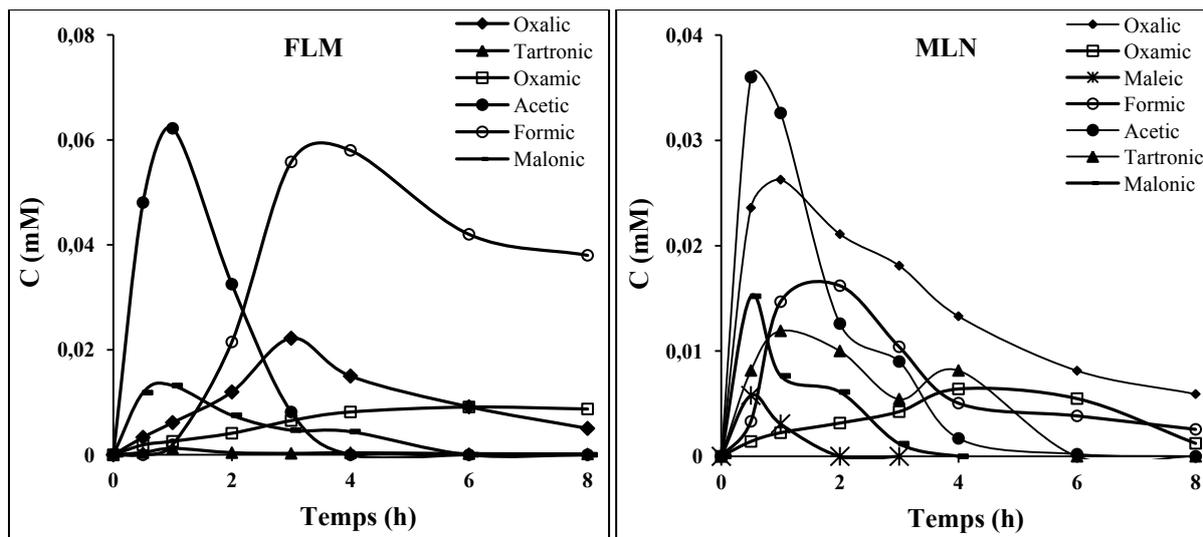


Figure V-10. Evolution des acides carboxyliques formés au cours de la minéralisation du FLM 0.1 mM et du MLN 0.1 mM par le procédé électro-Fenton avec anode Pt. $I = 500$ mA; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; pH = 3; V = 230 mL.

V-3.4. Evolution des ions formés lors de la minéralisation

Les analyses qualitative et quantitative des ions inorganiques résultant de la minéralisation du FLM et du MLN ont été effectuées par chromatographie ionique. Une étude comparative du comportement de ces ions sur anode BDD et anode Pt a été effectuée pour chaque herbicide dans les mêmes conditions d'électro-Fenton que le suivi des acides carboxyliques ($I = 500$ mA; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; pH = 3; V = 230 mL).

V-3.4.1. Cas du FLM

La minéralisation des molécules organiques conduit à leur transformation en dioxyde de carbone, eau et ions minéraux provenant de la présence des hétéroatomes dans la molécule de départ. Ainsi pour le FLM où la molécule contient des atomes de fluor et d'azote, la minéralisation entraîne la formation d'ions fluorures (F^-), d'ammonium (NH_4^+) et d'oxydes d'azote tels que les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-), qui proviennent de l'oxydation de la chaîne de l'urée présente dans la molécule. La figure V-11 montre que l'évolution des ions F^- et NH_4^+ ont des allures presque similaires dans le cas du Pt et dans celui du BDD. Les ions F^- s'accumulent rapidement au bout de 2 à 3 h puis atteignent une concentration stable de 0.3 mM conformément à la structure moléculaire du FLM. La formation de l'ion ammonium (NH_4^+) croît régulièrement et atteint la concentration maximale de 0.16 mM au bout de 8 h d'électrolyse. Par contre, pour les ions NO_2^- et NO_3^- , des comportements différents ont été notés pour les deux électrodes. Dans le cas de l'anode Pt, ces ions se forment progressivement

jusqu'à 8 h et atteignent les concentrations de 0.011 mM pour NO_2^- et 0.03 mM pour NO_3^- , tandis que dans le cas de l'anode BDD, ils atteignent les concentrations maximales respectives de 0.025 et 0.07 mM au bout de 1 h avant d'être totalement réduits au bout de 6 et 8 h respectivement. Le bilan de masse pour l'azote n'est pas complet; ce qui suggère la perte d'une partie de l'azote sous forme de composés gazeux tels que N_2 ou oxyde d'azote N_xO_y .

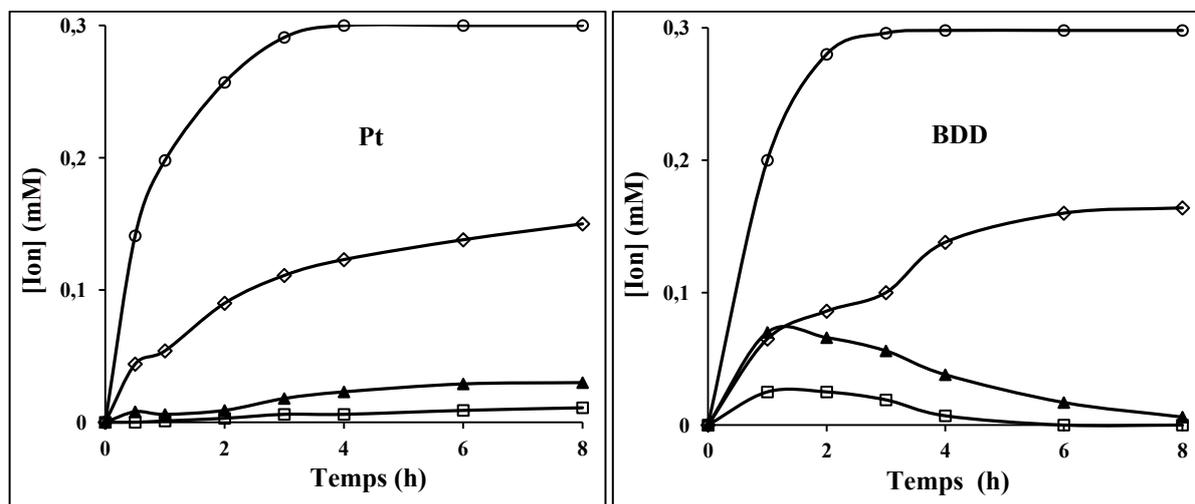


Figure V-11. Evolution des ions inorganiques formés au cours du traitement par électro-Fenton d'une solution de FLM 0.1 mM sur Pt et sur BDD. $I = 500 \text{ mA}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$. (\circ) F^- ; (\diamond) NH_4^+ ; (\blacktriangle) NO_3^- (\square) NO_2^- .

V-3.4.2. Cas du MLN

Compte tenu de la structure moléculaire du MLN, nous avons noté lors de la minéralisation la présence d'ions chlorures (Cl^-), ammonium (NH_4^+) et nitrates (NO_3^-) (Fig. V-12). Dans le cas de l'anode Pt, ces ions atteignent un maximum et restent constants tout au long de l'électrolyse. La concentration des ions Cl^- atteint la valeur initiale théorique en chlore dans la solution (0.1 mM) au bout de 2 h alors que les ions NH_4^+ et NO_3^- atteignent les concentrations maximales de 0.037 mM en 2 h et 0.15 mM en 4 h, respectivement puis décrivent un palier jusqu'à 8 h d'électrolyse. Cependant, avec l'anode BDD, la concentration des ions Cl^- augmente et atteint la valeur maximale de 0.08 mM au bout de 3 h, soit 80% de la valeur initiale théorique en chlore puis décroît très rapidement. Un comportement similaire de ces ions Cl^- a été observé par Sires et al ^[28] lors du traitement du chlorophène par électro-Fenton sur Pt/feutre carbone et BDD/feutre carbone. La décroissance des ions Cl^- sur anode BDD, mise en évidence par Kraft et al ^[29] lors de l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl , s'expliquerait par son oxydation en Cl_2 (gaz) qui se transforme rapidement en HOCl , un oxydant utilisé dans la désinfection de l'eau.

Par ailleurs, l'absence de nitrites notée ici pourrait être due à la présence d'ions Cl^- . En effet, Pérez et al [30] attribuent l'absence de NO_2^- à leur oxydation immédiate en NO_3^- sous l'action d'ions hypochloreux (ClO^-) qui est sous sa forme HOCl en milieu acide ($\text{pH} = 3$) et formés dans le milieu selon les équations V-(22-24). D'autre part, Wang et al [31] suggèrent que la présence de chlorures peut empêcher l'accumulation d'ions NO_2^- en favorisant son oxydation rapide et simultanée en ions NO_3^- (V-25, 26). Ces derniers sont par la suite réduits en N_2 qui se dégage et/ou en ions ammoniums (V-27, 28).

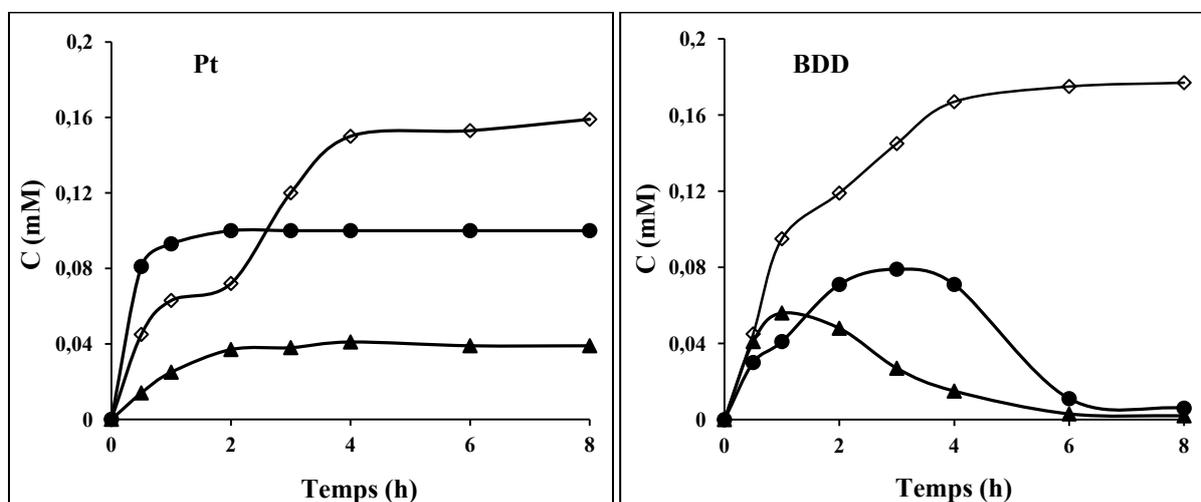


Figure V-12. Evolution des ions inorganiques formés au cours du traitement par électro-Fenton d'une solution de MLN 0.1 mM sur Pt et sur BDD. $I = 500 \text{ mA}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$. (\bullet) Cl^- , (\blacktriangle) NO_3^- , (\diamond) NH_4^+ .

On peut ainsi remarquer que dans le cas des deux pesticides avec l'anode Pt, la somme des concentrations en azote ($[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NH}_4^+]$) est sensiblement égale à la valeur théorique totale (c'est à dire 0.2 mM).

Cependant, avec l'anode BDD, cette somme est en dessous de la valeur théorique et serait due à la réduction électrochimique des nitrates au niveau de la cathode en azote gazeux (N_2) (Eq. 28) ou autres oxydes d'azote (N_xO_y) (Eq. V-29, 30). Cependant, la majeure partie de l'azote initial, soit près de 80% est transformée en NH_4^+ ou NO_3^- avec les deux électrodes et moins de 20% en azote N_2 ou N_xO_y sur anode BDD.



Plusieurs auteurs ont déjà mis en évidence l'efficacité de l'électrode BDD sur la réduction des nitrates et nitrites en NH_4^+ et azote gazeux (N_2) [32-35]. Notre étude confirme cette efficacité du BDD par rapport au Pt pour la minéralisation des deux pesticides. Ainsi Lacasa et al [36] rapportent que l'électrode BDD serait très efficace même sur la dénitrification d'eau destinée à la consommation. C'est pour cette raison que nous avons sélectionné cette électrode pour le traitement de nos échantillons d'eaux naturelles prélevés au Sénégal.

V-3.4.3. Effet du courant sur l'évolution des ions nitrites et nitrates

Nous avons étudié l'influence du courant appliqué sur la dénitrification lors de la minéralisation sur anode BDD en suivant l'évolution au cours de l'électrolyse des ions nitrates et nitrites dans le cas du FLM et celle des ions nitrates dans le cas du MLN. Nous avons tracé sur la figure V-13 les courbes représentatives pour des intensités de courant de 50, 100 et 500 mA. Selon l'intensité du courant appliqué, l'évolution de la concentration des ions nitrites ou nitrates au cours de l'électrolyse varie dans le cas des deux herbicides. En effet, nous observons que, lorsqu'une faible intensité de courant (50 mA) est appliquée, les nitrites et nitrates se forment progressivement en s'accumulant dans le milieu jusqu'à 8 h d'électrolyse. A 100 mA, les ions nitrates et nitrites s'accumulent jusqu'à 6h d'électrolyse dans le cas du FLM avant de subir une réduction, alors que dans le cas du MLN, la concentration des ions nitrates augmentent jusqu'à 4 h d'électrolyse pour décroître par la suite. A 500 mA, on observe dans le cas des deux herbicides une formation rapide des ions nitrates et nitrites qui atteignent leur concentration maximale au bout d'une heure, suivie ensuite d'une dénitrification. On observe ainsi dans notre étude que cette dénitrification dépend de la nature de l'électrode utilisée ainsi que de l'intensité du courant appliqué.

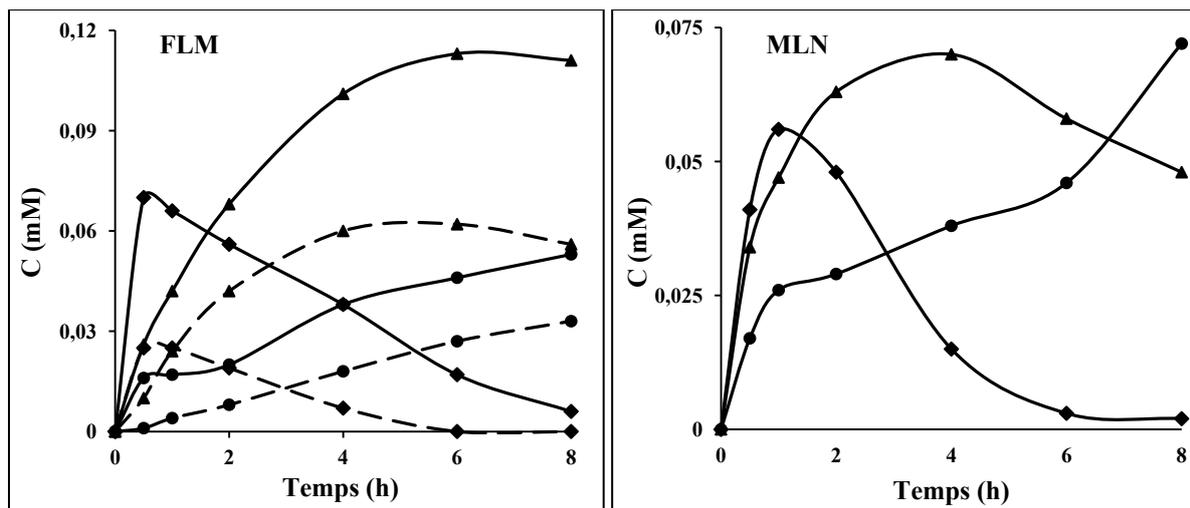


Figure V-13. Evolution des ions- NO_3^- (—) et NO_2^- (----) lors de l'électrolyse du FLM et du MLN avec anode BDD. $[\text{FLM}]_0 = [\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I \text{ (mA)}$: (●) 50; (▲) 100; (◆) 500.

V-3.5. Confirmation de la dénitrification par procédé électro-Fenton

Pour prouver ce phénomène de dénitrification par la méthode électro-Fenton, nous avons appliqué directement à des solutions standards de nitrate de potassium (KNO_3) et de nitrite de sodium (NaNO_2) dans les mêmes conditions expérimentales utilisées précédemment avec le FLM et le MLN. Nous observons dans le cas de KNO_3 une faible réduction (soit près de 5%) des nitrates lorsqu'une intensité de courant de 100 mA est appliquée. Pour des intensités de courant plus élevées voire 300, 500 et 1000 mA, la dénitrification est totale au bout de 6 h, 4 h et 2 h d'électrolyse, respectivement (Fig. V-14). Par contre, dans le cas du NaNO_2 , la réduction des nitrites (NO_2^-) s'accompagne de la formation de nitrates (NO_3^-) qui atteignent les concentrations maximales de 0.43 mM et 0.18 mM en 1 h d'électrolyse pour les intensités de courant respectives de 300 et 500 mA avant de subir à leur tour une réduction totale au bout de 4 h et 2 h, respectivement. L'oxydation des nitrites en nitrates avec électrode BDD a été déjà confirmée par Clément et al ^[35] lors du traitement d'eaux contaminées par les nitrates. Cependant, pour une intensité de courant plus faible égale à 100 mA, la figure V-14 montre que les ions NO_2^- sont entièrement transformés au bout de 2 h en NO_3^- qui restent ainsi constants jusqu'à 8 h d'électrolyse (Fig. V-14). Les taux de réduction des nitrates et nitrites en fonction de l'intensité du courant appliqué sont consignés dans le tableau V-5.

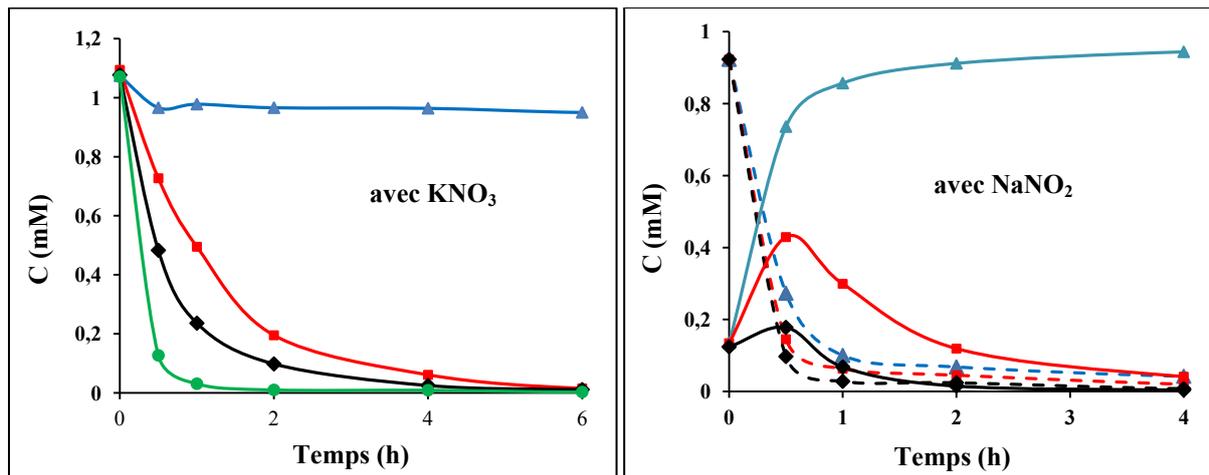


Figure V-14. Evolution des ions NO_3^- et NO_2^- dans des solutions standards de KNO_3 et de NaNO_2 au cours du procédé électro-Fenton avec anode BDD en fonction de l'intensité du courant appliqué: $[\text{KNO}_3] = 1 \text{ mM}$; $[\text{NaNO}_2] = 1 \text{ mM}$. $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 25 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I \text{ (mA)}$: (\blacktriangle) 100; (\blacksquare) 300; (\blacklozenge) 500; (\bullet) 1000. (—) NO_3^- ; (----) NO_2^- .

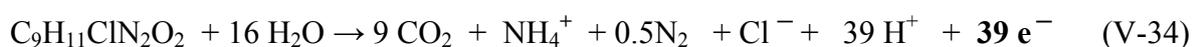
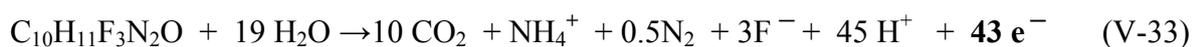
L'évolution des concentrations de NO_3^- et NO_2^- sur la figure V-12 dans le cas du NaNO_2 montre que l'oxydation des ions NO_2^- en NO_3^- pour des intensités supérieures à 100 mA s'accompagne d'une réduction simultanée des ions NO_3^- en NH_4^+ et N_2 qui se dégage conformément à la voie de dénitrification précédemment proposée. Cela se justifie par le fait que la somme des concentrations de NO_3^- et NO_2^- soit inférieure à celle de l'azote initial au cours de l'électrolyse. Par contre, à 100 mA, on note une conservation de l'azote initial à tout instant confirmant l'absence de réduction des nitrates à faible intensité de courant.

Tableau V-5. Influence de l'intensité du courant appliqué sur l'évolution des taux de réduction des nitrates et nitrites lors de l'électro-Fenton.

Intensité du courant $I \text{ (mA)}$	Taux réduction des nitrates dans KNO_3 (% R)			Taux d'oxydation des nitrites dans NaNO_2 (% R)			
	2 h	4 h	6 h	0,5 h	1 h	2 h	4 h
100	10,0	10,2	11,5	81,2	89,2	90,5	95,4
300	82,2	94,4	98,6	90,8	93,2	95,1	97,8
500	91,0	97,7	99,0	93,8	95,9	99,3	99,2
1000	99,0	99,2	99,7	-----			

V-3.6. Aspect énergétique du traitement par électro-Fenton

Pour évaluer l'aspect énergétique, nous avons, à partir de l'étude qualitative réalisée lors du traitement, proposé les équations des réactions de minéralisation pour le FLM (V-33) et le MLN (V-34). En plus du coût des produits utilisés, l'estimation du coût global du traitement tient compte du coût énergétique. Les relations donnant l'énergie consommée (E_c) exprimée en kWh (kg COT)⁻¹ [37, 38] lors du traitement ainsi que l'efficacité du courant de minéralisation (ECM) [9, 39] ont été établies dans la partie expérimentale.



La connaissance de l'ECM (%) permet de classer les méthodes d'électro-oxydation selon leur efficacité. Nous avons regroupé dans le tableau V-6 ci-dessous les capacités énergétiques mises en jeu dans notre étude lors des procédés d'oxydation anodique et l'électro-Fenton en utilisant les anodes de platine et de BDD. On remarque ainsi dans le cas des deux herbicides, que le procédé électro-Fenton avec le BDD comme anode est plus efficace pour la réduction du COT et moins énergétique, par rapport à l'oxydation anodique ou l'anode de Pt. D'autre part, l'oxydation directe sur anode BDD offre un meilleur rendement comparé à l'électro-Fenton sur anode platine. Ces résultats confirment la grande performance du BDD qui a déjà été mise en évidence par Iniesta et al [40], lors de l'oxydation électrochimique du phénol, par comparaison avec le platine et d'autres matériaux traditionnels.

Tableau V-6. Energie consommée et efficacité du courant de minéralisation du FLM (0.1 mM) et du MLN (0.1 mM) par électro-Fenton et oxydation anodique après 8 h d'électrolyse: V = 230 mL ; pH = 3; I = 500 mA.

Herbicide	Procédé	Abattement COT (%)	E_c (kWh (kg COT) ⁻¹)	ECM (%)
Fluométuron	OA-BDD	90,8	9,7 ± 0,3	23,1
	EF-Platine	64,9	11,9 ± 0,4	16,5
	EF-BDD	98,4	8,9 ± 0,4	24,7
Monolinuron	OA-BDD	97,0	10,2 ± 0,3	22,2
	EF-Platine	69,7	12,4 ± 0,4	16,0
	EF-BDD	98,2	10,0 ± 0,3	22,5

V-4. IDENTIFICATION DES SOUS PRODUITS DE DEGRADATION

V-4.1. Identification par CLHP

Nous avons montré précédemment que la dégradation du FLM et du MLN par les radicaux hydroxyles a conduit à la formation de produits intermédiaires aromatiques et/ou aliphatiques dont certains détectables à la même longueur d'onde 240 nm et dans les mêmes conditions d'élution que le FLM ou le MLN. Nous avons traité les solutions en appliquant un courant d'intensité 50 mA sur anode Pt, en présence de 0.2 mM de Fe^{2+} . L'identification a été effectuée qualitativement en comparant les temps de rétention des intermédiaires obtenus à ceux des échantillons standards préparés. Les concentrations des intermédiaires ont été obtenues par conversion des aires des pics à l'aide des courbes d'étalonnage des échantillons standards.

La figure V-15 montre l'évolution de la concentration des pesticides FLM et MLN ainsi que de leurs intermédiaires de dégradation au cours de l'électro-Fenton. Pour le FLM, trois intermédiaires ont été identifiés parmi les 6 détectés: l'aniline et l'hydroquinone (HQ) au bout de 2 min, la benzoquinone (BZQ) au bout de 5 min. Pour le MLN, en plus de ces trois précédents intermédiaires, trois autres ont été également identifiés dont le p-chloro-phénol (PCP) et le p-hydroxy-aniline (PHA) au bout de 10 min, le p-chloro-aniline (PCA) au bout de 2 min d'électrolyse. L'évolution des chromatogrammes du FLM, du MLN ainsi que de leurs sous-produits identifiés en fonction du temps au cours de l'électro-Fenton est représentée dans la figure en Annexe V-3. Ces composés s'accumulent assez rapidement dans le milieu réactionnel, puis sont soumis à une oxydation par les radicaux hydroxyles, avant de disparaître entre 60 et 80 min d'électrolyse. L'aniline qui sort à 4,21 min a été considéré comme un des métabolites principaux de la dégradation des phénylurées ^[41]. Le p-hydroxyaniline, l'hydroquinone, la benzoquinone, le p-chloro-aniline et le p-chloro-phénol sortent respectivement aux temps de rétention 3,33 min, 3,53 min, 3,77 min, 5,56 min et 6,37 min. En effet, l'oxydation successive des molécules aromatiques affaiblit le noyau par addition des groupes hydroxyles et conduit à leur oxydation sous forme de quinones ^[42, 43].

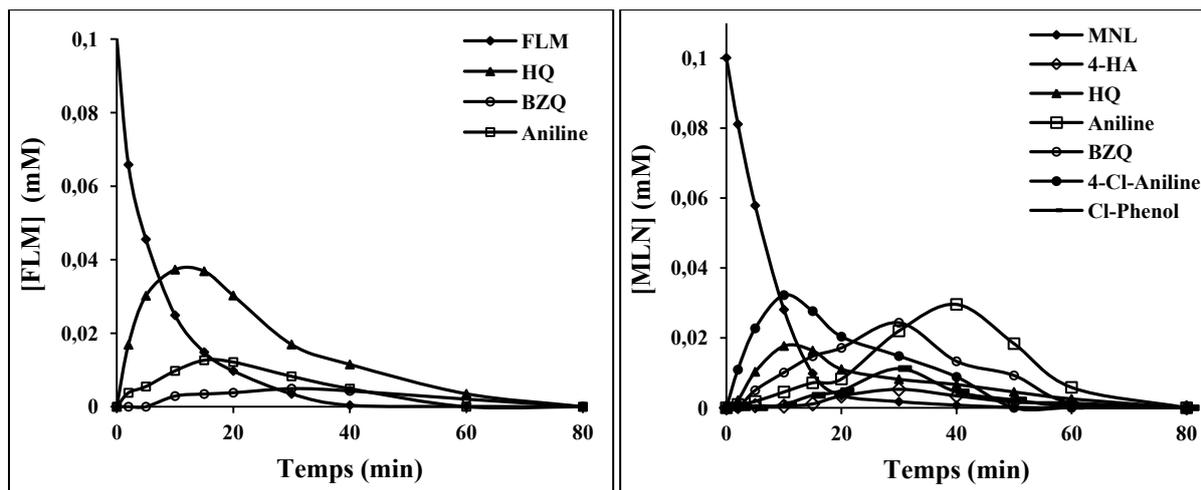


Figure V-15. Evolution des concentrations du FLM et du MLN et de leurs sous produits de dégradation détectés par CLHP lors de l'électrolyse sur anode Pt. $I = 50 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 50 mM}$, $\text{pH} = 3$, $V = 230 \text{ mL}$.

V-4.2. Identification par CG-SM et mécanisme de minéralisation

Pour améliorer la précision de l'identification des sous-produits de dégradation du FLM et du MLN, nous avons utilisé la CG/SM. Pour cela, nous avons effectué trois prises de 10 mL de la solution traitée à trois différents temps d'hydrolyse: 5, 15 et 30 min pour le FLM et 10, 20 et 30 pour le MLN. L'analyse a été effectuée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale et la détection grâce à la bibliothèque Nist du logiciel Xcalibur par interprétation des spectres de masse. En Annexe V-4 sont représentés les spectres de masse des solutions standard 0.1 mM de FLM et MLN et leurs pics de base.

V-4.2.1. Identification des sous produits d'oxydation du fluométuron

La dégradation du FLM a conduit à la formation de plusieurs intermédiaires dont 8 fluorés (tableau V-7). Parmi eux, le desméthylfluométuron (DMF), le trifluoro-méthyl-phenylurée (TFMPU), le trifluoro-méthyl-aniline (TFMA), le trifluoro-méthyl-phenyl-oxo-méthylurée (TFMPOMU) reconnus par plusieurs auteurs [23, 44-47] comme principaux métabolites du FLM. Le tableau V-7 ci dessous montre que les sous produits de dégradation du FLM seraient issus de la rupture de la liaison C—N de l'urée, de la N-déméthylation et de l'oxydation de la chaîne aliphatique et du cycle aromatique.

Tableau V-7. Détection par CLHP et CG-SM du FLM et des sous produits de dégradation formés au cours de l'électro-Fenton.

Composés détectés	tr (min)		Fragments (m/z)	Structure
	CLHP	CG-SM		
Fluométuron	7,66	16,83	72, 145, 187, <u>232</u>	
Hydroquinone (HQ)	3,53	-----	-----	
Benzoquinone (BQ)	3,77	-----	-----	
Aniline	4,21	-----	-----	
Urée	-----	4,83	55, 60, <u>61</u> , 73	
Benzotrifluoride (BTF)	-----	6,23	75, 117, 129, <u>145</u>	
1-isocyanato-3-(trifluorométhyl) Benzène (ITFMB)	-----	7,48	109, 159, 168, <u>187</u>	
Trifluoro-méthyl-nitrobenzène (TFMNB)	-----	15,28	99, 155, 187, <u>191</u>	
Trifluoro-méthyl-phenylurée (TFMPPU)	-----	15,81	159, 187, 203, <u>204</u>	
Trifluoro-méthyl-phényl-oxo-méthylurée (TFMPOMU)	-----	16,60	161, 187, 217, <u>246</u>	
N-[3-(trifluorométhyl)phenyl Acétamide (TFMPAC)	-----	17,48	109, 147, 187, <u>203</u>	
Trifluoro-méthyl-aniline (TFMA)	-----	17,50	114, 142, <u>161</u> , 162	
Desméthylfluométuron (DMF)	-----	17,52	72, 114, 161, <u>218</u>	
Diméthylamine silylé	-----	20,98	73, 75, <u>117</u>	

[FLM]₀ = 0.1 mM; [Na₂SO₄] = 50 mM; [Fe²⁺] = 0.2 mM; pH = 3; V = 230 mL; I = 50 mA.

La rupture de la liaison C—N du FLM conduit aussitôt à la formation de l'ITFMB (m/z = 187), du BTF (m/z = 145), du TFMA (m/z = 161) et du diméthylamine (m/z = 44) dont la présence est confirmée par silylation avec la substitution de l'hydrogène sur l'azote par le groupement triméthylsilyl (m/z = 72). Cette voie de dégradation était bien prévisible car le

spectre de masse de la solution standard 0.1 mM de FLM révèle déjà parmi les pics de base la présence des fragments tels que 72, 145, 161, 187 que nous pouvons attribuer respectivement au N, N-diméthylamine carbamide, au BTF, au TFMA et à l'ITFMB (Annexe V-4). L'ITFMB ou isocyanate de FLM a été déjà détecté par CG/SM dans les plantes par Pena et al ^[48]. Quant au TFMA, il est reconnu comme principal métabolite du FLM dans les plantes ^[49].

La N-déméthylation successive du FLM aboutit à la formation du TFMPU ($m/z = 204$) en passant par le DMF ($m/z = 218$). Le TFMPAC ($m/z = 203$) peut être obtenu par substitution du $-NH_2$ du TFMPU par le radical méthyl $\cdot CH_3$. Le DMF et le TFMPU ainsi que le TFMA ont été reconnus par plusieurs auteurs comme étant les principaux métabolites du FLM dans les sols ^[23, 44, 45], en milieu aqueux ^[47] et dans le métabolisme de certaines plantes ^[46]. Cette N-déméthylation est considérée par Zablotowicz et al ^[44] comme étant une des voies majoritaires de la transformation microbienne du FLM dans les algues.

L'oxydation du FLM par contre commence tout d'abord par l'attaque de la chaîne aliphatique par les radicaux hydroxyles conduisant au produit N-méthyl oxydé tel que le TFMPOMU ($m/z = 246$). Cette N-méthyl oxydation est considérée comme la première étape de dégradation du FLM dans le coton (EFSA, 2011) ^[50]. Le TFMPOMU a été déjà détecté par Halladja et al ^[47] parmi les produits de photodégradation du FLM en milieu aqueux en présence d'acide fulvique et de nitrates. L'oxydation de la chaîne termine par celle du groupe amino ($-NH_2$) du TFMA qui conduit au TFMNB ($m/z = 191$) alors que la substitution du $-CF_3$ par $H\cdot$ conduit à la formation de l'aniline. Enfin, l'attaque successive du noyau aromatique par les radicaux hydroxyles conduit à la formation d'intermédiaires quinones dont l'ouverture du cycle génère la formation d'acides carboxyliques ^[11, 42, 43] qui seront transformés par la suite en CO_2 et H_2O .

La figure V-16 ci-dessous résume le mécanisme de minéralisation totale du FLM en tenant compte des voies de dégradation énumérées ci-dessous et de l'ensemble des intermédiaires détectés.

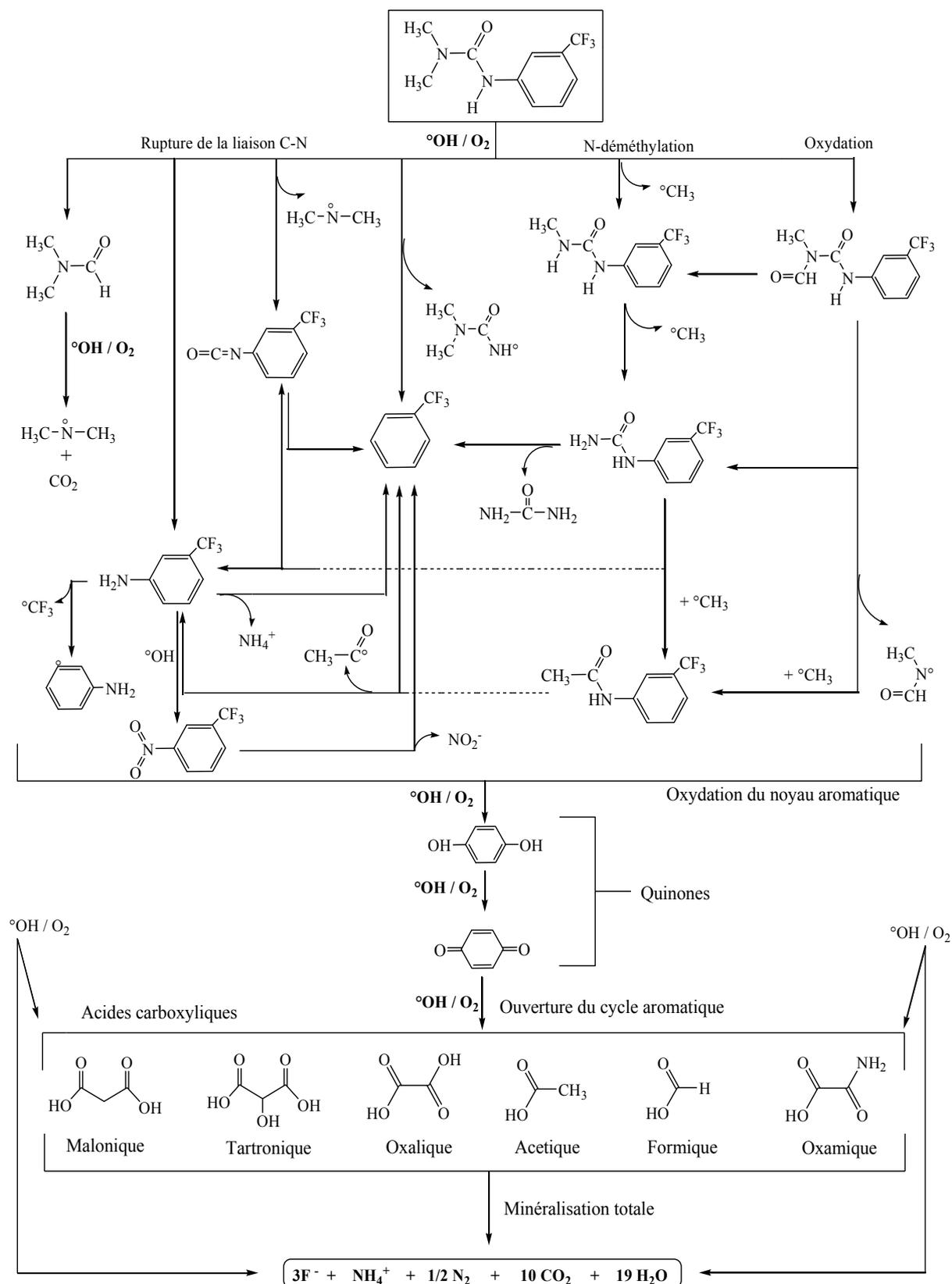


Figure V-16. Mécanisme proposé pour la minéralisation du fluométuron en solution aqueuse par procédé électro-Fenton. $[\text{FLM}]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, Na_2SO_4 50 mM; pH = 3, $V = 230 \text{ mL}$, anode de BDD, $I = 500 \text{ mA}$.

V-4.2.2. Identification des sous produits d'oxydation du monolinuron

L'analyse par CG/SM des sous produits de dégradation du MLN par électro-Fenton a révélé la présence de plusieurs intermédiaires chlorés (tableau V-8) dont le p-chloroaniline (PCA), le p-chlorophenylurée (PCPU) et le p-chlorophenylméthylurée (PCPMU) considérés comme métabolites principaux du MLN [51]. La plupart d'entre eux est issue de la N-déméthylation, de l'hydroxylation et de la déchloration du cycle aromatique. Ces voies de dégradation par électro-Fenton ont été déjà rapportées par certains auteurs lors de la minéralisation de pesticides de la même famille [22, 52]. D'autres études basées sur la photolyse décrivent également la N-déméthylation et l'hydroxylation comme voies de dégradation majoritaires du MLN [53, 54].

Tableau V-8. Détection par CLHP et CG-SM du MLN et des sous produits de dégradation formés au cours de l'électro-Fenton.

Composé	Tr (min)		Fragments (m/z)	Structure
	CLHP	CG-SM		
Monolilnuron	7,04	18,18	61, 126, 153, <u>214</u>	
p-hydroxyaniline (PHA)	3,33	19,27	61, 81, 108, <u>109</u>	
Hydroquinone (HQ)	3,53	-----	-----	
Benzoquinone (BZQ)	3,77	-----	-----	
Aniline	4,21	4,75	91, 92, <u>93</u>	
Urée	-----	4,83	55, 59, <u>60</u>	
p-chlorobenzène-1,2-diol (PCB-diol)	-----	6,26	75, 117, <u>145</u>	
p-chloroaniline (PCA)	5,56	19,47	73, 117, <u>127</u> , 129	
p-chlorophénol (PCP)	6,37	18,06	99, 111, 126, <u>128</u>	
p-chloroisocyanatobenzène (PCIB)	-----	10,12	90, 125, <u>153</u> , 155	
p-hydroxyphenylurée (PHPU)	-----	13,88	81, 109, 151, <u>152</u>	
p-chlorophenylurée (PCPU)	-----	19,18	61, 108, 127, <u>170</u>	
p-chlorophenylméthylurée (PCPMU)	-----	19,47	92, 127, 129, <u>184</u>	
p-chlorophenylhydroxyméthyl méthoxyurée (PCPHMMU)	-----	20,16	91, 184, 201, <u>231</u>	
p-chlorophenylhydroxyméthyl urée (PCPHMU) ou son isomère p-chlorophenylméthoxyurée (PCPMOU)	-----	21,0	117, 132, 145, <u>201</u>	

[MLN]₀ = 0.1 mM; [Na₂SO₄] = 50 mM; [Fe²⁺] = 0.2 mM; pH = 3; V = 230 mL; I = 50 mA.

En effet, l'électro-Fenton conduit respectivement par N-déméthoxylation et N-déméthylation successives du MLN au PCPMU ($m/z = 184$) et au PCPU ($m/z = 170$). Cette voie de dégradation conduisant à ces deux produits a été déjà mise en évidence par Nelieu et al ^[51] lors de la phototransformation induite du MLN en présence de nitrites et nitrates en milieu aqueux. Le PCPU pourrait être obtenu par photominéralisation partielle du MLN en milieu aqueux d'après Zouaghi et al ^[54], ou par décomposition microbienne du MLN dans les sols d'après Wallnöfer ^[55]. D'autre part, la présence du PCPMOU ($m/z = 201$) pourrait être due à la N-déméthylation du MLN mais également par substitution du groupement hydroxyméthyl du PCPHMMU ($m/z = 231$) par un radical H[•].

Par contre, la rupture de la liaison C—N du MLN conduit aux produits tels que le N-méthyl-méthoxyaniline, le PCA et le PCIB. Ces produits apparaissent déjà sur le spectre de masse de la solution standard du MLN (0.1 mM) et correspondent respectivement aux fragments 61, 126 et 153 (Annexe V-5). Le PCIB et le PCA pourraient également être obtenus à partir du PCPU, respectivement, par déamination et par rupture de la liaison C—N du groupement carbonyle. Ces produits font partis des métabolites du MLN les plus fréquemment trouvés dans les matrices environnementales ^[48, 53-56]. La déchloration du PCA peut ainsi conduire à la formation de l'aniline principal métabolite des phénylurées ^[42, 57-59].

Enfin, l'hydroxylation directe de la chaîne aliphatique du MLN conduit au PCPHMMU ($m/z = 230$) dont la N-déméthoxylation aboutit à la formation du PCPHMU ($m/z = 200$). Ce dernier a été détecté par Nélieu et al ^[51] parmi les photoproduits du MLN en milieu aqueux et peut être aussi obtenu par hydroxylation du PCPMU. Un autre dérivé hydroxylé, le PPHU ($m/z = 152$) serait produit de la substitution du chlore sur le PCPU par HO[•]. L'oxydation se poursuit jusqu'à l'ouverture du cycle et formation des acides carboxyliques en passant par les dérivés quinones tels l'hydroquinone et le benzoquinone déjà mis en évidence par certains auteurs ^[11, 51, 53]. La figure V-17 permet de décrire d'une manière explicite le mécanisme de la minéralisation du MLN en CO₂ et H₂O en solution aqueuse par la méthode électro-Fenton.

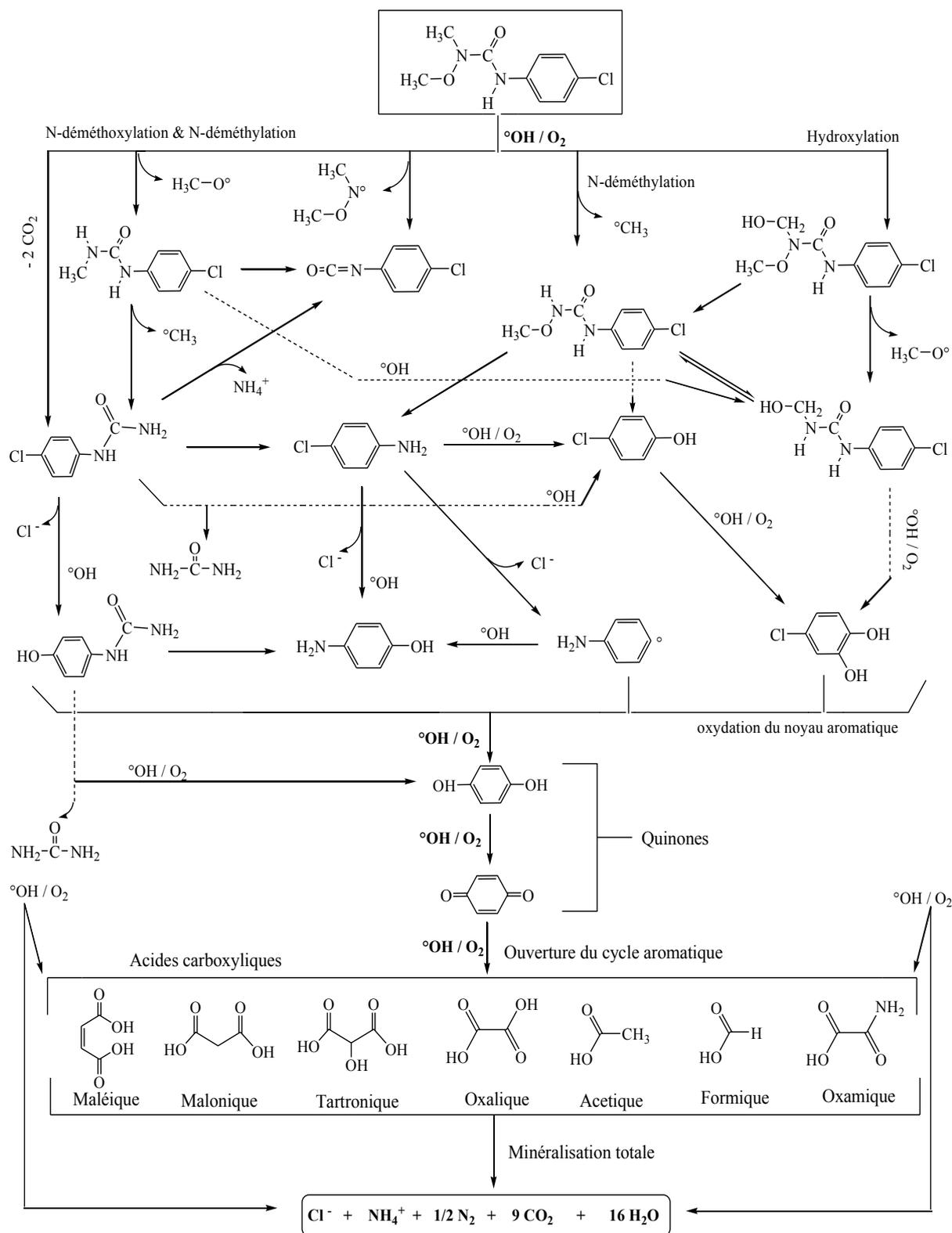


Figure V-17. Mécanisme proposé pour la minéralisation du monolinuron en solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec anode BDD. $[\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ pH = 3; V = 230 mL; I = 500 mA.

V-5. APPLICATION DE L'ÉLECTRO-FENTON AU MÉLANGE DE PHÉNYLURÉES

V-5.1. Etude de la cinétique de dégradation

Nous avons traité par le procédé électro-Fenton un mélange de cinq pesticides phénylurées: le fénuron, le monolinuron, le fluométuron, le diuron et le linuron. Nous avons étudié la cinétique de dégradation du mélange par CLHP en utilisant comme phase mobile le mélange méthanol-eau (65/35, v/v), en fixant le débit à $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ et avec un système de détection par UV-DAD à 240 nm. Nous nous sommes fixés dans les conditions optimales d'électro-Fenton du FLM qui nous servira de référence pour évaluer les constantes de vitesse absolue des autres pesticides. Comme le montre la figure V-18, les pics chromatographiques sont bien séparés, à l'exception du FLM et du MLN où les temps de rétention sont relativement proches.

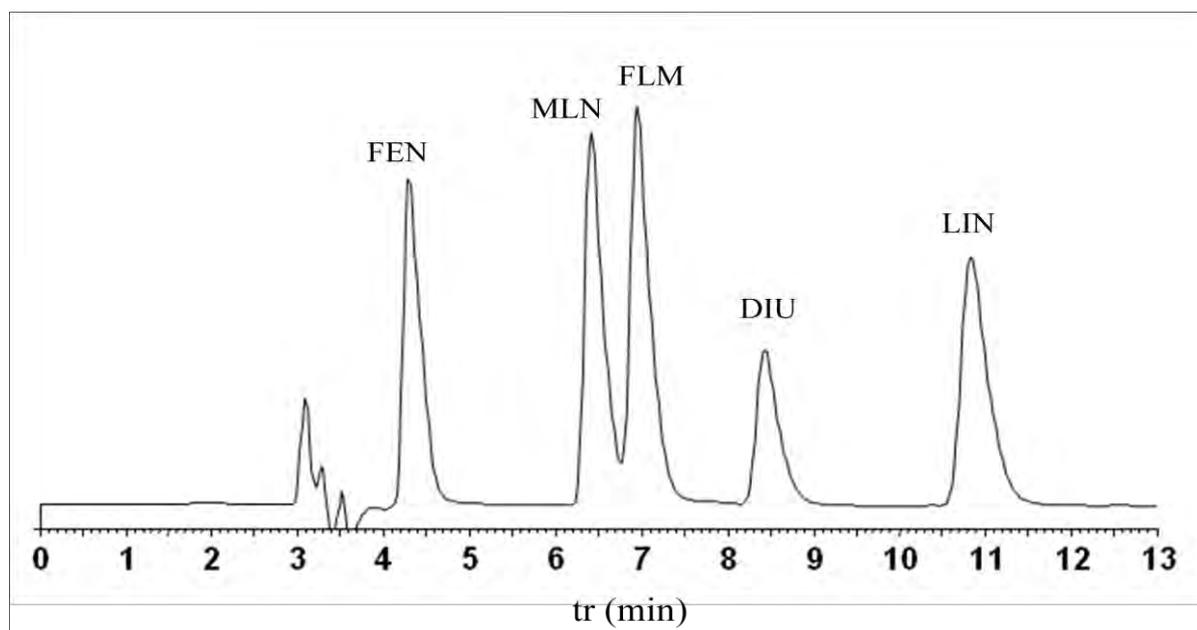


Figure V-18. Chromatogramme du mélange de pesticides phénylurées. $C = 0.025 \text{ mM}$ pour chaque pesticide.

La figure V-19 montre que les pesticides se dégradent selon une cinétique de pseudo premier ordre. La dégradation est totale à 20 min d'électrolyse pour le FLM, le LIN et le DIU et au bout de 30 min pour le MLN et le FEN. On se rend compte que le FLM et le MLN se dégradent plus rapidement (en 15 et 10 min, respectivement) lorsqu'ils sont traités seuls que dans le mélange. Ceci serait dû à l'accumulation dans la solution d'intermédiaires identiques en quantité importante et qui ralentirait leur dégradation. Néanmoins, la dégradation rapide

des pesticides dans le mélange traduit la vitesse d'attaque des radicaux hydroxyyles et leur non sélectivité.

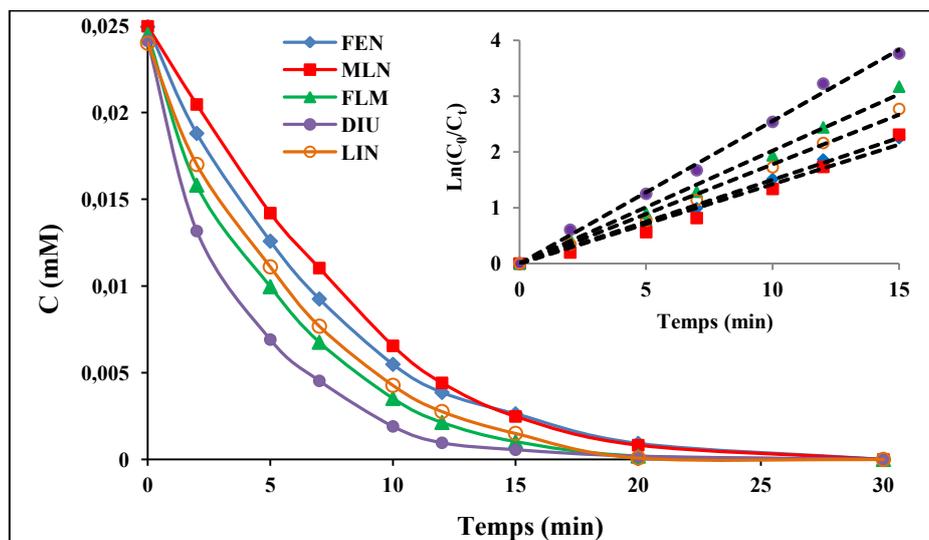


Figure V-19. Cinétique de dégradation du mélange de pesticides phénylurés par électro-Fenton avec anode de BDD. En insert: Les courbes de cinétique du pseudo-premier ordre $C = 0.025$ mM pour chaque pesticide. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2$ mM; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $\text{pH} = 3$; $V = 230$ mL; $I = 200$ mA. (■) MLN; (◆) FEN; (○) LIN; (▲) FLM; (●) DIU.

Cette forte réactivité des radicaux hydroxyyles s'explique par les valeurs des constantes de vitesse absolues (k_{abs}) (tableau V-9) déterminées en prenant comme références celle du FLM. Dans le cas du MLN, la valeur de k_{abs} trouvée ($3,12 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est identique à celle obtenue précédemment avec l'acide para-hydroxybenzoïque comme référence, ce qui confirme la rapidité de la dégradation du pesticide dans le mélange par l'attaque par les radicaux hydroxyyles. De même, notre valeur de k_{abs} trouvée pour le diuron dans le mélange est très proche de celle obtenue par Oturan et al ^[22, 60] ($4,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dans l'étude de sa dégradation par électro-Fenton. D'autres auteurs ont également trouvé une valeur proche en appliquant d'autres POAs telles que le procédé photo-Fenton par Oturan et al ^[52] ($4,75 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), la photolyse en présence de H_2O_2 par Djebbar et al ^[61] ($4,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La lenteur observée dans le cas du FEN pourrait être due au fait que la dégradation de certains de ces phénylurés tels que le diuron pourrait conduire à la formation du FEN ^[53]. De même, la méta-déchloration du LIN pourrait aboutir à la formation du MLN retardant ainsi sa cinétique de dégradation. Dao et al ^[62] ont trouvé une valeur de k_{abs} du FEN du même ordre de grandeur ($7,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) lors de sa dégradation en présence de H_2O_2 par les complexes nitrilotriacetate ferrique (système $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NTA}/\text{H}_2\text{O}_2$) et ferreux (système $\text{Fe}^{\text{II}}\text{NTA}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Tableau V-9. Constantes de vitesse absolue de la réaction entre les radicaux hydroxyles et quelques pesticides phénylurées par le procédé électro-Fenton.

Pesticides	Fénuron	Monolinuron	Fluométuron	Diuron	Linuron
tr (min)	4,8	6,9	7,4	8,9	11,3
k_{ap} (min^{-1})	0,065	0,062	0,088	0,111	0,077
$k_{abs} \times (10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$3,23 \pm 0,05$	$3,12 \pm 0,05$	$4,44 \pm 0,07$	$5,6 \pm 0,1$	$3,88 \pm 0,06$

V-5.2. Etude de la minéralisation du mélange

La minéralisation du mélange des pesticides a été effectuée en se fixant dans les conditions optimales de minéralisation du FLM et MLN ($I = 500 \text{ mA}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$). La valeur du COT expérimentale du mélange ($\text{COT}_{\text{exp}} = 13,52 \text{ mg C L}^{-1}$) est très proche de sa valeur théorique ($\text{COT}_{\text{th}} = 13,80 \text{ mg C L}^{-1}$). La figure V-20 montre l'évolution du taux d'abattement du COT au cours de l'électrolyse. On peut constater que le taux d'abattement du COT excède 95 % au bout de 8 h d'électrolyse. L'énergie consommée à cet effet est relativement basse égale à $8,8 \pm 0,3 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$.

Nous pouvons en déduire que le procédé électro-Fenton est bien adapté au traitement des matrices contaminées par plusieurs polluants organiques comme le confirme l'étude de Abdesslem et al ^[63] sur un mélange de pesticides (chlortoluron, carbofuran et bentazon). C'est ainsi que certains auteurs ^[7, 64] ont appliqué la méthode électro-Fenton pour le traitement des eaux polluées par les pesticides et d'effluents industriels.

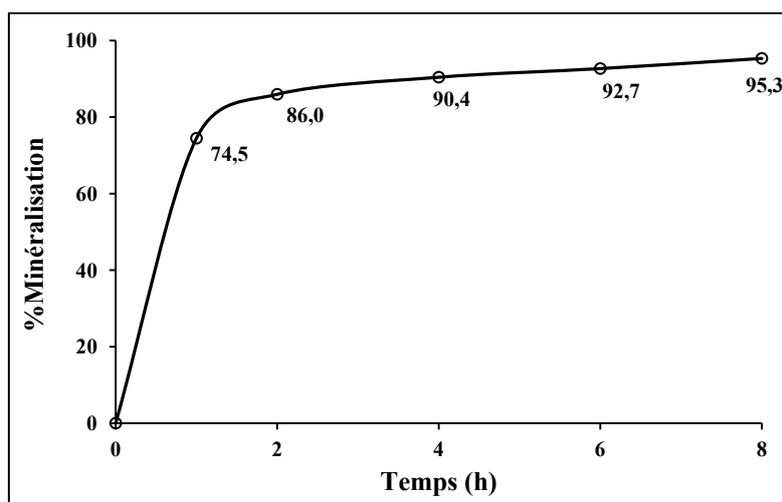


Figure V-20. Evolution du taux de minéralisation du mélange de pesticides phénylurées lors du traitement par électro-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I = 500 \text{ mA}$, avec anode BDD.

V-6. APPLICATION AUX ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES

V-6.1. Analyse des échantillons d'eaux naturelles par CG-SM

Les échantillons d'eaux ont été filtrés sur un disque filtre (45 μm), puis 10 mL du filtrat sont soumis à l'extraction à l'aide d'une ampoule à décanter avec 10 mL de l'acétate d'éthyle à deux reprises et analysés selon la procédure décrite dans la partie expérimentale. L'analyse directe de ces échantillons d'eaux par CG/SM a révélé la présence de plusieurs composés organiques et une variété de pesticides dont principalement le malathion qui a été détecté dans presque tous les échantillons d'eaux (eaux de drainage des rizières, eaux d'étang, eaux de puits, eaux de mer, eaux de pluies stagnantes). On note aussi la présence du fénitrothion et du deltaméthrine dans les eaux de drainage, le lindane dans les eaux d'étang, l'aniline dans les eaux de puits et le pendiméthaline dans les eaux de pluies stagnantes (Tableau V-10). La détection dans ces échantillons de l'aniline qui est un des principaux métabolites des phénylurées, laisserait prévoir la présence de ces derniers dans ces milieux. Ces pesticides ainsi trouvés sont très utilisés dans l'agriculture dans la vallée du Fleuve Sénégal. Par exemple en 2004, lors de l'invasion de criquets pèlerins, de grandes quantités de malathion et fénitrothion ont été utilisées pour protéger les récoltes ^[65]. En plus de leur utilisation permanente et de leur rémanence, ces pesticides peuvent séjourner pendant plusieurs jours voire des années dans l'environnement et atteindre les eaux de consommation.

Lalah et Wandiga ^[66] ont mis en évidence la persistance du malathion dans les grains de haricot et maïs en décelant la présence de 34 à 60% du produit initial après 51 semaines d'entreposage. Le malathion pur est considéré comme modérément toxique avec une $DL_{50} = 12000 \text{ mg kg}^{-1}$ chez les rats. Cependant, certains auteurs ^[67, 68] rapportent que ses formulations contiennent des impuretés dont l'isomalathion et le malaaxon pouvant être également issus de la biotransformation métabolique qui sont de loin plus toxiques pour les mammifères. Une étude clinique au Maroc sur des intoxications aiguës au malathion révèle plusieurs cas de troubles respiratoires et neuromusculaires pouvant conduire même à la mort ^[69, 70]. Par contre, le lindane, le plus rémanents des organo-chlorés ^[71], est classé par l'Agence Internationale de Recherche du Cancer (AIRC) parmi les substances cancérigènes pour les animaux mais également pour les humains ^[72-76]. Une étude de Balloy et al ^[77] révèle que le malathion ainsi que le lindane à l'instar d'autres phénylurées tels que diuron, linuron, monolinuron, isoproturon, chlortoluron et metobromuron font partis des 50 pesticides les plus détectés dans les eaux mises en distribution.

Cependant, les polluants organiques y compris les pesticides séjournant dans les eaux superficielles et de profondeur [78], peuvent être soumis à la dégradation abiotique par photolyse solaire et/ou abiotique par les micro-organismes et sont partiellement transformés en d'autres produits organiques ou ions inorganiques par minéralisation. L'analyse par chromatographie ionique des échantillons d'eaux a permis de quantifier les différents ions présents. Certains de ces ions tels que les nitrates et nitrites ont été déjà détectés à des concentrations excessives allant jusqu'à 359 et 4.7 mg L⁻¹ respectivement, dans des puits au niveau de la zones des Niayes (Région de Dakar) approvisionnant la population d'eaux destinées à la consommation [79].

Tableau V-10. Composés organiques et ions détectés dans les échantillons d'eaux naturelles de la Vallée du fleuve Sénégal respectivement par CG/SM et par chromatographie ionique.

Echantillons d'eaux naturelles	CG-SM				Chromato-ionique				
	Composés organiques	tr (min)	m/z	P (%)	Ions inorganiques en mg/L				
					F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Eau de fleuve	- S-méthyl-N-(2-méthyl-3-oxobutyl) dithiocarbamate	4,28	191	34	0	1,3	0	4,1	1,15
	- Acétonyl diméthylcarbinol	5,55	116	74					
Eau de drainage des rizères	- Thiopropionamide	3,96	89	41	0	113,6	0,7	1,0	3,5
	- 1,3-dichlorobenzène (ou 1,2)	8,53	146	28					
	- Fénitrothion	18,59	277	35					
	- Deltaméthrine	18,97	505	83					
Eau d'étang	- 1,3-dichlorobenzène (ou 1,2)	8,53	146	44	0	61,8	1,1	0,062	22
	- Lindane	18,3	288	39					
	- Malathion	20,35	330	60					
Eau de puits	- Aniline	4,47	92	33	0,06	108,6	0,4	8,1	67,8
	- Acétonyl diméthyle carbinol	5,44	116	85					
	- 2-propanol,1-chlorophosphate(3:1)	18,6	326	28					
	- Malathion	20,35	330	30					
Eau de Mer	- 3-fluoro-4-hydroxy-[1-hydroxy-2-(isopropylamino)éthyl]-1,2-benzènediol	8,16	229	55	37,7	271,6	0	196	0
	- Chlorure de diméthylthio-carbamoyol	9,74	78	78					
	- Dibutylformamide	12,54	157	47					
	- Malathion	20,35	330	86					
Eau de Pluies stagnantes	- Acide 2-propylmalonique	5,0,1	146	44	0,153	187,4	1,15	5,7	242,3
	- Pendiméthaline	7,88	281	36					
	- Malathion	20,35	330	80					

V-6.2. Traitement des échantillons d'eaux naturelles non fortifiés

Le traitement de ces échantillons a été effectué sur anode BDD dans les mêmes conditions optimales de minéralisation du FLM et MLN ($I = 500 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$) (Fig. V-21). Nous avons résumé dans le tableau V-11 l'évolution du COT dans les échantillons d'eau non fortifiés avant et au cours du traitement par la méthode électro-Fenton. La mesure du carbone organique total initial (COT_0) montre comme dans le cas de l'analyse par CG/SM que les échantillons d'eaux sont très chargés. En effet, les eaux de puits, d'étang et les eaux de pluies stagnantes ont des valeurs de COT initiaux supérieurs à 32 mg C L^{-1} . Cependant, la mesure du carbone organique après 5 min d'oxygénation (COT_0') montre que la plupart des composés organiques qu'ils renferment (soit près de 80% du COT initial) ne sont pas réfractaires et nécessitent une faible demande chimique en oxygène (DCO). Par contre, dans les échantillons d'eaux de fleuve et de drainage des rizières, dont le COT initial vaut environ 11 mg C L^{-1} , seuls 40% disparaissent après 5 min d'oxygénation. Dans le cas de ces échantillons d'eaux superficielles qui sont exposés au soleil, la plupart des composés organiques non persistants peuvent subir des réactions de photolyse. Ces réactions photochimiques sont considérées comme une des principales voies de transformation des polluants organiques dans les systèmes aquatiques [80, 81]. Cependant, le traitement par la méthode électro-Fenton du COT restant (COT_0') dans ces échantillons d'eaux après oxygénation, nécessite des temps d'électrolyse très longs, ce qui indique que les composés organiques présents dans ces deux milieux sont très récalcitrants.

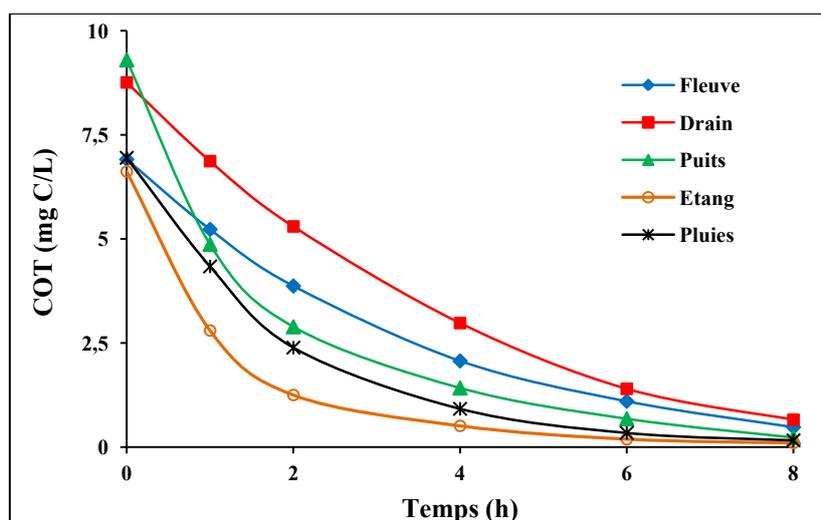


Figure V-21. Courbes d'évolution du COT dans les échantillons d'eaux naturelles lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I = 500 \text{ mA}$.

On note cependant dans tous les échantillons d'eaux que les pourcentages de minéralisation sont supérieurs à 92% au bout de 8 h de traitement. L'énergie consommée à cet effet est relativement basse et inférieure à $19 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$ dans tous les cas (voir ci dessous).

Tableau V-11. Evolution du taux d'abattement des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal (du 23 au 25 Août 2013) lors du traitement par électro-Fenton avec anode de BDD et évaluation de l'énergie consommée pour $I = 500 \text{ mA}$ au bout de 8 h d'électrolyse, $V = 230 \text{ mL}$.

Echantillons d'eaux naturelles		Eau de fleuve	Eau de Drainage (rizières)	Eau de puits	Eau d'étang	Eau de Pluies stagnantes
Avant traitement	pH initial	6,75	6,87	7,38	7,37	7,53
	COT initial (mg C/L)	11,79	11,24	34,44	32,68	33,33
E-Fenton	COT _{0'} (mg C/L)	6,31	8,76	9,30	6,62	6,95
	Durée	% Minéralisation				
	1 h	38,4	21,5	47,6	57,7	37,5
	2 h	56,3	39,5	68,9	81,1	65,6
	4 h	76,0	66,0	84,7	92,3	86,7
	6 h	88,4	84,0	92,7	97,1	95,1
	8 h	96,0	92,4	97,5	98,5	97,6
Ec (kWh(kg COT)⁻¹)		18,7 ± 0,3	14,0 ± 0,2	12,5 ± 0,2	17,3 ± 0,3	16,6 ± 0,3

COT initial = carbone organique total des échantillons naturels; COT_{0'} = carbone organique total restant après 5min d'oxygénation.

V-6.3. Traitement des échantillons d'eaux naturelles fortifiés

Pour mettre en évidence l'efficacité de la méthode électro-Fenton sur le traitement d'eaux superficielles et souterraines ainsi que le comportement des pesticides phénylurées dans les échantillons naturels, nous avons utilisé un échantillon d'eaux de fleuve et d'eaux de puits fortifiés respectivement avec 0.1 mM de FLM ou de MLN dans les conditions optimales de l'électro-Fenton précédemment établies pour ces deux herbicides. La Figure V-22 montre que la cinétique de dégradation des deux herbicides dans les échantillons d'eaux est plus lente que celle dans l'eau pure. Ceci s'explique par le fait que les radicaux hydroxyles, non sélectifs,

s'engagent dans d'autres réactions d'oxydation avec d'autres composés organiques éventuellement présents dans ces milieux, comme le révèle l'analyse par CG/SM de ces échantillons. Tout de même, ces pesticides sont totalement dégradés suivant une loi cinétique du pseudo premier ordre au bout de 20 min d'électrolyse.

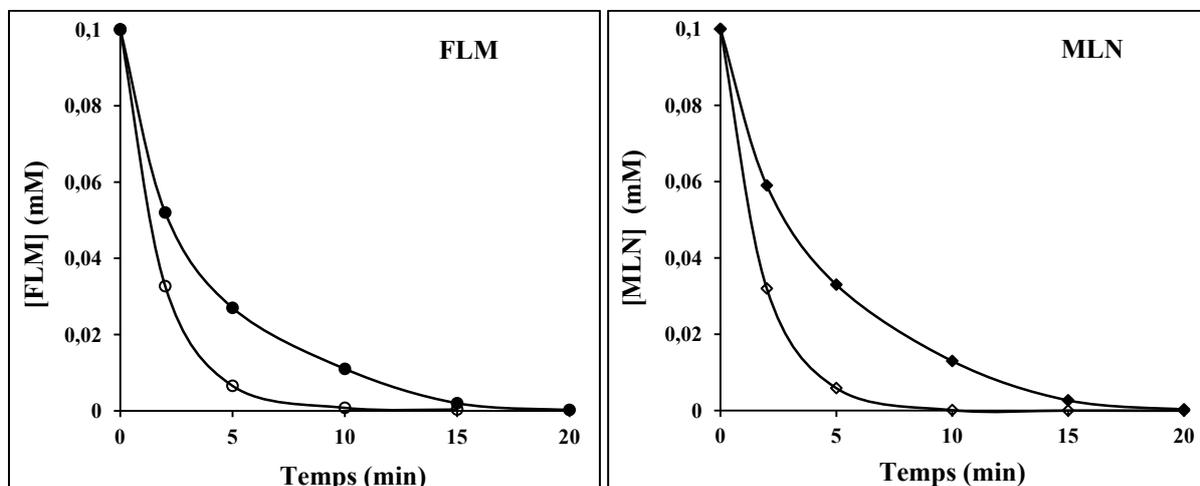


Figure V-22. Courbes comparatives des cinétiques de dégradation du FLM et MLN dans l'eau pure et dans les échantillons d'eaux naturelles avec anode de BDD. pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL; $[\text{FLM}]_0 = [\text{MLN}]_0 = 0.1$ mM. (○) FLM dans eau pure, (●) FLM dans eau de fleuve pour $I = 200$ mA, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2$ mM. (◇) MLN dans eau pure, (◆) MLN dans eau de puits pour $I = 250$ mA, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM.

Nous avons d'autre part étudié la minéralisation dans chaque échantillon (eaux de fleuve et eaux de puits) en présence du mélange de FLM et de MLN de concentration respective 0.05 mM. La figure V-23 montre que la minéralisation est quasi-totale au bout de 8 h d'électrolyse. Cependant, le ralentissement de la cinétique dans le cas de l'échantillon d'eaux de puits pourrait être attribué à l'accumulation dans le milieu des produits de dégradation des deux phénylurées et aussi de l'aniline qui a été détecté par CG/SM dans les échantillons d'eau de puits. Néanmoins, les taux d'abattement du COT sont supérieurs à 97% au bout de 8h de traitement pour 0.05 mM de Fe^{2+} et sont meilleurs qu'avec une concentration de 0.2 mM de Fe^{2+} pour laquelle les taux de réduction du COT ne dépassent pas 85% (Fig. V-23). Ceci pourrait être dû à la présence de fer dans ces milieux naturels, encourageant la formation de boues d'hydroxydes et retardant ainsi la minéralisation. Toutefois, les taux assez élevés de minéralisation obtenus montrent que la méthode est bien appropriée au traitement d'eaux usées comme le confirme d'ailleurs l'étude de Azri et al ^[82] sur le traitement d'effluents pétrochimiques.

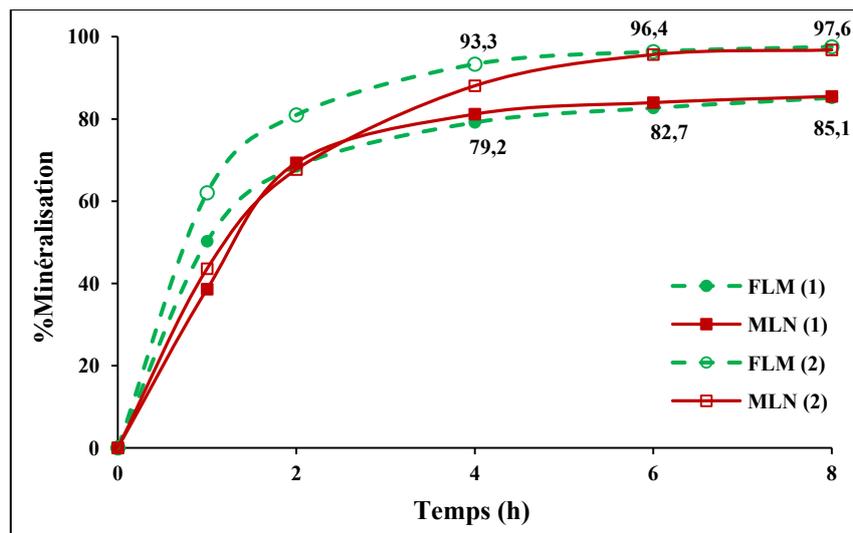


Figure V-23. Evolution des taux de minéralisation dans les échantillons d'eau de fleuve (---) et d'eaux de puits (—) fortifiés respectivement avec du FLM et du MLN lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD. $[FLM]_0 = [MLN]_0 = 0.05$ mM, (1): $[Fe^{2+}] = 0.2$ mM; (2) $[Fe^{2+}] = 0.05$ mM; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; pH = 3; V = 230 mL; I = 500 mA.

V-6.4. Dénitrification des échantillons d'eaux naturelles par électro-fenton

V-6.4.1. Origine des nitrates et nitrites et impact environnemental

La forte présence de nitrates et de nitrites dans les eaux de surfaces et souterraines résulte souvent de la lixiviation de déchets humains, des déjections animales, des effluents industriels et de l'usage des pesticides [79, 83, 84]. Le tableau V-10 montre que les nitrates sont bien présents dans tous les échantillons recueillis. Des traces de nitrates ($\approx 1,1$ mg L⁻¹) ont été même détectées dans l'échantillon d'eau de robinet. Dans l'eau de mer, la concentration des nitrates fait presque 4 fois celle établie par les normes internationales probablement dû au fait que la plupart des déchets industriels est déversée dans la mer, mais également les eaux ruisselantes qui lessivent les surfaces contaminées. Pour l'Organisation Mondiale de la Santé et la Communauté Economique Européenne, la protection de l'environnement nécessite une fixation de limites strictes sur les concentrations de nitrates estimées dans les eaux superficielles et les eaux souterraines à 50 mg L⁻¹ et 25 mg L⁻¹, respectivement, et 3 mg L⁻¹ pour les nitrites [84-86]. Une forte présence de nitrates dans les lacs, les rivières et les mers pourrait contribuer à leur eutrophisation [87].

V-6.4.2. Elimination des nitrates et nitrites dans les échantillons d'eaux naturelles

Nous avons suivi par la méthode électro-Fenton, l'évolution des ions nitrates et nitrites dans les échantillons d'eaux de fleuve et d'eaux de puits fortifiés respectivement avec le FLM

et le MLN. L'analyse CG/SM révèle déjà les présences de nitrates et de traces nitrites dans ces milieux (Tableau V-12). L'accroissement de la concentration de ces ions au début de l'électrolyse comme le montre la figure V-24 serait dû à la dégradation du FLM et du MLN ainsi que d'autres composés organiques azotés contenus dans ces échantillons. Les nitrates et nitrites atteignent les valeurs maximales respectives de 0.09 en 30 min et 0.03 mM en 1 h pour le FLM, 1.22 mM en 1 h et 0.11 mM en 30 min pour le MLN.

Dans l'eau de fleuve, les nitrites sont totalement réduits au bout de 8h d'électrolyse. Notons que dans ce milieu, une faible quantité d'ions chlorures a été enregistrée et serait donc très vite oxydés en gaz Cl_2 ; ce qui justifierait la présence des nitrites jusqu'à 8 h de traitement. Par contre, pour l'eau de puits, seulement 2 h suffisent pour une réduction totale des nitrites. En effet, on remarque que dans les milieux à forte concentration en ions chlorures, la quantité de nitrites est très faible voire même nulle dans l'eau de mer. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle dans les milieux contenant des ions chlorures, les nitrites sont immédiatement transformés en nitrates [33]. Ceci a été déjà vérifié dans le cas du MLN seul dans l'eau distillée et donc à *fortiori* dans l'eau de puits très chargée en ions chlorures ($108,6 \text{ mg L}^{-1}$) en plus de ceux provenant de la dégradation du MLN.

Dans tous les cas, l'électro-Fenton s'avère efficace pour la dénitrification car à permis de réduire non seulement les nitrites totalement, mais également plus de 72 et 96% des nitrates respectivement dans les échantillons d'eaux de fleuve et de puits au bout de 8 h d'électrolyse.

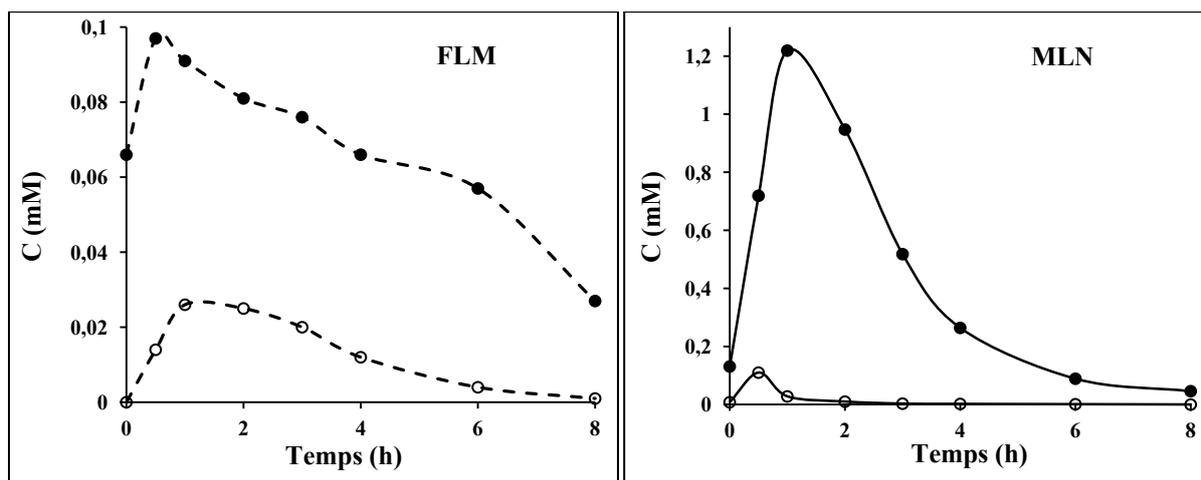


Figure V-24. Evolutions de la concentration des ions NO_3^- (●) et NO_2^- (○) dans les échantillons d'eaux de fleuve (---) et d'eaux de puits (—) fortifiés respectivement avec du FLM et du MLN lors de l'électro-Fenton avec anode de BDD. $[\text{FLM}]_0 = [\text{MLN}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I = 500 \text{ mA}$.

V-7. CONCLUSION

Dans cette partie de notre travail, nous avons montré l'efficacité de la méthode électro-Fenton pour le traitement du FLM, du MLN et de leur mélange avec d'autres pesticides phénylurées. L'étude des cinétiques de dégradation de ces pesticides ainsi que les réactions de distribution ont été suivies avec succès par chromatographie liquide. Certains paramètres fondamentaux de la méthode électro-Fenton tels que l'intensité du courant appliqué et la concentration du fer II ont été optimisés. Les constantes de vitesse absolue d'attaque des radicaux hydroxyles sur les pesticides ont été déterminées et valent $4,44 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le FLM et $3,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le MLN. L'influence de la température sur les cinétiques de dégradation a été mise en évidence dans le cas du FLM. Ainsi, la détermination des paramètres thermodynamiques révèle que l'électro-Fenton ne requiert pas d'apport de chaleur mais nécessite une activation électronique. La comparaison des cinétiques d'oxydation anodique et d'électro-Fenton montre que ce dernier est plus efficace sur le traitement. De même l'étude des performances des électrodes de platine et de BDD a été réalisée. L'anode BDD s'est distinguée par une très grande efficacité sur le traitement avec des taux de minéralisation supérieurs à 98% en électro-Fenton contre 96% pour l'oxydation anodique et avec une consommation d'énergie relativement faible, inférieure à $10 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$. Pour l'anode platine, bien que les cinétiques de dégradation soient très rapides, la réduction du COT est très limitée avec des taux d'abattement ne dépassant pas 80% pour les deux pesticides. Les acides carboxyliques et ions inorganiques formés au cours de cette minéralisation ont été identifiés et quantifiés. De même, les intermédiaires de dégradation des deux pesticides ont été identifiés par chromatographie liquide et par CG-SM et ont permis de définir des mécanismes de minéralisation complète pour le FLM et le MLN.

L'étude de la cinétique de dégradation d'un mélange de pesticides phénylurées tels que fluometuron, monolinuron, fenuron, linuron et diuron a été également réalisée. Les constantes de vitesse absolues des réactions avec les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ont été déterminées et sont du même ordre de grandeur ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Enfin, la méthode électro-Fenton a été appliquée au traitement d'échantillons d'eaux naturelles pour confirmer sa capacité sur la réduction des composés organiques dans ces milieux. Des taux de minéralisation supérieurs à 92% ont été trouvés dans tous les échantillons avec une faible consommation d'énergie, inférieure à $19 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$ au bout de 8 h d'électrolyse seulement. La méthode s'est avérée également très satisfaisante sur la réduction des nitrates et nitrites dans ces milieux naturels et promet une meilleure sécurité environnementale.

Références bibliographiques - Chapitre V

- [1] Zhang H., Zhang D., Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials B*, 135 (2006) 106–111.
- [2] Yuan S., Tian M., Cui Y., Lin L., Lu X. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 573–580.
- [3] Zhang H., Fei C., Zhang D., Tang F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 145 (2007) 227–232.
- [4] Oturan M. A., Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25 (2007) 1-18.
- [5] Maljaei A., Arami M., Mahmoodi N. M. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination*, 249 (2009) 1074–1078.
- [6] Segura S. G., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Cabot P. L., Centellas F., Arias C., Brillas E. Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Water Research*, 46 (2012) 2067 - 2076.
- [7] Nidheesh P. V., Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299 (2012) 1–15.
- [8] Zhang H., Ran X., Wu X. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 241–242 (2012) 259–266.
- [9] Brillas E., Sirés I. and Oturan M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6570–6631.
- [10] Abdessalem A. K., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M. A. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 334–341.
- [11] Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008) 140-149.
- [12] Sirés I., Oturan N., Oturan M. A., Rodriguez R. M., Garrido J. A., Brillas E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5493–5503.
- [13] Haidar M., Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 91 (2013) 1304–1309.
- [14] Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M. A. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81 (2010) 594–602.
- [15] Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P. L., Contellas F., Rodriguez R. M., Garrido J. A. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58 (2005) 399-406.
- [16] Oturan M. A., Pieroten J. L., Chartin P., Acher A. J. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Sciences & Technologies*, 34 (2000), 3474-3479.
- [17] Heredia J. B., Torregrosa J., Dominguez J. R., Peres J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.

- [18] Malato S., Ibanez P. F., Maldonado M., Blanco J., Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59.
- [19] Ioannou L. A., Kassinos D. F. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 703–712.
- [20] Özcan A., Sahin Y., A. Koparal S., Oturan M. A. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616 (2008) 71–78.
- [21] Oancea P., Meltzer V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013) 990–994.
- [22] Oturan M. A., Edelahi M. C., Oturan N., El kacemi K., Aaron J. J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 82–89.
- [23] Locke M. A., Zablotowicz R. M., Steinriede R. W., Kingery W. L. Degradation and Sorption of Fluometuron and Metabolites in Conservation Tillage Soils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 55 (2007) 844–851.
- [24] Flox C., Cabot P. L., Centellas F., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Arias C., Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007) 17–28.
- [25] Boye B., Dieng M. M., Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *Journal of electroanalytical Chemistry*, 557 (2003) 135–146.
- [26] Oturan M. A., Pimentel M., Oturan N., Sirés I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, 54 (2008b) 173–182.
- [27] Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Arias C., Cabot P. L., Comminellis C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 4487–4496.
- [28] Sires I., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Brillas E., Oturan N., Oturan M. A. Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B*, 72 (2007) 382–394.
- [29] Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 103 (2003) 247–261.
- [30] Pérez G., Ibáñez R., Urtiaga A. M., Ortiz I. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 475–482.
- [31] Wang D. M., Lina H. Y., Shah S. I., Ni C.Y., Huang C. P. Indirect electrochemical reduction of perchlorate and nitrate in dilute aqueous solutions at the Ti–water interface. *Separation and Purification Technology*, 67 (2009) 127–134.
- [32] Reuben C., Galun E., Cohen H., Tenne R., Kalish R., Muraki Y., Hashimoto K., Fujishima A., Butler J. M., Clément C. L. Efficient reduction of nitrite and nitrate to ammonia using thin-film B-doped Diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396 (1995) 233–239.

- [33] Song G. D., Liu S. M., Marchant H., Kuypers M. M. M., and Lavik G. Anaerobic ammonium oxidation, denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in the East China Sea sediment. *Biogeosciences Discussions*, 10 (2013) 4671–4710.
- [34] Rütting T., Boeckx P., Müller C., and Klemetsson L. Assessment of the importance of dissimilatory nitrate reduction to ammonium for the terrestrial nitrogen cycle. *Biogeosciences*, 8 (2011) 1779–1791.
- [35] Clément C. L., Ndao N. A., Katty A., Bernar M., Deneuille A., Comninellis C., Fujishima A. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater. *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 606–612.
- [36] Lacasa E., Llanos J., Canizares P., Rodrigo M. A. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 66–71.
- [37] Sun J., Lu H., Lin H., Du L., Huang W., Li H., Cui T. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. *Separation and Purification Technology*, 88 (2012) 116–120.
- [38] Panizza M., Barbucci A., Delucchi M., Carpanese M. P., Giuliano A., Hernandez M. C., Cerisola G. Electro-Fenton degradation of anionic surfactants. *Separation and Purification Technology*, 118 (2013) 394–398.
- [39] Panizza M., Brillas E. and Comninellis C. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 18:3 (2008) 139-153.
- [40] Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3573–3578.
- [41] Martinez R. C., Hermida C. G., Gonzalo E. R., Bravo F. E. S., Mendez J. H. Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1002 (2003) 1–12.
- [42] Oturan M. A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 96–102.
- [43] Oturan M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000), 477-478.
- [44] Zablotowicz R. M., Schrader K. K., Locke M. A. Algal transformation of fluometuron and atrazine by N-dealkylation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 33 (1998) 511-528.
- [45] Zablotowicz R. M., Locke M. A., Gaston L. A. Tillage and cover effects on soil microbial properties and fluometuron degradation. *Biology and Fertility of Soils*, 44 (2007) 27–35.
- [46] Moorman T. B., Koskinen W. C. Effects of diuron and fluometuron metabolites on the growth and fiber quality of cotton (*Gossypium hirsutum*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 44 (1990) 260-267.
- [47] Halladja S., Khodja A. A., Halle A. T., Boulkamh A., Richard C. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere*, 69 (2007) 1647–1654.
- [48] Pena F, Cardenas S, Gallego M, Valcarcel M. Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS. *Talanta*, 56 (2002) 727–734.

- [49] Reaves E., Nielsen A., Rothwell K. Revised HED Risk Assessment for Phase III of the Reregistration Eligibility Decision (RED). Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, (2005).
- [50] European Food Safety Authority; Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluometuron. EFSA Journal 2011, 9:1 (1958) 54.
- [51] Néliou S., Kerhoas L., Sarakha M., Einhorn J. Nitrite and nitrate induced photodegradation of monolinuron in aqueous solution. Environ Chemistry Letters, 2 (2004) 83–87.
- [52] Oturan N., Edelahi M. C., Oturan M. A., Aaron J. J., Podvorica F. I., El Kacemi K. Comparative Study Of Degradation Of Herbicide Diuron Residues In Water By Various Fenton's Reaction-Based Advanced Oxidation Processes. Proceedings of BALWOIS Conference - Ohrid, Republic of Macedonia, 2010.
- [53] Farran A., Ruiz S. Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. Journal of Chromatography A, 1024 (2004) 267–274.
- [54] Zouaghi R., Zertal A., David B. and Guittoneau S. Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science, 20:2 (2007) 163-172.
- [55] Wallnöfer P. The decomposition of urea herbicides by *bacillus sphaericus*, isolated from soil. Weed Research, 9 (1969) 333-339.
- [56] Freitag D. and Scheunert I. Fate of [¹⁴C]Monolinuron in Potatoes and Soil under Outdoor Conditions. Ecotoxicology And Environmental Safety, 20 (1990) 256-268.
- [57] Fromberg A., Nilsson T., Larsen B. R., Montanarella L., Facchetti S., Madsen J. O. Analysis of Chloro- and Nitro- Anilines and Benzenes in Soil by Headspace Solid-Phase Microextraction GC-ECD. Journal of Chromatography A, 746 (1996) 71-81.
- [58] Eisert R., Levsen K. Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 351 (1995) 555-562.
- [59] Berrada H., Font G., Moltó J. C. Application of solid-phase microextraction for determining phenylurea herbicides and their homologous anilines from vegetables. Journal of Chromatography A, 1042 (2004) 9–14.
- [60] Oturan M. A., Oturan N., Edelahi M. C., Podvorica F. I., El Kacemi K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 127–135.
- [61] Djebbar K., Sehli T., Mazellier P., Laat J. D. Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the presence of H₂O₂. Environmental Technology, 24 (2003) 479-489.
- [62] Dao Y. H. and . Laat J. D. Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH. Water research, 45 (2011) 3309 -3317.
- [63] Abdessalem A. K., Bellakhal K. N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M. A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. Desalination, 250 (2010) 450–455.
- [64] Lei Y., Liu H., Shen Z., Wang W. Development of a trickle bed reactor of electro-Fenton process for wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, 261 (2013) 570–576.

- [65] PAN Africa, "La gestion des pesticides dans la lutte antiacridienne en 2004 au Sénégal". www.pan-afrique.org
- [66] Lalah J. O. & Wandiga S. O. The Persistence and Fate of Malathion Residues in Stored Beans (*Phaseolus vulgaris*) and Maize (*Zea mays*). *Pesticide Science*, 46 (1996) 215-220.
- [67] Lin P. T., Main A. R., Motoyama N. & Dauterman W. C. Hydrolysis of malathion homologs by rabbit liver oligomeric and monomeric carboxylesterase. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 22 (1984) 110-116.
- [68] Blasiak J., Jalszynsky P., Trzeciak A., Szyfter K. In vitro studies on the genotoxicity of the organophosphorus insecticide malathion and its two analogues. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 445 (1999) 275-283.
- [69] Benslama A., Moutaouakkil S., Charra B., Menebhi L. The intermediate syndrome during organophosphorus pesticide poisoning. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, 23 (2004) 353-356.
- [70] Isiugo K. Evolution of scientific knowledge and public health perception of Malathion. *EOHS 77020 Environmental Risk Communication*, (2013).
- [71] Venant A. and Richou-Bac L. Contamination des produits laitiers français par les résidus de composés organo-chlorés. *Le Lait*, 61 (1981) 619-633.
- [72] International Agency for Research on Cancer. An Updating of IARC Monographs, 1-42 (1987) Suppl 7. Lyon, France: World Health Organization.
- [73] Davis J. R., Brownson R. C., Garcia R., Bentz J. B., Turner A. Family pesticide use and childhood brain cancer. *Archives of Environmental and Contamination Toxicology*, 24 (1993) 87-92.
- [74] Friedman G. D. Lindane and Cancer in Humans: A False Alarm? *Pharmacoepidemiology and Drug Safety*, 6 (1997) 129-134.
- [75] Blair A., Cantor K. P., Zahm S. H. Non-Hodgkin's Lymphoma and Agricultural Use of the Insecticide Lindane. *American Journal of Industrial Medicine*, 33 (1998) 82-87.
- [76] Steinmetz R., Young P. C., Grant A. C., Gize E. A., Madhukar B. V., Jonathan N B., Bigsby R. M. Novel Estrogenic Action of the Pesticide Residue β -Hexachlorocyclohexane in Human Breast Cancer Cells. *Cancer Research*, 56 (1996) 5403-5409.
- [77] Balloy G., Hérault S., Israël R., Robin A., Saout C., Tracol R. Les pesticides dans l'eau potable. Rapport 2001-2003.
- [78] Labreuche J., Le Souder C., Castillon P., Ouvry J. F., Real B., Germon J. C., de Tourdonnet S. Evaluation des impacts environnementaux des Techniques Culturelles Sans Labour en France. *ADEME-ARVALIS*, (2007) p 400.
- [79] Tandia A. A., Diop E. S., Gaye C. B. Nitrate groundwater pollution in suburban areas: example of groundwater from Yembeul, Senegal. *Journal of African Earth Sciences*, 29 (1999) 809-822.
- [80] Khodja A. A. and Sehili T. Utilisation de l'Énergie Solaire dans le Traitement des Eaux : Dégradation Photocatalytique de Micropolluants Organiques en Solution Aqueuse. *Rev. Energ. Ren.*, 1 (1998) 1-8.

-
- [81] Mansour M., Scheunert I. and Korte F. Fate of Persistent Organic Compounds in Soil and Water. Migration and fate of pollutants in soils and subsoils, 32 (1993) 111-139.
- [82] Azri M. and Zerouali D. Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène. Revue des Energies Renouvelables, 16 (2013) 11 – 22.
- [83] Boumediene M., Achour D. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. Desalination, 168 (2004) 187–194.
- [84] Groupe scientifique sur l'eau, Nitrates/Nitrites, Dans Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine. Institut national de santé publique du Québec, (2003) p 12.
- [85] EC, 2000. Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. European Community, Brussels. http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html.
- [86] WHO. Guidelines for the Study of Dietary Intake of Chemical Contaminants. World Health Organisation, Geneva, (1985).
- [87] Billen G., Garnier J. Programme PIREN-Seine. Numéro ISBN: 978-2-918251-05-7, (2009).

CONCLUSION GENERALE

Un des principaux objectifs de notre travail était de développer une méthode de fluorescence photoinduite par irradiation UV (méthode PIF classique) et par irradiation laser (méthode DL-PIF) pour la détermination des pesticides diflubenzuron (DFB) et fénuron (FEN) dans des solvants organiques et en milieu aqueux. L'analyse de nos résultats montre qu'il s'agit de méthodes simples, sensibles et assez peu coûteuses. En effet, les performances analytiques sont très satisfaisantes aussi bien avec la méthode PIF classique qu'avec la méthode DL-PIF. Pour la méthode PIF classique, les limites de détection et de quantification sont respectivement comprises entre 1 et 28 ng mL⁻¹ et entre 4 et 95 ng mL⁻¹ pour le FEN et entre 9 et 24 ng mL⁻¹ et entre 30 et 80 ng mL⁻¹ pour le DFB. Les courbes d'étalonnages sont linéaires sur une large gamme de concentrations (plus d'un ordre de grandeur), les coefficients de corrélation sont proches de l'unité et les déviations standard relatives sont assez faibles, ce qui témoigne de la précision et de la reproductibilité de nos mesures. L'application de la méthode PIF classique à la détermination de résidus de DFB et de FEN dans des échantillons d'eaux naturelles prélevés au Sénégal a confirmé l'efficacité de la méthode. En effet, les taux de récupération trouvés à partir des méthodes directe après extraction et d'addition standard sont très satisfaisants et sont compris entre 80 et 105% selon le pesticide, ce qui montre l'intérêt de la méthode PIF classique pour l'analyse quantitative des pesticides de la famille des BPU dans les échantillons d'eaux naturelles. Nous avons d'autre part utilisé la spectrophotométrie UV comme méthode de référence de la méthode PIF pour la détermination du DFB et du FEN en milieu aqueux et dans différents solvants organiques. Les limites de détection et de quantification obtenues (respectivement entre 27 et 52 ng mL⁻¹ et entre 89 et 120 ng mL⁻¹ selon le pesticide) sont plus élevées que celles avec la méthode PIF classique et les taux de récupération (entre 75 et 107%) sont comparables dans les deux méthodes. Ainsi, ces résultats nous permettent de valider notre méthode PIF classique avec la spectrophotométrie UV.

L'application de la méthode DL-PIF à l'analyse du DFB et du FEN a considérablement amélioré la sélectivité et certaines performances analytiques de la méthode PIF. Les limites de détection (1.5 ng mL⁻¹ pour le FEN dans l'eau et 4.8 ng mL⁻¹ pour le DFB dans le mélange eau-méthanol, 50/50, v/v), sont comparables à celles obtenues avec la méthode PIF classique. Les déviations standard relatives sont faibles (2,2% pour FEN et 3,6% pour DFB) et les valeurs des taux de récupération, comprises entre 95 et 103%, sont conformes à celles fixées par les normes internationales de validation des méthodes analytiques. L'intérêt de la méthode DL-PIF est, qu'en plus de sa sélectivité, elle permet d'obtenir des temps d'analyse relativement courts grâce à la forte énergie du laser qui conduit

à irradier et à exciter simultanément les photoproduits formés, ce qui réduit aussi les risques de contamination des solutions.

Il convient de souligner le grand intérêt des méthodes PIF classique et DL-PIF sur le plan analytique, car elles sont plus rapides et souvent plus sensibles que certaines méthodes chromatographiques par exemple, qui sont souvent longues à mettre en œuvre et nécessitent des appareillages coûteux. Nous avons aussi tenté d'identifier par GC/SM, les photoproduits formés au cours de la photodégradation du DFB et du FEN par irradiation UV et nous avons identifié les espèces responsables des émissions de fluorescence observées.

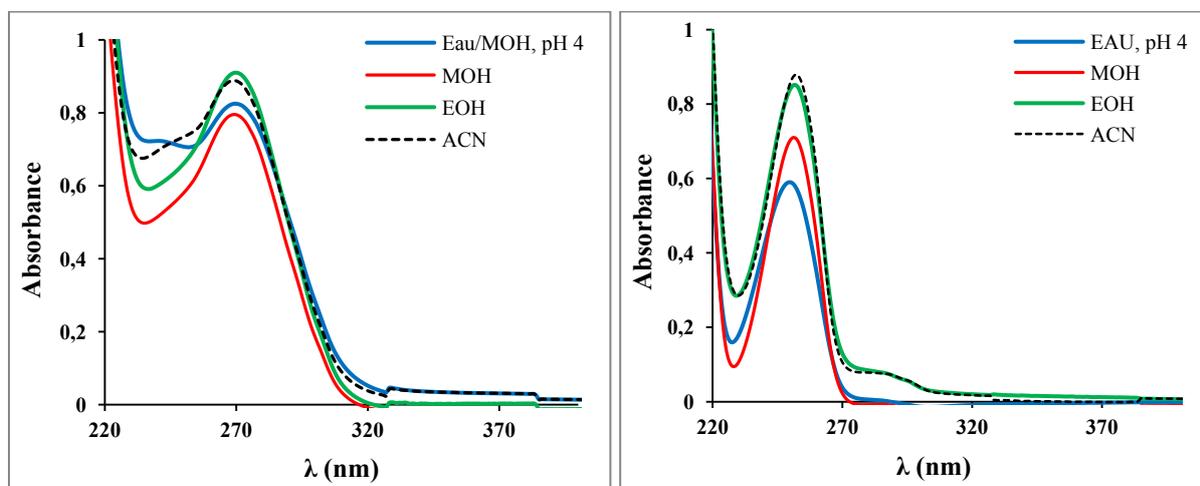
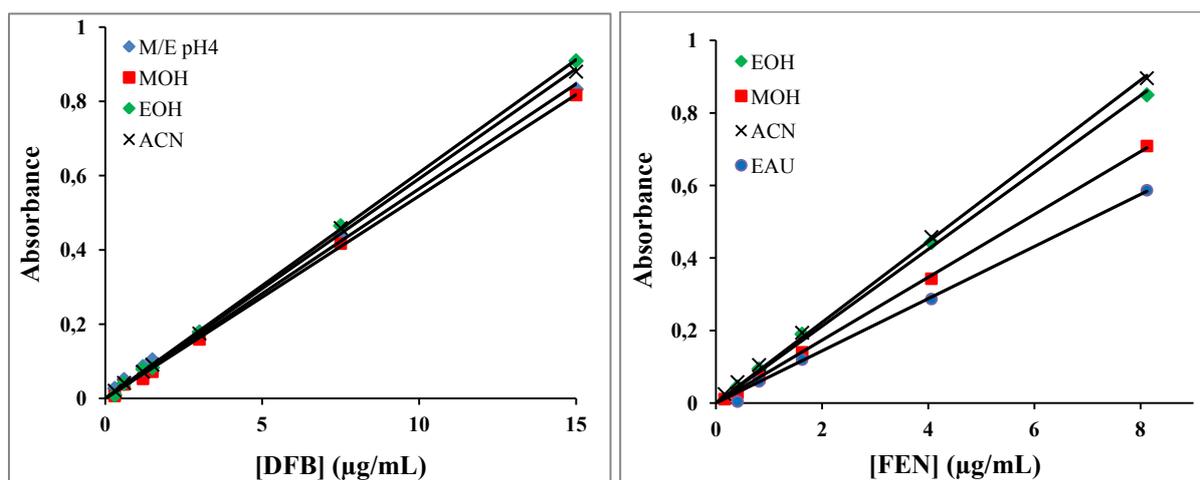
Un autre objectif important de notre travail portait, d'une part, sur l'étude de la dégradation de pesticides phénylurées, le fluométuron (FLM) et le monolinuron (MLN), en solutions aqueuses à l'aide des procédés d'oxydation avancée "électro-Fenton" et "oxydation anodique" et, d'autre part, sur l'application de ces procédés à la décontamination d'eaux naturelles. Nous avons pu montrer l'efficacité de la méthode électro-Fenton pour le traitement du FLM et du MLN ainsi que de leur mélange avec d'autres pesticides, en étudiant les paramètres qui influent sur leur dégradation et leur minéralisation. Ainsi, les temps d'électrolyse nécessaires pour leur dégradation sont relativement courts, à peine 10 min pour les deux herbicides. L'influence de l'intensité du courant et de la concentration des ions Fe^{2+} a été évaluée en utilisant des électrodes de platine et de bore dopé au diamant (BDD). En effet, des intensités de courant optimales, comprises entre 200 et 300 mA et des concentrations en ions Fe^{2+} entre 0.1 et 0.2 mM sont obtenues pour les deux électrodes testées. Le suivi des cinétiques de dégradation des deux pesticides donne des courbes qui obéissent à une cinétique du pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesse absolue des réactions d'hydroxylation du FLM et MLN élevées, de $4,44 \cdot 10^9$ et $3,10 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement. Ces résultats cinétiques démontrent la puissance oxydative des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) vis-à-vis de ces deux pesticides. L'étude de la minéralisation montre qu'elle suit également la même loi cinétique que la dégradation et conduit au bout de 8 h d'électrolyse à des taux d'abattement du carbone organique total (COT) supérieurs à 98% sur anode BDD pour une intensité optimale de 500 mA et environ 80% sur anode Pt jusqu'à 1500 mA, pour les deux herbicides. L'anode BDD s'est avérée beaucoup plus efficace lors de la minéralisation du FLM et du MLN, ce qui se traduit également par l'élimination quasi- complète des ions nitrates et nitrites. Nous avons d'autre part suivi qualitativement et quantitativement au cours de la minéralisation la formation des acides carboxyliques comme les acides oxalique, tartrique, oxamique, acétique, formique, malonique, maléique et fumarique par CLHP et les ions formés (F^- , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^-) par chromatographie ionique.

De même, l'évolution par CHLP des produits intermédiaires issus de la dégradation du FLM et du MLN a été suivie au cours de l'électrolyse. A partir des données bibliographiques, nous avons indiqué les voies de dégradation du FLM et du MLN, identifié par CG/SM les produits intermédiaires formés et proposé des schémas simples de minéralisation quasi-complète des deux pesticides. Dans le cas du traitement du mélange de pesticides phénylurées (fluométuron, monolinuron, linuron, fénuron et diuron), la méthode électro-Fenton s'est révélée très efficace dans l'étude de la minéralisation de ce mélange en utilisant le BDD comme anode avec des taux d'abatement du COT supérieures à 95%. Enfin l'application de la méthode à la décontamination d'échantillons d'eaux naturelles a permis la réduction du COT dans ces milieux de plus de 92% au bout de 8 h d'électrolyse et l'élimination des ions nitrates et nitrites. Il est également intéressant de mentionner qu'une faible énergie (inférieure à $19 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$) est consommée lors du traitement électro-Fenton

En perspective, nous nous proposons d'utiliser les milieux organisés (micelles et cyclodextrines) qui ont la propriété d'exalter les signaux de fluorescence de composés organiques et, par conséquent, devraient permettre d'améliorer la sensibilité de la méthode PIF. D'autre part, la combinaison de la méthode PIF à un système d'injection en flux devrait aussi augmenter la rapidité de l'analyse. Ces performances conduiraient à une méthode plus efficace et plus rapide pour déterminer des traces de BPU dans les échantillons d'eaux naturelles. Dans le cas où des espèces interférentes seraient présentes dans ces échantillons, une extraction en phase solide (SPE) serait nécessaire. Par ailleurs, pour procéder à la décontamination des eaux polluées, nous comptons faire appel à des couplages du procédé électro-Fenton avec la photochimie (photo-électro-Fenton) et le traitement biologique (bio-électro-Fenton) en vue d'améliorer les rendements du traitement électro-Fenton et de diminuer les temps d'électrolyse.

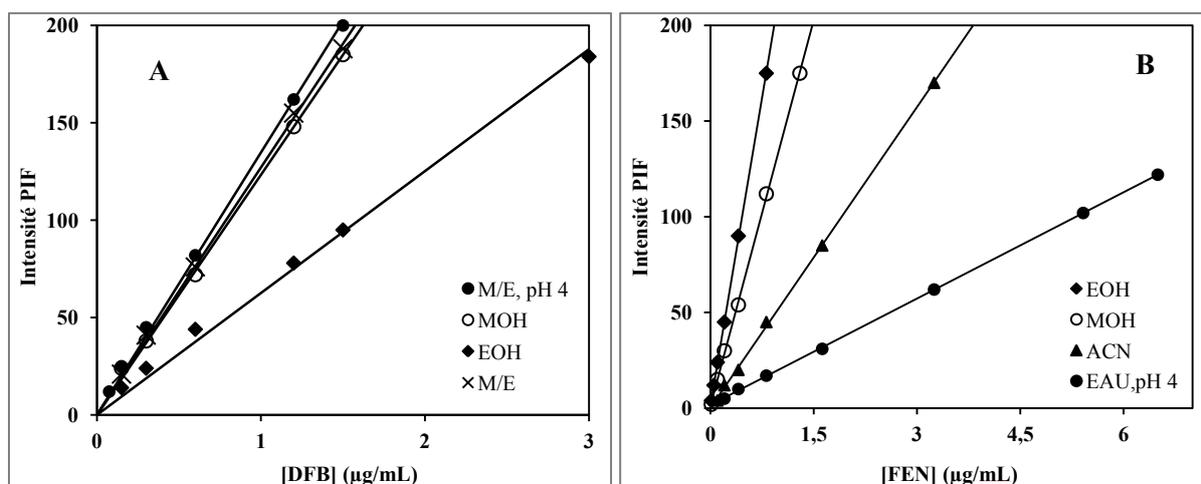
ANNEXES

ANNEXE CHAPITRE III

Annexe III-1. Spectre d'absorption d'une solution 5.10^{-5} M de DFB (A) et FEN (B).**Annexe III-2.** Courbes d'étalonnage du DFB et FEN en absorption UV-visible.

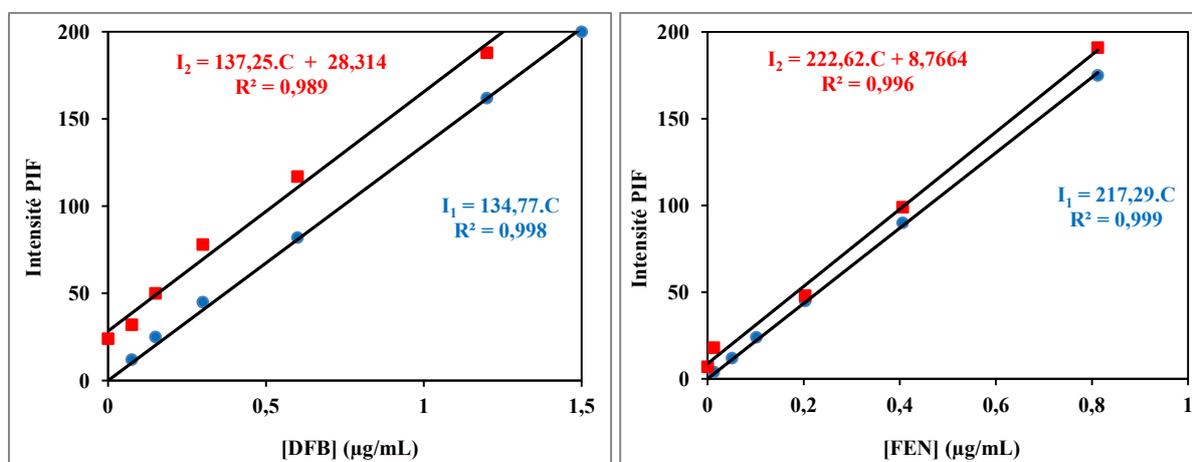
Paramètres des courbes d'étalonnage en absorption UV-visible dans les divers solvants.

Diflubenzuron				
Solvant	Méthanol/Eau (50/50, v/v à pH 4)	Méthanol	Ethanol	Acétonitrile
Equation	$Y = 0,0565.X$	$Y = 0,0545.X$	$Y = 0,0608.X$	$Y = 0,0592.X$
R^2	0,997	0,999	0,999	0,999
Fénuron				
Solvant	Ethanol	Méthanol	Acétonitrile	Solution aqueuse, pH 4
Equation	$Y = 0,106.X$	$Y = 0,0867.X$	$Y = 0,1113.X$	$Y = 0,0719.X$
R^2	0,998	0,999	0,999	0,997

Annexe III-3. Courbes d'étalonnage du DFB (A) et FEN (B) en PIF-classique.

Paramètres des courbes d'étalonnage en PIF classique dans les divers solvants.

Diflubenzuron				
Solvant	Méthanol/Eau (50/50, v/v à pH 4)	Méthanol/Eau	Méthanol	Ethanol
Equation	$Y = 134,77.X$	$Y = 127,1.X$	$Y = 123,32.X$	$Y = 62,587.X$
R^2	0,998	0,999	0,998	0,994
Fénuron				
Solvant	Ethanol	Méthanol	Acétonitrile	Solution aqueuse, pH 4
Equation	$Y = 217,29.X$	$Y = 135,7.X$	$Y = 52,459.X$	$Y = 18,88.X$
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999

Annexe III-4. Exemples de courbes d'addition standard du DFB et FEN dans l'échantillon d'eau du fleuve.

Annexe III-5a. Taux de récupération du DFB par la méthode de l'absorption UV-Visible dans les échantillons d'eaux naturelles.

Type d'échantillon ^a	C _a ^b (ng/mL)	Procédure d'addition standard				Procédure d'extraction directe				
		C _t ^c (ng/mL)	R ^d (%)	Rm ^e (%)	DSR ^f (%)	C _a ^b (ng/mL)	C _t ^c (ng/mL)	R ^d (%)	Rm ^e (%)	DSR ^f (%)
Eau de robinet	0	647,8	-----			150	141,6	94,3		
	300	948,3	100,0							
	3000	3653,0	100,1	100,1	0,1	300	248	82,6	88,5	6,6
	7500	8161,0	100,2							
	15000	15674,3	100,2			600	531	88,5		
Eau de fleuve	0	634,4	-----			150	129,2	86,1		
	300	941,8	100,7							
	3000	3699,1	101,7	101,6	0,6	300	318,6	106,2	96,5	10,4
	7500	8294,7	102,0							
	15000	15954,0	102,0			600	584	97,3		
Eau de drainage des rizières	0	531,0	-----			150	134,5	89,6		
	300	841,0	101,2							
	3000	3632,0	102,8	102,6	0,9	300	301	100,3	98,6	8,4
	7500	8283,2	103,1							
	15000	16035,4	103,2			600	637	106		
Eau de puits	0	647,8	-----			150	115	76,7		
	300	952,6	100,5							
	3000	3695,6	101,3	101,2	0,5	300	265,5	88,5	82,6	7,1
	7500	8267,2	101,5							
	15000	15886,7	101,5			600	495,5	82,6		
Eau de mare	0	734,5	-----			150	127,4	85,0		
	300	1043,0	100,8							
	3000	3819,5	102,3	104,4	5,0	300	265	88,8	90,4	7,0
	7500	8447,0	102,6							
	15000	17628,3	112,0			600	584	97,3		
Eau de mer	0	865,5	-----			150	108	72,0		
	300	1171,3	100,5							
	3000	3924,0	101,5	101,4	0,6	300	247,8	82,6	75,1	8,6
	7500	8511,5	101,7							
	15000	16257,5	101,8			600	424,8	70,8		
Eau de pluies ruisselantes	0	715,0	-----			150	138	92,0		
	300	1010,8	99,6							
	3000	3672,6	98,8	98,9	0,5	300	318,6	106,2	96,5	8,6
	7500	8108,8	98,7							
	15000	15502,6	98,6			600	548,6	91,4		

^a Mesure des signaux PIF du DFB dans le mélange eau/méthanol 30/70, v/v pH 4 ($t_{ir}^{opt} = 30$ min);

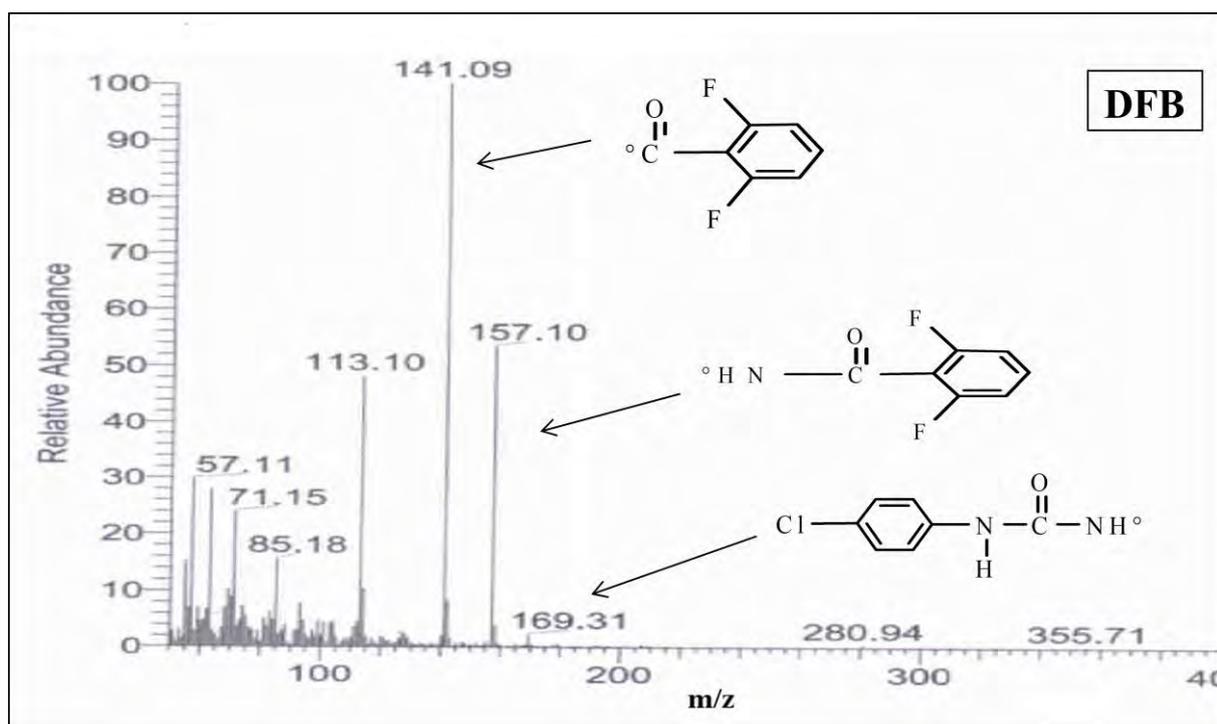
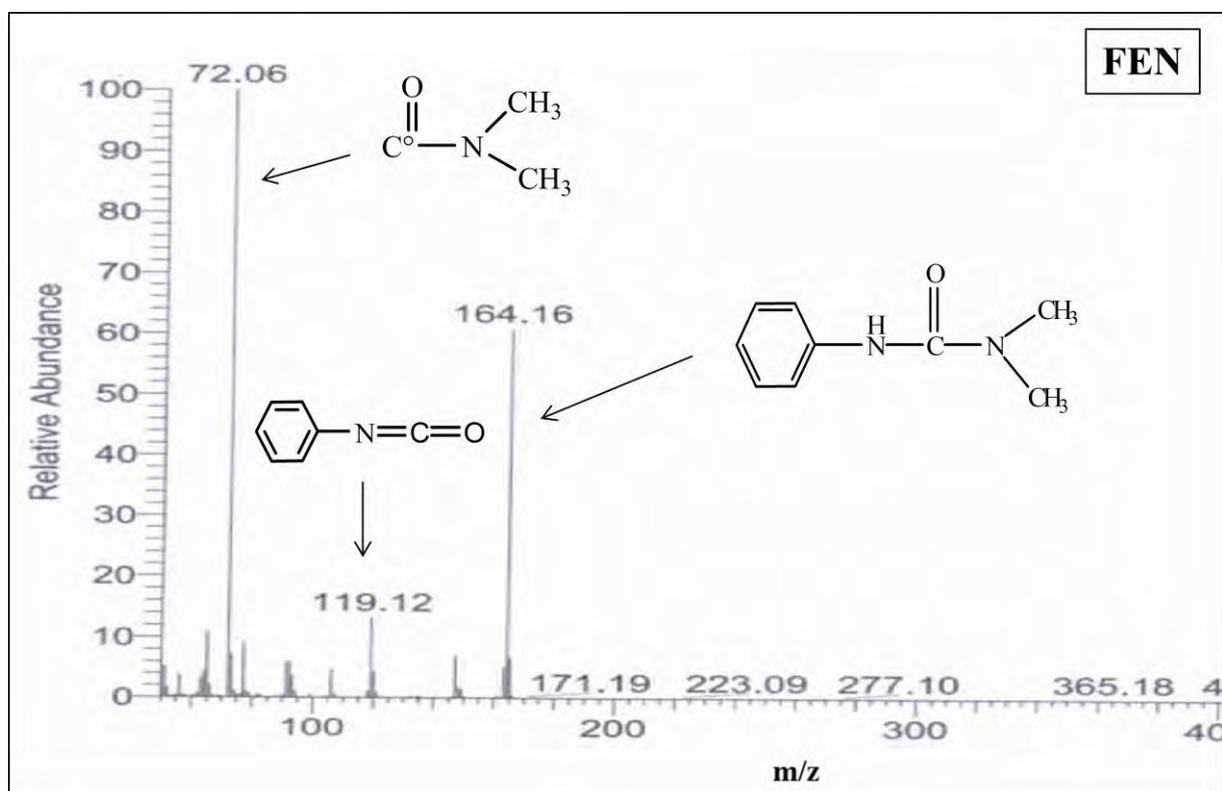
^b Concentration ajoutée (ng mL⁻¹); ^c Concentration trouvée (ng mL⁻¹); ^d Taux de récupération mesuré à 3 reprises pour chaque concentration; ^e Taux de récupération moyen; ^f déviation standard relative.

Annexe III-5b. Taux de récupération du FEN par la méthode de l'absorption UV-Visible dans les échantillons d'eaux naturelles.

Type d'échantillon ^a	C _a ^b (ng/mL)	Procédure d'addition standard				Procédure d'extraction directe				
		C _t ^c (ng/mL)	R ^d (%)	Rm ^e (%)	DSR ^f (%)	C _a ^b (ng/mL)	C _t ^c (ng/mL)	R ^d (%)	Rm ^e (%)	DSR ^f (%)
Eau de robinet	0	394,3	-----			200	198,1	99,0		
	406	810,7	101,3							
	1624	2059,7	102,0	102,0	0,5	400	377,4	94,4	96,5	2,4
	4060	4557,7	102,3							
	8120	8721,2	102,4			600	575,5	96,0		
Eau de fleuve	0	342,5	-----			200	217,0	108,5		
	406	745,8	99,5							
	1624	1955,7	99,5	99,5	0,06	400	405,7	101,4	104,6	3,4
	4060	4375,6	99,4							
	8120	8408,8	99,4			600	622,6	103,8		
Eau de drainage des rizières	0	431,1	-----			200	207,5	103,7		
	406	854,0	102,3							
	1624	2122,5	103,3	103,3	0,9	400	452,8	113,2	107,4	4,7
	4060	4659,7	103,7							
	8120	8888,2	104,0			600	632,0	105,3		
Eau de puits	0	327,4	-----			200	179,2	89,6		
	406	742,2	101,2							
	1624	1986,6	101,8	101,8	0,4	400	386,8	96,7	91,9	4,5
	4060	4475,5	102,0							
	8120	8623,5	102,0			600	537,8	89,6		
Eau de mare	0	424,5	-----			200	198,1	99,0		
	406	851,2	102,5							
	1624	2131,3	104,0	104,0	1,0	400	377,4	94,4	93,3	6,7
	4060	4691,4	104,6							
	8120	8958,2	104,8			600	518,8	86,5		
Eau de mer	0	337,7	-----			200	216,9	108,5		
	406	745,3	100,2							
	1624	1967,8	100,3	100,3	0,08	400	434,0	108,5	107,0	2,5
	4060	4413,0	100,3							
	8120	8488,4	100,4			600	622,6	103,8		
Eau de pluies ruisselantes	0	335,0	-----			200	198,1	99,0		
	406	735,2	99,2							
	1624	1936,0	98,8	98,8	0,3	400	443,4	110,8	103	6,6
	4060	4337,5	98,7							
	8120	8340,0	98,6			600	594,3	99,0		

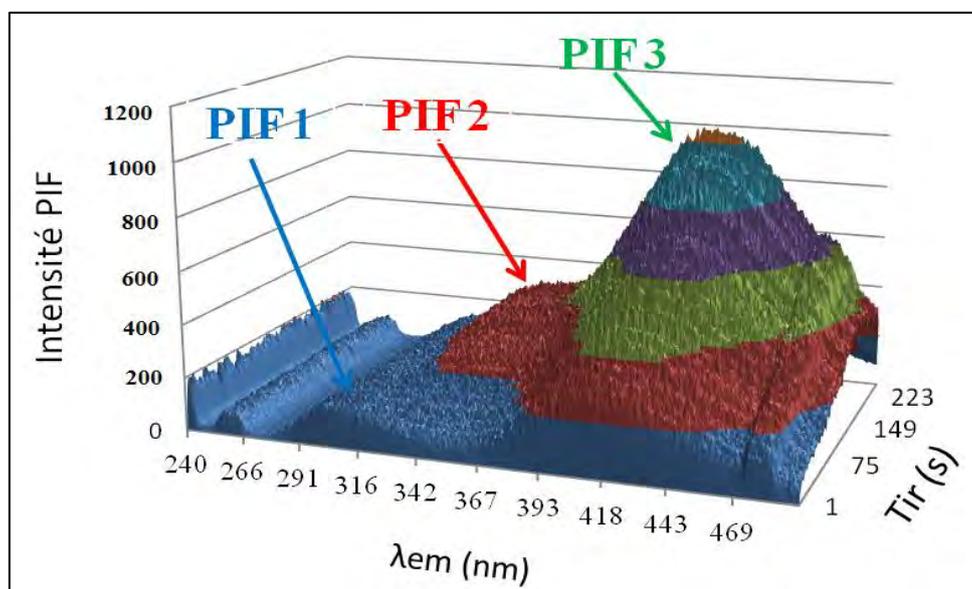
^a Mesure des signaux PIF du FEN dans l'éthanol ($t_{irr}^{opt} = 10$ min); ^b Concentration ajoutée (ng /mL⁻¹);

^c Concentration trouvée (ng mL⁻¹); ^d Taux de récupération mesuré à 3 reprises pour chaque concentration; ^e Taux de récupération moyen; ^f déviation standard relative.

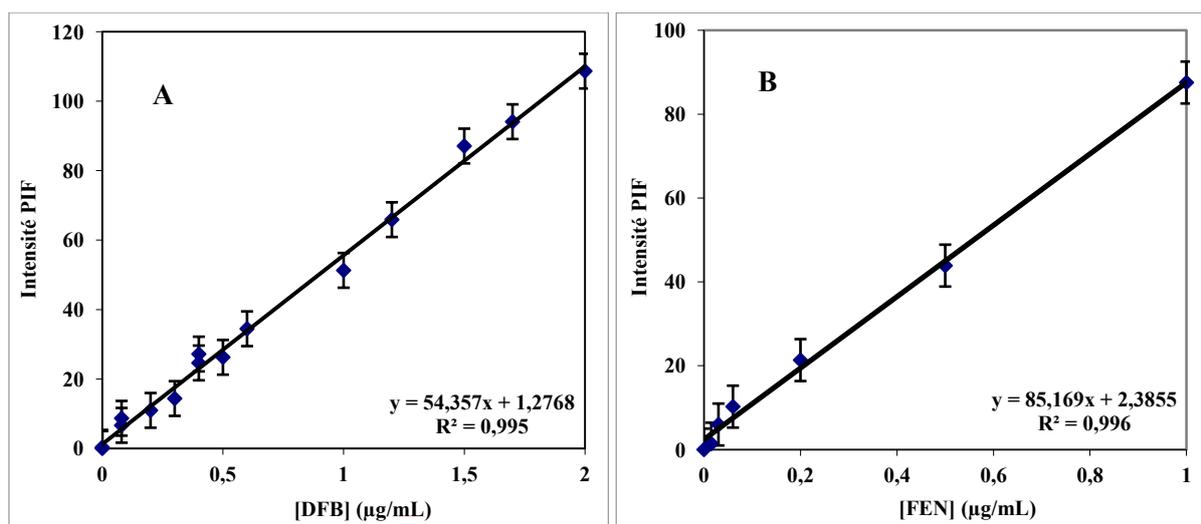
Annexe III-6. Spectres de masse des pics de base du DFB 10^{-5} M avant irradiation UV.**Annexe III-7.** Spectres de masse des pics de base du FEN 10^{-5} M avant irradiation UV.

ANNEXE CHAPITRE IV

Annexe IV-1. Evolution de la fluorescence en 3D résolus à temps des photoproduits (PIF 1, $\lambda_{em} = 308$; PIF 2, $\lambda_{em} = 342$; PIF 3, $\lambda_{em} = 420$ nm) du fénuron en milieu aqueux lors de l'irradiation laser.

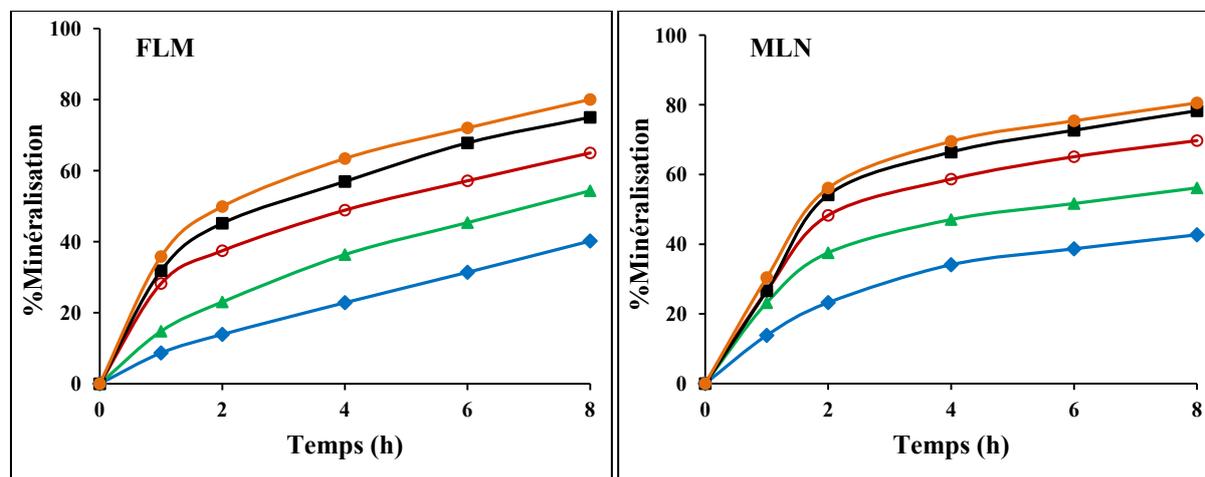


Annexe IV-2. Courbes d'étalonnage du DFB (A) dans le mélange Eau-MOH (50/50, v/v) et du FEN (B) dans l'eau obtenues par méthode DL-PIF.

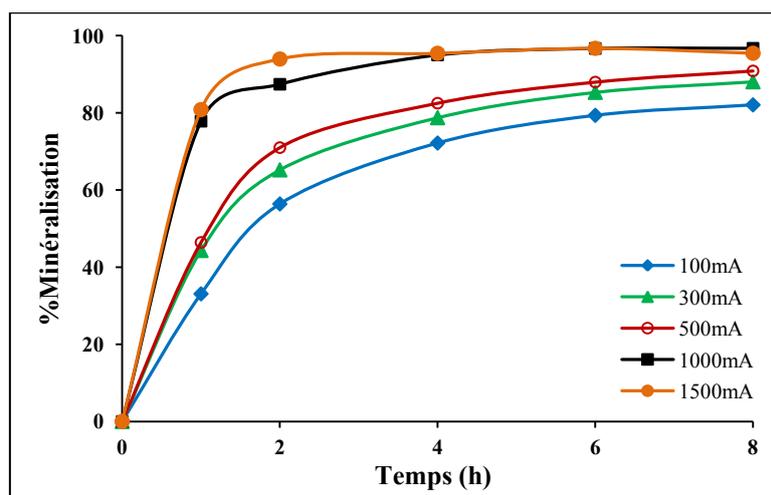


ANNEXE CHAPITRE V

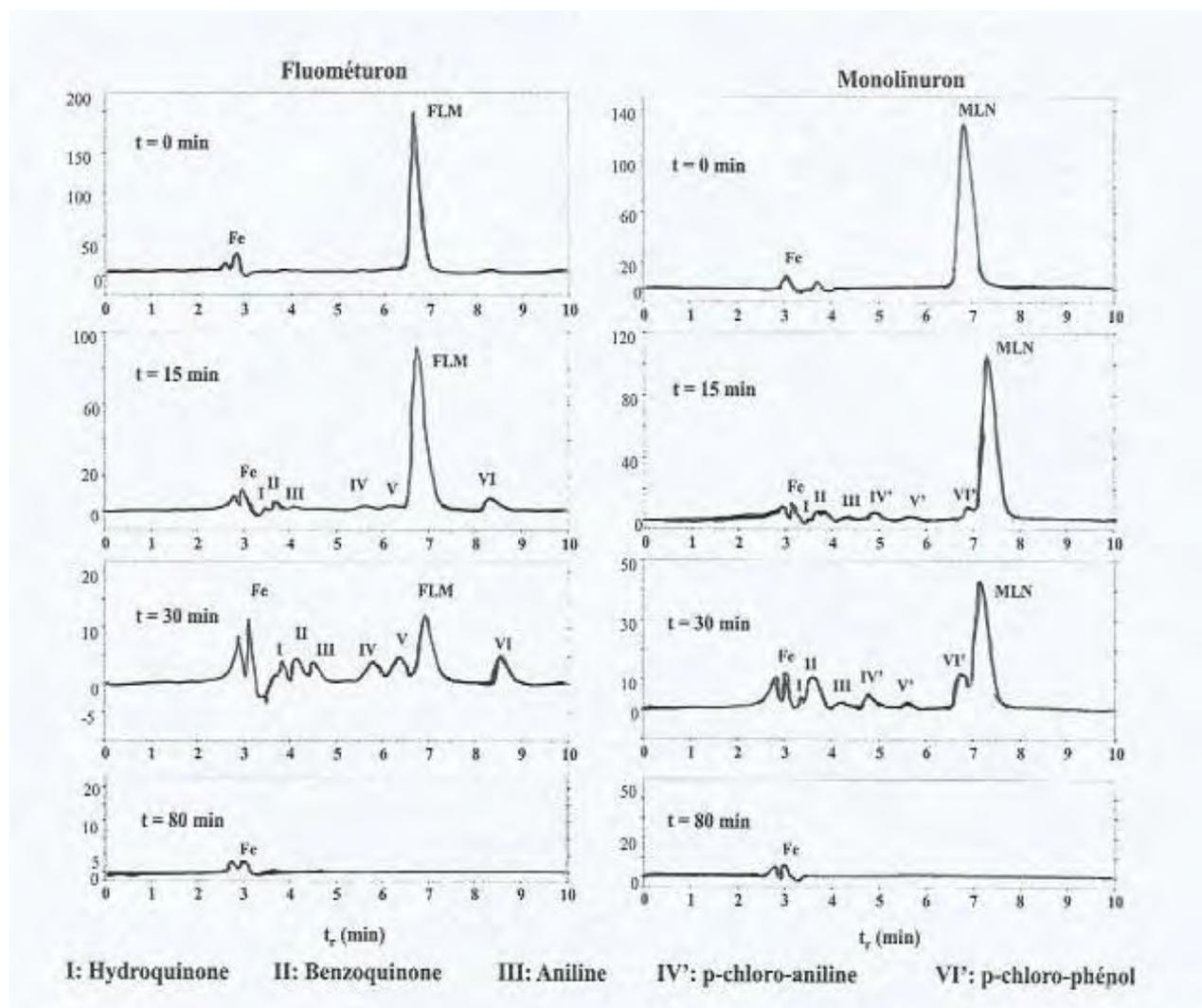
Annexe V-1: Evolution du COT en fonction de l'intensité du courant appliqué lors du traitement par électro-Fenton avec l'anode platine. $[FLM]_0 = 0,1 \text{ mM}$ et $[Fe^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$; $[MLN]_0 = 0,1 \text{ mM}$ et $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$. $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$; $pH = 3$; $V = 230 \text{ mL}$. $I \text{ (mA)}$: (◆) 100; (▲) 300; (○) 500; (■) 1000; (●) 1500.

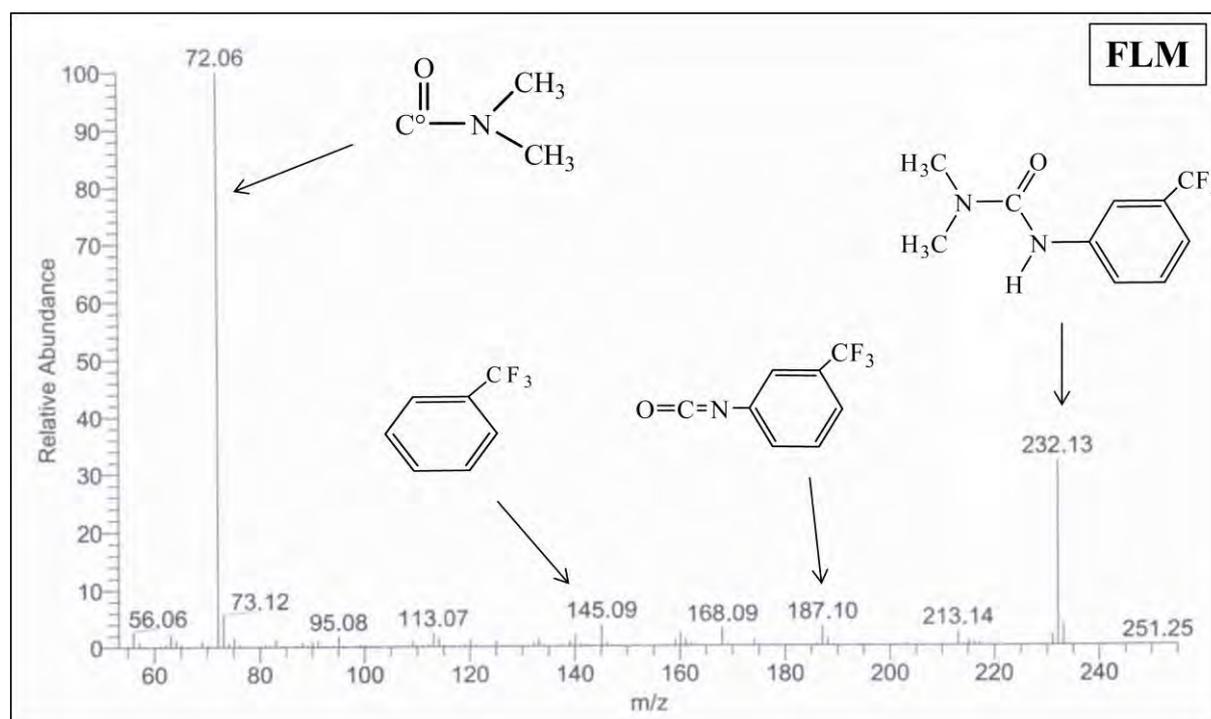
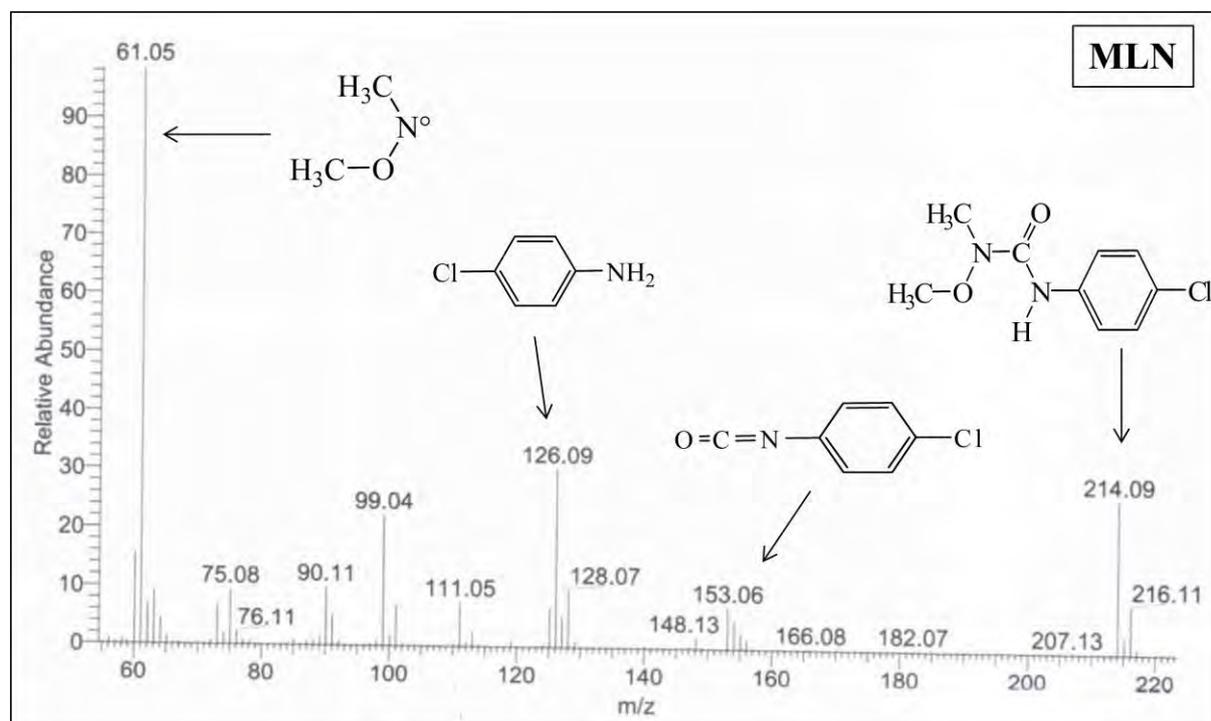


Annexe V-2: Effet de l'intensité du courant sur l'évolution des taux de minéralisation du FLM lors de l'oxydation anodique sur anode BDD. $Na_2SO_4 \text{ } 50 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$. $I \text{ (mA)}$: (◆) 100, (▲) 300, (○) 500, (■) 1000, (●) 1500.



Annexe V-3: Evolution des chromatogrammes du FLM (0.1 mM) et du MLN (0.1 mM) ainsi que des sous produits de dégradation formés au cours du procédé électro-Fenton avec une anode de Pt: $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $V = 230 \text{ mL}$; $I = 50 \text{ mA}$.



Annexe V-4: Spectre masse de la solution standard de FLM 0,1 mM pris avant l'électrolyse.**Annexe V-5:** Spectre masse de la solution standard de MLN 0,1 mM pris avant l'électrolyse.

Résumé

Dans la première partie de ce travail, la méthode de fluorescence photoinduite (méthode PIF) a été développée pour la détermination de deux pesticides appartenant aux familles des benzoylurées et phénylurées, le diflufenbuturon (DFB) et le fénuron (FEN), naturellement non fluorescents. Ils ont été transformés en photoproduit(s) fortement fluorescent(s) soit par irradiation UV (méthode PIF classique), soit par excitation avec un laser modulable (méthode DL-PIF) dans différents milieux: méthanol, éthanol, acétonitrile, milieu aqueux pH 4, mélange eau-méthanol 30:70 v/v (pH4), et mélange eau-méthanol 50:50 v/v. Les deux méthodes ont été optimisées, conduisant à des performances analytiques très satisfaisantes. L'analyse des résultats montre qu'il s'agit de méthodes simples, sensibles et peu coûteuses. Des limites de détection très basses ont été obtenues pour les deux méthodes (entre 1 et 28 ng mL⁻¹ pour le FEN et entre 9 et 24 ng mL⁻¹ pour le DFB avec la méthode PIF classique et entre 1,5 et 5 ng mL⁻¹ pour le FEN et entre 4,8 et 16 ng mL⁻¹ pour le DFB avec la méthode DL-PIF, selon le milieu utilisé), et les déviations standards relatives très faibles (entre 1,7 et 5,6%) indiquent une bonne précision des mesures. La méthode PIF classique a été validée à l'aide de la méthode spectrophotométrique d'absorption UV. L'application de la méthode DL-PIF à l'analyse du DFB et du FEN a considérablement amélioré la sélectivité de la méthode PIF classique, augmenté la sensibilité et réduit la durée de l'analyse. Des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal ont été analysés au moyen de ces deux méthodes et des pourcentages de récupération moyens proches de 100% sont obtenus. Des études d'interférences avec d'autres pesticides ou ions inorganiques probablement présents dans ces eaux ont également été effectuées avec succès.

Dans la deuxième partie de ce travail, la dégradation de deux autres pesticides phénylurées, à savoir le fluométuron (FLM) et le monolinuron (MLN) a été étudiée dans des solutions aqueuses à l'aide des procédés d'oxydation avancée (AOP) de type méthodes électro-Fenton et oxydation anodique. Le procédé électro-Fenton consiste à produire *in situ*, en solution aqueuse, *via* le réactif de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺), des radicaux hydroxyles (•OH) qui sont très oxydants et capables d'oxyder les composés organiques jusqu'à leur minéralisation quasi-totale. Il a été appliqué à la décontamination d'eaux naturelles, et l'influence de divers paramètres physico-chimiques (intensité du courant appliqué, concentration des ions Fe²⁺, nature de l'anode) sur l'efficacité du procédé a été étudiée. Le suivi des cinétiques de dégradation des deux pesticides par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) donne des courbes qui obéissent à une cinétique du pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesse absolues d'hydroxylation très élevées, de l'ordre de 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹ pour les deux pesticides. L'étude de la minéralisation donne des taux de minéralisation, obtenus à partir de l'évolution du carbone organique total (COT), qui sont supérieurs à 98% au bout de 8 h d'électrolyse. L'anode de diamant dopé au bore (anode BDD) s'est avérée beaucoup plus efficace lors de la minéralisation du FLM et du MLN, ce qui se traduit également par l'élimination quasi complète des ions nitrates et nitrites. Plusieurs produits intermédiaires issus de la dégradation du FLM et du MLN au cours de l'électrolyse ont été suivis et identifiés par CL et/ou CG-SM. De même, les acides carboxyliques et ions inorganiques formés au cours de la minéralisation ont été suivis respectivement par CLHP et par chromatographie ionique, et des mécanismes de minéralisation ont été proposés. Le procédé électro-Fenton s'est aussi avéré efficace pour le traitement d'un mélange de cinq phénylurées (fluométuron, monolinuron, linuron, diuron et fénuron) ainsi que d'échantillons d'eaux naturelles avec l'anode BDD. Les taux de réduction du COT sont supérieurs à 92% dans tous les cas au bout de 8 h d'électrolyse, avec une consommation d'énergie relativement faible, inférieure à 19 kWh (kg COT)⁻¹.

Mots clés: Pesticides, benzoylurées, phénylurées, fluorescence photo-induite (PIF), laser direct PIF, analyse d'eaux naturelles, procédés d'oxydation avancée (AOP), procédé électro-Fenton, dégradation, minéralisation.

Abstract

In the first part of this work, a photo-induced fluorescence (PIF) method was developed for the determination of two naturally non-fluorescent benzoylurea and phenylurea pesticides, namely diflufenuron (DFB) and Fenuron (FEN). They were converted into strongly fluorescent photoproduct(s), either by UV irradiation (classical PIF method), or by using a tunable laser (DL-PIF method) in several media (methanol, ethanol, acetonitrile, pH4 aqueous solution, pH4 water-methanol 30:70 v/v mixture and water-methanol 50:50 v/v mixture). Both methods were optimized, leading to very satisfactory analytical performances. The analysis of the results shows that these methods are simple, sensitive and non-expensive. Low limits of detection values were in the range 1-28 ng mL⁻¹ for FEN and 9-24 ng mL⁻¹ for DFB with the classical PIF method and of 1.5-5 ng mL⁻¹ for FEN and 4,8-16 ng mL⁻¹ with DL-PIF, according to the medium. Relative standard deviation weak values, comprised between 1.7% and 5.6%, indicate a good precision of the measurements. Our classical PIF method was validated by means of the UV absorption spectrophotometric method. The application of the DL-PIF method to the analysis of DFB and FEN improved selectivity and sensitivity, and reduced the time of analysis, relative to the classical PIF method. Natural water samples, fortified with DFB or FEN were analyzed by the classical PIF and DL-PIF methods. Satisfactory mean recovery percentages close to 100% were obtained. An interference study of foreign species, including pesticides and inorganic ions, likely to be present in natural waters was also successfully carried out.

The second part of this work concerned the degradation of two other phenylurea pesticides, namely fluometuron (FLM) and monolinuron (MLN), in aqueous solutions by advanced oxidation processes (AOP) of electro-Fenton and anodic oxidation methods. These AOPs were applied to the decontamination of waters containing FLM or MLN and the influence of some parameters such as applied current intensity, Fe²⁺ concentrations and the type of anode on the efficiency of AOPs was investigated. The kinetic study, performed by high performance liquid chromatography (HPLC) showed that the degradation reaction of both pesticides followed a pseudo-first order, with absolute rate constant values of hydroxylation of about 10⁹ M⁻¹s⁻¹ for both pesticides. The mineralization efficiency was evaluated by measuring the total organic carbon (TOC) amount, and TOC values were higher than 98% after 8 hours of electrolysis. The bore doped diamond anode (BDD anode) appeared to be much more efficient during the mineralization of FLM and MLN pesticide, which also resulted into the quasi-complete elimination of the nitrates and nitrites ions. Several intermediate products resulting from the degradation of FLM and MLN during electrolysis were followed and identified by HPLC and/or GC-MS. In the same way, the carboxylic acids and inorganic ions, formed during mineralization, were, respectively, followed by HPLC and by ionic chromatography, and mechanisms of mineralization were proposed. The efficiency of the electro-Fenton process was also demonstrated for the treatment of a mixture of five phenylurea, namely fluometuron, monolinuron, linuron, diuron and fenuron, as well as for natural water samples, with a BDD anode. The TOC abatement ratio values were greater than 92% in all cases for a 8-hour electrolysis, with a relatively weak energy consumption lower than 19 kWh (kg COT)⁻¹.

Keywords: Pesticides, benzoylureas, phenylureas, photoinduced fluorescence (PIF), direct laser PIF, analysis of natural water samples, advanced oxidation processes (AOP), electro-Fenton process, degradation, mineralization.

Nom et prénoms : DIAW PAPE ABDOULAYE

Titre de la thèse:

ANALYSE PAR LA METHODE DE FLUORESCENCE PHOTOINDUITE ET DEGRADATION DES PESTICIDES BENZOYL- ET PHENYLUREES PAR LE PROCEDE ELECTRO-FENTON D'OXYDATION AVANCEE- APPLICATION A DES ECHANTILLONS D'EAUX NATURELLES DU SENEGAL.

Résumé:

Dans la première partie de ce travail, la méthode de fluorescence photoinduite (méthode PIF) a été développée pour la détermination de deux pesticides appartenant aux familles des benzoylurées et phénylurées, le diflufenazuron (DFB) et le fénuron (FEN), naturellement non fluorescents. Ils ont été transformés en photoproduit(s) fortement fluorescent(s) soit par irradiation UV (méthode PIF classique), soit par excitation avec un laser modulable (méthode DL-PIF) dans différents milieux: méthanol, éthanol, acétonitrile, milieu aqueux pH 4, mélange eau-méthanol 30:70 v/v (pH4), et mélange eau-méthanol 50:50 v/v. Les deux méthodes ont été optimisées, conduisant à des performances analytiques très satisfaisantes. L'analyse des résultats montre qu'il s'agit de méthodes simples, sensibles et peu coûteuses. Des limites de détection très basses ont été obtenues pour les deux méthodes (entre 1 et 28 ng mL⁻¹ pour le FEN et entre 9 et 24 ng mL⁻¹ pour le DFB avec la méthode PIF classique et entre 1,5 et 5 ng mL⁻¹ pour le FEN et entre 4,8 et 16 ng mL⁻¹ pour le DFB avec la méthode DL-PIF, selon le milieu utilisé), et les déviations standards relatives très faibles (entre 1,7 et 5,6%) indiquent une bonne précision des mesures. La méthode PIF classique a été validée à l'aide de la méthode spectrophotométrique d'absorption UV. L'application de la méthode DL-PIF à l'analyse du DFB et du FEN a considérablement amélioré la sélectivité de la méthode PIF classique, augmenté la sensibilité et réduit la durée de l'analyse. Des échantillons d'eaux naturelles prélevés dans la vallée du fleuve Sénégal ont été analysés au moyen de ces deux méthodes et des pourcentages de récupération moyens proches de 100% sont obtenus. Des études d'interférences avec d'autres pesticides ou ions inorganiques probablement présents dans ces eaux ont également été effectuées avec succès.

Dans la deuxième partie de ce travail, la dégradation de deux autres pesticides phénylurées, à savoir le fluométuron (FLM) et le monolinuron (MLN) a été étudiée dans des solutions aqueuses à l'aide des procédés d'oxydation avancée (AOP) de type méthodes électro-Fenton et oxydation anodique. Le procédé électro-Fenton consiste à produire *in situ*, en solution aqueuse, *via* le réactif de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺), des radicaux hydroxyles (*OH) qui sont très oxydants et capables d'oxyder les composés organiques jusqu'à leur minéralisation quasi-totale. Il a été appliqué à la décontamination d'eaux naturelles, et l'influence de divers paramètres physico-chimiques (intensité du courant appliqué, concentration des ions Fe²⁺, nature de l'anode) sur l'efficacité du procédé a été étudiée. Le suivi des cinétiques de dégradation des deux pesticides par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) donne des courbes qui obéissent à une cinétique du pseudo-premier ordre, avec des constantes de vitesse absolues d'hydroxylation très élevées, de l'ordre de 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹ pour les deux pesticides. L'étude de la minéralisation donne des taux de minéralisation, obtenus à partir de l'évolution du carbone organique total (COT), qui sont supérieurs à 98% au bout de 8 h d'électrolyse. L'anode de diamant dopé au bore (anode BDD) s'est avérée beaucoup plus efficace lors de la minéralisation du FLM et du MLN, ce qui se traduit également par l'élimination quasi complète des ions nitrates et nitrites. Plusieurs produits intermédiaires issus de la dégradation du FLM et du MLN au cours de l'électrolyse ont été suivis et identifiés par CL et/ou GC-SM. De même, les acides carboxyliques et ions inorganiques formés au cours de la minéralisation ont été suivis respectivement par CLHP et par chromatographie ionique, et des mécanismes de minéralisation ont été proposés. Le procédé électro-Fenton s'est aussi avéré efficace pour le traitement d'un mélange de cinq phénylurées (fluométuron, monolinuron, linuron, diuron et fénuron) ainsi que d'échantillons d'eaux naturelles avec l'anode BDD. Les taux de réduction du COT sont supérieurs à 92% dans tous les cas au bout de 8 h d'électrolyse, avec une consommation d'énergie relativement faible, inférieure à 19 kWh (kg COT)⁻¹.

Mots clés: Pesticides, benzoylurées, phénylurées, fluorescence photoinduite (PIF), laser direct PIF, analyse d'eaux naturelles, procédés d'oxydation avancée (AOP), procédé électro-Fenton, dégradation, minéralisation.

Name and first name: DIAW PAPE ABDOULAYE

Thesis title:

ANALYSIS OF BENZOYL- AND PHENYLUREA PESTICIDES BY PHOTOCHEMICALLY- INDUCED FLUORESCENCE METHOD AND DEGRADATION BY ELECTRO-FENTON ADVANCED OXIDATION PROCESS - APPLICATION TO SENEGAL NATURAL WATER SAMPLES.

Summary:

In the first part of this work, a photo-induced fluorescence (PIF) method was developed for the determination of two naturally non-fluorescent benzoylurea and phenylurea pesticides, namely diflufenazuron (DFB) and Fenuron (FEN). They were converted into strongly fluorescent photoproduct(s), either by UV irradiation (classical PIF method), or by using a tunable laser (DL-PIF method) in several media (methanol, ethanol, acetonitrile, pH4 aqueous solution, pH4 water-methanol 30:70 v/v mixture and water-methanol 50:50 v/v mixture). Both methods were optimized, leading to very satisfactory analytical performances. The analysis of the results shows that these methods are simple, sensitive and non-expensive. Low limits of detection values were in the range 1-28 ng mL⁻¹ for FEN and 9-24 ng mL⁻¹ for DFB with the classical PIF method and of 1.5-5 ng mL⁻¹ for FEN and 4,8-16 ng mL⁻¹ with DL-PIF, according to the medium. Relative standard deviation weak values, comprised between 1.7% and 5.6%, indicate a good precision of the measurements. Our classical PIF method was validated by means of the UV absorption spectrophotometric method. The application of the DL-PIF method to the analysis of DFB and FEN improved selectivity and sensitivity, and reduced the time of analysis, relative to the classical PIF method. Natural water samples, fortified with DFB or FEN were analyzed by the classical PIF and DL-PIF methods. Satisfactory mean recovery percentages close to 100% were obtained. An interference study of foreign species, including pesticides and inorganic ions, likely to be present in natural waters was also successfully carried out.

The second part of this work concerned the degradation of two other phenylurea pesticides, namely fluometuron (FLM) and monolinuron (MLN), in aqueous solutions by advanced oxidation processes (AOP) of electro-Fenton and anodic oxidation methods. These AOPs were applied to the decontamination of waters containing FLM or MLN and the influence of some parameters such as applied current intensity, Fe²⁺ concentrations and the type of anode on the efficiency of AOPs was investigated. The kinetic study, performed by high performance liquid chromatography (HPLC) showed that the degradation reaction of both pesticides followed a pseudo-first order, with absolute rate constant values of hydroxylation of about 10⁹ M⁻¹s⁻¹ for both pesticides. The mineralization efficiency was evaluated by measuring the total organic carbon (TOC) amount, and TOC values were higher than 98% after 8 hours of electrolysis. The bore doped diamond anode (BDD anode) appeared to be much more efficient during the mineralization of FLM and MLN pesticide, which also resulted into the quasi-complete elimination of the nitrates and nitrites ions. Several intermediate products resulting from the degradation of FLM and MLN during electrolysis were followed and identified by HPLC and/or GC-MS. In the same way, the carboxylic acids and inorganic ions, formed during mineralization, were, respectively, followed by HPLC and by ionic chromatography, and mechanisms of mineralization were proposed. The efficiency of the electro-Fenton process was also demonstrated for the treatment of a mixture of five phenylurea, namely fluometuron, monolinuron, linuron, diuron and fenuron, as well as for natural water samples, with a BDD anode. The TOC abatement ratio values were greater than 92% in all cases for a 8-hour electrolysis, with a relatively weak energy consumption lower than 19 kWh (kg COT)⁻¹.

Keywords: Pesticides, benzoylureas, phenylureas, photoinduced fluorescence (PIF), direct laser PIF, analysis of natural water samples, advanced oxidation processes (AOP), electro-Fenton process, degradation, mineralization.