

Etude cinétique de la dégradation de l'Endosulfane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse

Sory Karim TRAORE^{1*}, Koné MAMADOU¹, Ardjouma DEMBELE³,
Valentin Kouadio YAO¹, Yves-Alain BEKRO⁴ Patrick MAZELLIER²,
Bernard LEGUBE² et Pascal HOUENOU¹.

¹ UFR des Sciences et gestion de l'environnement, Université d'Abobo-Adjamé 02 B.P 801
Abidjan 02, Côte d'Ivoire

² Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement, Poitiers (France).

³ Laboratoire central d'agrochimie et d'écotoxicologie, LANADA 04 BP 612 Abidjan 04, C.I

⁴ Laboratoire de chimie bio-organique et de substances naturelles, UFR des Sciences
fondamentales et appliquées, Université d'Abobo-Adjamé 02 B.P 801 Abidjan 02, C.I

(Reçu le 27 Novembre 2006, accepté le 11 Août 2007)

* Correspondance

Résumé

Les pesticides sont fréquemment utilisés en Côte d'Ivoire. Leur détection dans les eaux de forage témoigne de leur mauvais usage et d'un grave problème agro-environnemental. La photolyse directe ou la photocatalyse sont de nouvelles techniques d'oxydation, envisageables pour résoudre ce problème, avec l'avantage d'utiliser à terme les UV-A solaires. L' α -endosulfane et le β -endosulfane ont été sélectionnés pour cette étude. Leurs dégradations dans l'eau de forage et dans l'eau déionisée ont été respectivement effectuées dans un réacteur muni d'une lampe basse pression de 6 watts ou par exposition à la lumière solaire. La photodégradation dans l'eau de forage est plus rapide que celle observée dans l'eau déionisée. On observe cependant une stabilité relative des isomères d'endosulfane sous irradiation solaire avec des temps de demi-vie de 770 h pour α endosulfane et 407 h pour β endosulfane. L'utilisation du photocatalyseur ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a accéléré la dégradation de l'endosulfane quelque soit la source d'irradiation. Sous irradiation solaire, les temps de demi-vie passent à 56,34 minutes et à 41,74 minutes respectivement pour l' α et le β endosulfane.

Mots-clés : Endosulfane, photochimie, photocatalyse, phase aqueuse.

Abstract

The photocatalytic oxidation and the direct photolysis of endosulfan on aqueous solution : *the cinetique approach*

The pesticides are recurrently used in Côte d'Ivoire. Their detection in boring water bear witness to that the bad usage of pesticides and one serious Agra-Environmental problem. The direct photolysis and the photocatalysis are the new oxidation technologies envisageable to resolve this problem, with an asset to use in term the solar UV-A. α -endosulfan and β -endosulfan were selected for this survey. Their degradation in boring water and deionised water were being done in the reactor with the low pressure lamp of 6 watts or by exposition in solar light.

The photodegradation in boring water is fast than that one observed in deionised water. The cinetique of the degradation gotten under the solar irradiation is more slowly than that one recorded with the UV lamp

The degradation of α endosulfan and β endosulfan in water using photocatalysis with ($\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$) was performed. Endosulfan showed a relative stability in water when it was exposed to sunlight (770 hours for α endosulfan and 407 h for β endosulfan), but by means of photocatalysis with $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$, the degradation was very fast with half lives varying from 56.34min for α endosulfan to 71.44 min for β endosulfan.

Keywords : *endosulfan, photochemistry, photocatalysis, aqueous phase.*

1. Introduction

La pollution des eaux par les produits phytosanitaires est une réalité de plus en plus présente en Côte d'Ivoire qui a nécessité la réalisation d'étude de contrôle de ces composés dans le milieu aqueux. Il est par conséquent important de porter un intérêt sur leur capacité à être dégradé et les voies de cette dégradation. L'endosulfane est un pesticide de la famille des organochlorés très utilisé en Côte d'Ivoire dans les plantations de café, cacao et de coton pour lutter contre le scolyte et les larves d'heliothis [1,2]. Ce produit a été introduit pour remplacer le lindane banni en raison de ses effets écologiques néfastes [3]. L'endosulfane commercialisé en Côte d'Ivoire est un mélange de deux stéréoisomères α à 70 % et β à 30 % et vendu sous le nom commercial de Thiodan, Thifor, Thionex, Thiosulfan etc...

Ces produits titrant en moyenne 35 % de matière active sont appliqués par la méthode de « nébulisation » très efficace pour diffuser l'insecticide sous forme de gouttelettes de la taille du micron. Ces applications ont lieu généralement d'Avril à Septembre, époque

de migration des insectes femelles [4]. C'est également une période pluvieuse en Côte d'Ivoire [5] qui favorise malheureusement le lessivage du produit, contaminant le sol et les rivières avant de s'intégrer au cycle de l'eau. Ceci a donc une répercussion notoire sur la contamination des eaux destinées à la consommation humaine.

La pollution des eaux par ce produit agrochimique, surtout celle à usage domestique, est une réalité [6] qui nécessite la connaissance du devenir de ce composé dans le milieu aqueux.

Parmi les paramètres à prendre en compte, la cinétique de dégradation abiotique est celui qui permettra d'estimer leur stabilité dans les eaux. L'hydrolyse, la photolyse peuvent contribuer à cette dégradation [7]. La photolyse est alors une voie naturelle de transformation des pesticides, d'autant plus importante que le coefficient d'absorption molaire de la molécule est important dans la zone d'émission du spectre solaire. Une lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm) est spécifiquement utilisée à cet effet pour simuler la lumière solaire en vue de la détermination expérimentale de la cinétique de dégradation de certains pesticides [8,9]. D'autre part, la photolyse directe n'est pas la seule possibilité d'action de la lumière sur les pesticides en milieux aqueux, il existe une phototransformation indirecte par laquelle le polluant est soumis à l'attaque d'espèces actives générées au cours de l'irradiation de substances photosensibles ajoutées ou présentes dans le milieu réactionnel [10]. Ces substances sont capables de transformer les polluants organiques par transfert d'énergie [11] ou par action d'espèces réactives (radicaux OH^\bullet , oxygène singulet $^1\text{O}_2$...) [12,13].

Dans cette étude, nous avons retenu l'endosulfane car il est inscrit au tableau "A", c'est à dire, rangé parmi les matières les plus dangereuses pour la santé humaine, dont l'usage peut être interdite en agriculture. De plus ce pesticide est détecté dans presque tous les cours d'eau [14], retenues d'eau [15] et puits échantillonnés [16].

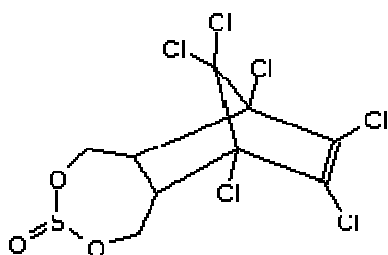
La photodégradation de l'endosulfane est un processus complexe. Aussi plusieurs études ont-elles été menées sur la dégradation de ce composé [17-20].

Son élimination des eaux contaminées en vue de leurs réutilisations saines, est l'un des objectifs à terme de notre programme de recherche. Cette étude se penche sur la dégradation des isomères d'endosulfane en milieu aqueux, sous une radiation polychromatique ($\lambda > 285$ nm) simulant la lumière solaire et lors d'une exposition réelle à la lumière solaire. Elle vise ainsi à établir leurs cinétiques de dégradation au laboratoire et dans les conditions naturelles. La comparaison des cinétiques obtenues par photolyse directe et par photocatalyse dans divers milieux aqueux, est recherchée et vise de manière spécifique, à prévoir la mise en place d'un bassin expérimental de traitement des eaux de rinçage des pulvérisateurs avant leurs rejets dans l'environnement.

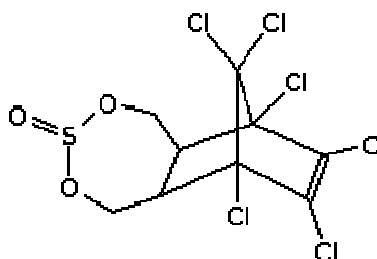
2. Matériel et Méthodes

2-1. Réactifs

L' α -Endosulfane (pureté 98 %) et le β -Endosulfane (pureté 98 %) proviennent de la firme Aldrich.



α Endosulfane



β Endosulfane

Le chlorure ferrique ($F_6Cl_3, 6H_2O$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont fournis par MERCK. L'eau déionisée utilisée est fournie par un système Milli-Q (Millipore). L'eau de forage provient de la zone de Buyo (Sud-Ouest de la Côte d'Ivoire), elle est prélevée avant tout traitement de potabilisation. La teneur moyenne en cations, en anions ainsi que le pH et la conductivité de l'eau de forage sont indiqués dans le **Tableau 1**

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques de l'eau de forage de la zone de buyo

| Cations (mg/L) | | | | Anions (mg/L) | | | pH | Conductivité $\mu S/cm$ | |
|------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------|-------------------------|-------|
| Ca ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ³⁻ | | | |
| 21,89 | 2,90 | 6,07 | 3,56 | 89,44 | 4,02 | 1,53 | 6,60 | 5,87 | 140,6 |

2-2. Réacteur et sources lumineuse

Le réacteur utilisé est cylindrique, en verre borosilicaté et entouré d'un film plastique noir. L'irradiation est faite avec une lampe polychromatique de marque Heraeus (NN 40/20) avec une puissance de 6 W/cm² et dont le spectre d'émission s'étale de 285 nm à 500 nm. Cette lampe est placée dans une gaine en quartz transparent au rayonnement UV et immergée en position axiale dans le réacteur. Ce dernier a un diamètre interne de 16 cm, une épaisseur annulaire de 6,75 cm et le volume irradié est de 4litres. La solution est agitée en continu grâce à un agitateur magnétique.

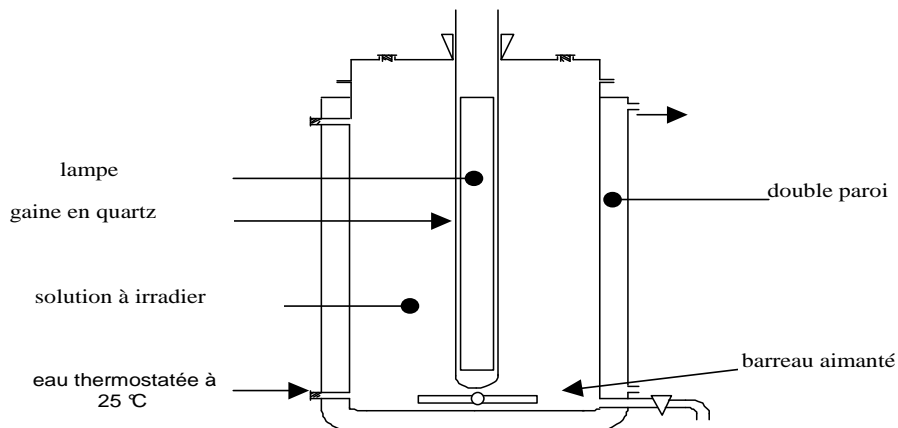


Figure 1 : Schéma du réacteur cylindrique

Les irradiations ont été réalisées avec une lampe à vapeur de mercure basse pression d'une puissance électrique de 6 watts ou par exposition directe aux rayons solaires.

- La lampe polychromatique est de marque Heraeus de type NN 40/20 d'une puissance de $6\text{W}/\text{cm}^2$; son spectre d'émission a été mesuré à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluoromax. L'émission de cette source commence à 285 nm, ce qui peut être rapproché de la lumière solaire reçue à la surface de la terre.

- D'autres irradiations ont été faites durant le mois de Mars 2004 par exposition directe au soleil pendant 8 heures par jour. Le réacteur étant placé dans la cour de l'Université d'Abobo Adjamé à Abidjan aux coordonnées GPS suivantes : 05 Nord 23,280 et 004 Ouest 01,140.

- Les radiations solaires ont été mesurées au mois de mars pendant l'irradiation avec un radiomètre (Eppley Lab., Newport, RI) ; les intensités moyennes étaient de 276, 857 et $345\text{W}/\text{m}^2$ respectivement le matin, à midi et le soir. Sur toute la période d'expérience une moyenne de $626\text{W}/\text{m}^2$ est retenue. La température moyenne ambiante au soleil était de $30,4^\circ\text{C}$.

Préparation des solutions à irradier

Lors des expériences de photolyse qui ont été menées, deux qualités d'eau ont été utilisées : l'eau déionisée et l'eau de forage (eau naturelle) filtrée sur $0,45\ \mu\text{m}$ et dont les caractéristiques physico-chimiques ont été déterminées. Les solutions à irradier ont été obtenues en dopant ces différentes eaux avec de l' α -endosulfane pour certaines et les autres avec le β -endosulfane. La concentration en endosulfane des solutions ainsi préparées était de $25\ \mu\text{g}/\text{L}$, valeur moyenne obtenue dans les cours d'eau de la zone d'étude.

Les concentrations de pesticides ont été choisies dans l'objectif d'être aussi représentatives que possible du milieu naturel.

Expérience de photolyse directe

C'est une photodégradation provoquée par l'absorption des radiations lumineuses par le pesticide. Elle entraîne alors des modifications chimiques dans la structure du composé. La première partie de ces expériences a été menée sous irradiation UV émise par la lampe. La seconde partie a été faite par exposition directe du réacteur aux rayons solaires. Dans les deux cas des prélèvements d'échantillons à des périodes régulières ont été effectués suivis par leurs stockages à 4°C à l'obscurité avant l'opération d'extraction.

Expérience de photocatalyse

C'est une photodégradation induite qui fait intervenir dans notre cas le chlorure ferrique (FeCl_3 (15 mg/L)) comme une espèce absorbante mise dans le milieu réactionnel. Après absorption de la lumière, cette substance va initier la transformation du pesticide par des processus de génération d'espèces oxydantes.

L'eau oxygénée (H_2O_2 (0,05 %)) a été additionnée pour assurer la production des radicaux hydroxyles dans le système ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Le standard d'endosulfane est ajouté à une solution de FeCl_3 sous agitation puis H_2O_2 est ajouté avant l'irradiation. Les irradiations, les prélèvements et le stockage des échantillons se font dans les mêmes conditions que lors de la photolyse directe.

Préparation des échantillons à analyser

Avant leur analyse au GC/ECD, les échantillons sont soumis à une extraction liquide/solide. 50mL d'échantillons aqueux irradiés sont extraits et concentrés sur des cartouches C_{18} de marque OASIS.

Les extractions ont été réalisées sur un système manuel d'extraction de type BAKER spe-12G. Il était constitué de douze supports de cartouche en parallèle avec une aspiration sous vide partiel réalisée avec une trompe à eau. La procédure d'extraction ELS est présentée sur la **Figure 2**.

L'extrait est ensuite réduit à un volume d'environ 1 mL au rotavapor avant son injection (3 μL) au chromatographe : une CPG Varian 3800, muni d'un injecteur "Split Splitless" et d'un détecteur à capture d'électron. Une colonne capillaire PTE5 (Supelco) en silice fondue de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 μm d'épaisseur de film de silicone a été utilisée. L'Azote ultrapure a été utilisé comme gaz vecteur.

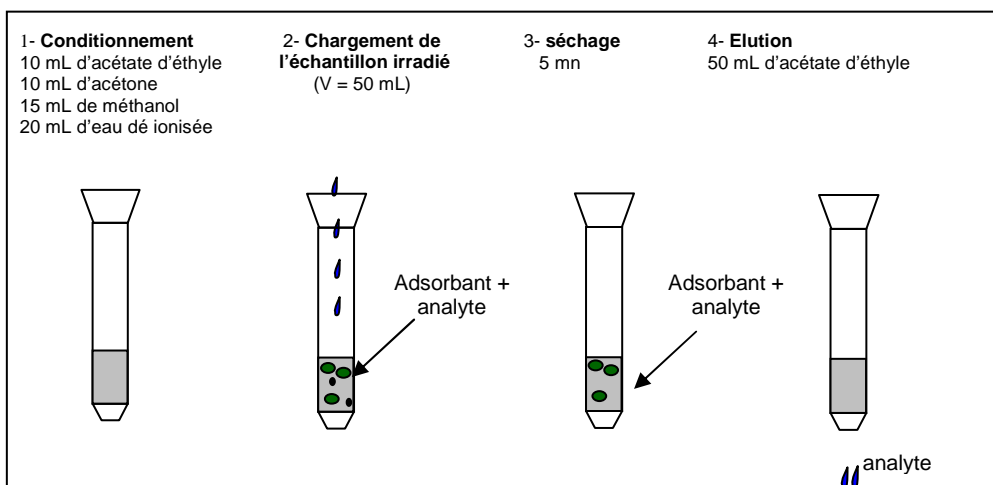


Figure : *Protocole d'extraction liquide-solide*

La programmation de la température de la colonne a été la suivante : de 110 à 190°C au taux de 10°C min⁻¹ et 190 à 255°C au taux de 5°C min⁻¹. Deux paliers de 5 minutes à 190 et 255°C ont été observés. La température de l'injecteur a été fixée à 230°C et celle du détecteur à 300°C.

3. Résultats et Discussion

3-1. La photolyse directe des isomères de l'endosulfane en milieu aqueux

3-1-1. Sous lampe polychromatique

La figure 3 montre dans sa partie A, la fraction (C_t/C_0) de l' α endosulfane et du β endosulfane restée en solution pendant l'irradiation dans les réacteurs. C_0 (25 $\mu\text{g/L}$) représente la concentration initiale du pesticide tandis que C_t la concentration du pesticides au temps t .

Elle laisse voir 4 « courbes » dont deux (\blacklozenge et \blacktriangle) se réfèrent aux expériences de dégradation des isomères α endosulfane et β endosulfane dans l'eau naturelle (EN) et les deux autres (\blacklozenge et \blacktriangle), correspondent à la dégradation des mêmes isomères dans l'eau déionisée (ED).

Le tracé des courbes $-\ln(C_t/C_0) = f(t)$ qui illustrent les cinétiques de dégradation photochimiques des deux isomères α endosulfane et β endosulfane dans l'eau naturelle et dans l'eau déionisée sur la **Figure 3** dans sa partie B, nous a permis de déduire les

constantes de vitesse k . Les coefficients de corrélations obtenus (tableau 2) montrent que la dégradation de ces pesticides peut-être considérée comme une réaction pseudo premier ordre, comme cela a été déjà mentionné pour certains d'entre eux dans la littérature [8].

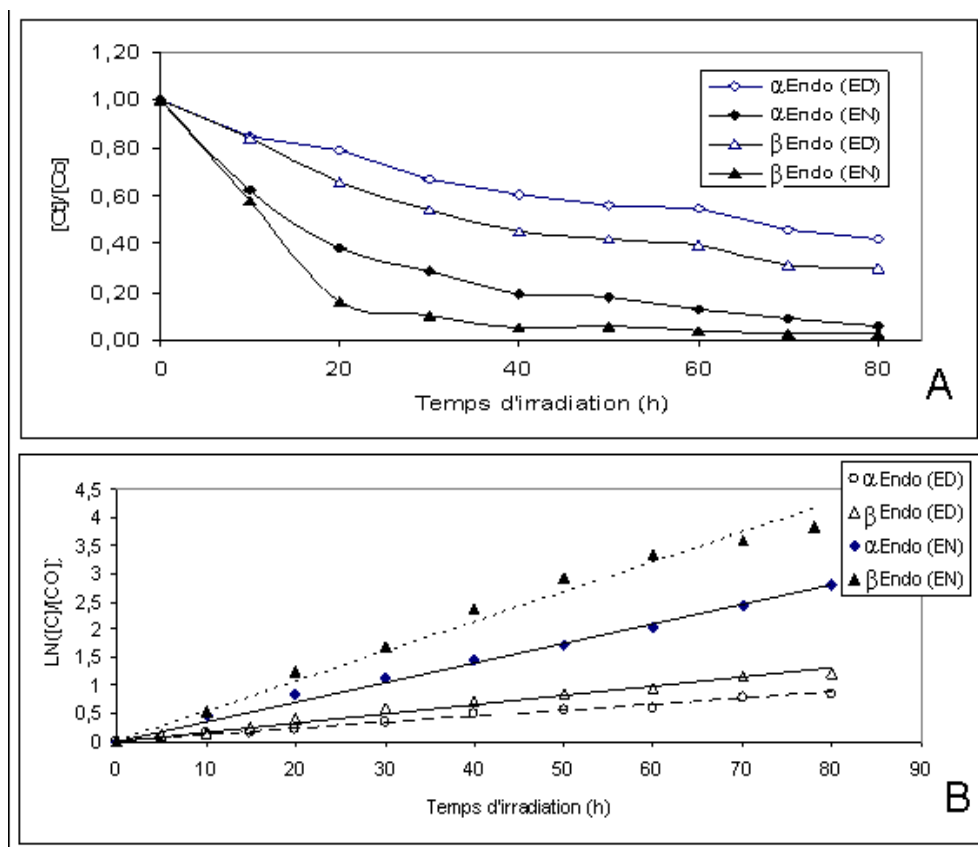


Figure 3 : cinétique de dégradation des isomères d'endosulfane dans l'eau naturelle et dans l'eau déionisée

A l'analyse des courbes (**Figure 3A**), il ressort que la vitesse de la réaction dégradation photochimique des deux isomères dans l'eau naturelle (EN) est bien supérieure à celle des mêmes produits dans l'eau déionisée (ED). On observe également que, indépendamment de la nature de l'eau utilisée, l' α endosulfane se dégrade moins vite que le β endosulfane.

Ces tendances sont confirmées par les valeurs des constantes de dégradation déterminées à partir des pentes des différentes droites (**Figure 3B**), et par le temps de

demi-vie ($t_{1/2}$), calculé pour chaque expérience à partir de la loi cinétique du 1^{er} ordre : $-\ln(C_t/C_0) = k_{\text{exp}} \times t$ où k_{exp} est la constante de dégradation d'où $t_{1/2} = (\ln 2) / k_{\text{exp}}$ soit $t_{1/2} = 0,693 / k_{\text{exp}}$.

Nous avons reporté au **Tableau 2**, les valeurs des paramètres cinétiques relatifs aux données expérimentales obtenues des quatre expériences de dégradation photochimique sous irradiation polychromatique de l' α endosulfane et du β endosulfane respectivement dans l'eau déionisé (ED) et dans l'eau naturelle (EN). Il s'agit des constantes apparentes de dégradation, les temps de demi-vie et les coefficients de détermination.

Tableau 2 : Paramètres cinétiques de la dégradation de l' α -endosulfane et du β -endosulfane : ordre de réaction (n), coefficient de détermination (r^2), demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k).

| Expériences | N | r^2 | $T_{1/2}(\text{h})$ | $k(\text{h}^{-1})$ |
|-----------------------------|---|--------|---------------------|--------------------|
| β endo eau de forage | 1 | 0,9588 | 13,2 | 0,0525 |
| α endo eau de forage | 1 | 0,9735 | 19,36 | 0,0358 |
| β endo eau déionisée | 1 | 0,968 | 41,74 | 0,0166 |
| α endo eau déionisée | 1 | 0,9790 | 62,43 | 0,0111 |

Les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences permettent de dégager ce qui suit :
 - Dans l'eau de forage la réaction de photolyse (toujours du 1^{er} ordre) est accélérée pour les deux isomères par rapport à la réaction faite dans l'eau déionisée. Cela est illustré par les temps de demi-vie des différents isomères respectivement dans l'eau de forage et dans l'eau déionisée : 19,36 h et 62,43 h pour le α -endosulfane, et 13,2 h et 41,75 h pour le β -endosulfane d'une part, et d'autre part, Le rapport des constantes de vitesse ($k_{\text{EN}}/k_{\text{ED}}$) respectivement déterminées dans l'eau de forage et dans l'eau déionisée, est de 3,22 pour l' α -endosulfane et de 3,16 pour le β endosulfane.

- Quelque soit la nature de l'eau, le β endosulfane est plus vite dégradé que l' α endosulfane : environ 3,2 fois plus vite.

Pour le premier constat, cette différence de cinétique peut être due à la présence de matières organiques dissoutes dans l'eau de forage. En effet, les eaux naturelles contiennent diverses substances qui influent sur les vitesses de réaction de photolyse des polluants. Ainsi des espèces ioniques peuvent se former sous l'effet de la lumière du soleil à partir des composés organiques ou inorganiques présents dans l'eau. Le radical hydroxyle qui est l'un des oxydants les plus réactifs de l'environnement [16] est le plus

indexé pour être à l'origine de la dégradation photochimique des polluants organiques. Plusieurs hypothèses sont avancées sur la formation de ce radical dans les eaux naturelles. Il peut être formé par photolyse directe à partir des nitrates et nitrites à des longueurs d'onde >290 nm [21]. Il peut également s'obtenir par irradiation de peroxyde de l'hydrogène [16], lequel est produit par irradiation de l'acide humique [22]. Ces radicaux hydroxyles issus par photolyse des acides humiques ou d'autres matières organiques ou inorganiques contribuent à accélérer la dégradation des pesticides et d'autres polluants organiques [23].

Croby et Boule [24] ont montré que la photolyse de certains composés aromatiques nitrés ou soufrés est fortement accélérée par la présence des substances humiques. Ces substances sont donc capables de catalyser des photo-réactions par photo oxydations sensibilisées et par d'autres types de photo réactions. *Boule et al.* [25] ont soutenu que la présence des ions nitrates, chlorures et de certains métaux dissous comme le fer III peuvent également influencer fortement sur la cinétique de photolyse. Ces ions participeraient soit à la production des radicaux libres, soit à leur mécanisme de transfert.

Le second constat laisse présager une prédisposition de l'isomère β par rapport à l' α - endosulfane. Le rapport des constantes de vitesse du β endosulfane et de l' α - endosulfane est de 1,49 dans l'eau déionisée et de 1,47 dans l'eau de forage. La vitesse de dégradation de ces molécules est en moyenne 1,5 fois plus rapide dans l'eau de forage que dans l'eau déionisée : soit une accélération de dégradation de 68 %. Ce qui nous permet de confirmer la présence de substances photosensibles dans l'eau de forage facilitant la réaction de photodégradation ; et de supposer que ces substances ont la même influence sur la dégradation des deux molécules.

3-1-2. Sous irradiation solaire par exposition directe

Les expériences d'irradiation solaire a été faite avec de l'eau dé-ionisée pour mieux apprécier la cinétique de dégradation des isomères d'endosulfane en absence de toute influence de matières organique. Nous avons obtenu des taux de dégradation de 42,89 % et 46,6 % respectivement réalisé avec des solutions d' α -endosulfane et de β -endosulfane pendant une exposition de 320 heures. La **Figure 4** illustre la cinétique de dégradation des isomères et montre la fraction du produit resté en solution aqueuse pendant l'irradiation solaire.

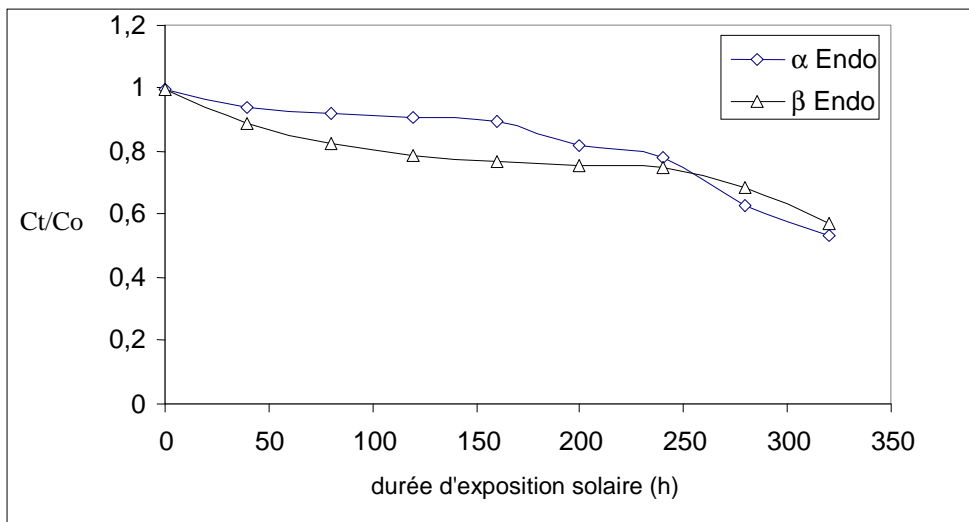


Figure 4 : *Dégradation photochimique de α -endosulfane et de β -endosulfane sous irradiation solaire dans de l'eau déionisée sur une longue durée*

Les cinétiques de réactions sont plus lentes lors des irradiations solaires qu'avec la lampe polychromatique. Ce constat est fait dans l'eau déionisée ; l' α -endosulfane est dégradé à 90,54 % avec la lampe UV en 80 h et sous l'irradiation solaire la dégradation est de 7,70 % pendant la même durée. Cette différence pourrait s'expliquer par la supériorité de l'intensité du flux lumineux délivré par la lampe polychromatique d'une puissance électrique de 6 W par rapport à celle du rayonnement solaire [26].

3-2. Photolyse catalysée de l'endosulfane en solution aqueuse

Nous avons mené deux types d'expériences de photocatalyse homogène en présence du système ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$); l'un sous irradiation de la lampe polychromatique et l'autre sous irradiation solaire.

Les résultats obtenus montrent que la présence de l'ion Fe^{3+} accélère la dégradation des isomères de l'endosulfane quelle que soit la source lumineuse. En effet, les temps de demi-vie (**Tableau 3**) pour des réactions sous irradiation solaire passent de 770 heures et 407,64 heures respectivement pour l' α et le β endosulfane en absence du réactif de Fenton à 56,34 minutes et à 71,44 minutes en présence du réactif de Fenton ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Avec la lampe polychromatique, les temps de demi-vie passent respectivement pour les mêmes produits de 63,43 heures et 41,74. Il en va de même pour les expérimentations faites avec la lampe UV.

Tableau 3 : *Caractéristiques des cinétiques de la dégradation photo catalytique des isomères de l'endosulfane dans l'eau déionisée.*

| Expériences | Isomères | Photolyse directe | | Photolyse catalysée | |
|-------------|----------|-------------------|---|---------------------|---|
| | | Temps demi-vie | Constante de vitesse (h ⁻¹) | Temps demi-vie | Constante de vitesse (min ⁻¹) |
| soleil | α endo | 770 h | 0,0009 | 56,34 min | 0,0123 |
| | β endo | 407,64 h | 0,0017 | 71,44 min | 0,0097 |
| lampe | α endo | 62,43 h | 0,0111 | 36,66 min | 0,0189 |
| | β endo | 41,74 h | 0,0166 | 41,25 min | 0,0168 |

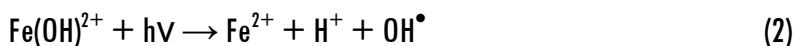
Cette amélioration de la dégradation des isomères d'endosulfane résulte d'une production du radical OH[•] dans le milieu réactionnel. Le radical OH[•] est une espèce très réactive avec un pouvoir oxydant élevé (Potentiel d'oxydation = 2,8V/ENH).

L'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton (FeCl₃/H₂O₂/UV) permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II) [27].

En effet, l'irradiation UV (λ > 300 nm) d'un tel système (i.e. Fe³⁺/H₂O₂/UV) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu selon les réactions : Lorsque le milieu est faiblement acide (entre pH 3,5 et 6), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement Fe(OH)²⁺ [28].



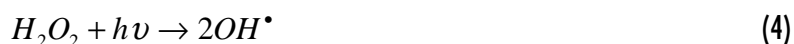
La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ en solution aqueuse participent ensuite à la formation de radicaux hydroxyles OH[•] de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe⁺² [29]



Les ions ferreux formés participent ensuite à la formation de radicaux hydroxyles OH[•] [29].



Parallèlement, une partie de H₂O₂ présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé pour générer des radicaux hydroxyles [30,31].



La Figure 5 schématise l'ensemble des réactions de l'endosulfane une fois exposé aux différentes sources d'irradiation utilisées.

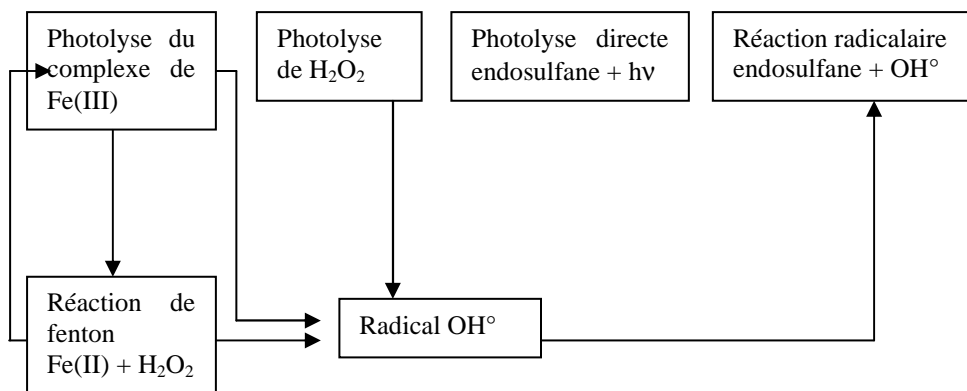


Figure 5 : Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton

Les importants taux de dégradation observés à des temps très réduits s'explique d'une part, par l'aspect catalytique de la réaction de photon-Fenton avec photoréduction du Fe(III) en Fe(II) et photolyse de H_2O_2 , qui constitue une source supplémentaire de génération des radicaux hydroxyles, et d'autre part, par la photolyse directe de l'endosulfane (**Figure 5**).

Nos résultats expérimentaux montrent également que les vitesses de dégradation des 2 isomères sous irradiation solaire sont nettement inférieures à celle faites sous la lampe polychromatique (**Tableau 3**), sans doute à cause de la faible énergie provenant du soleil par rapport à celle développée par la lampe.

4. Conclusion

L' α -endosulfane et le β -endosulfane peuvent être dégradés par les radiations solaires et celles de la lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm). Le comportement photochimique de ces molécules dépend beaucoup des conditions d'irradiation et de la nature du milieu réactionnel. Leurs cinétiques de dégradation de sont 3 à 5 fois plus rapides dans l'eau naturelle que dans l'eau pure. La matière organique contenue dans les eaux naturelles, notamment les acides humiques et certains ions, sont impliqués dans ce processus de photolyse.

La photocatalyse en présence de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ permet d'atteindre un meilleur taux de dégradation en peu de temps (90 % en 105min d'irradiation). Il n'en demeure moins que

seule la minéralisation totale de ces molécules serait l'idéal. Elles font partie des pesticides organochlorés qui ont une toxicité chronique. Toutefois, la photocatalyse est mieux indiquée pour la dégradation des eaux de rinçage des pulvérisateurs en termes d'efficacité et de durée d'irradiation.

Références

- [1] - R. H. F. French-Constant, J. C. Steichen, L. O. Brun, A molecular diagnostic for endosulfan insecticide resistance in the coffee berry borer *Hypothenemus hampei* (Coleoptera : Scolytidae), *Bulletin of Entomological Research*, Vol. 84, 1994.
- [2] - M. Dufour, T. Leroy, C. Carasco-Lacombe, R. Philippe, C. Fenouillet, - Insect resistance. *Coffee Biotechnology and Quality*, (2001) pp. 206-217
- [3] - Jacques Hiey Peatienan, revue du secteur agricole de la Côte d'Ivoire Banque Mondiale/ Fao Côte d'Ivoire ; doc-rep n°007 (1994).
- [4] - T. Rachadi, Projet utilisation efficace et sûre des pesticides en Côte d'Ivoire- Enquête préliminaire. Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, Paris (1992).
- [5] - Minagra, Plan directeur du développement agricole 1992-2015. - Ministère de l'Agriculture et des Ressources Animales, Abidjan (1997).
- [6] - K. Mamadou, D. Diomandé, K. S. Traoré, A. Dembélé And P. V. Houenou, Niveaux de contamination des ETM (Cu, Zn, Fe, Cd et Pb) dans les tissus mous du Gastéropode *Tympanotonus Fuscatus Radula* collecté Dans la lagune Ebrié (Côte d'Ivoire). *European Journal of Scientific Research* ISSN 1450-216X Vol.18 No.4 (2007) 628-638
- [7] - K. Stumpf and C.Schink, Photodegradation of alpha-Endosulfan in Water, *AgrEvo* N°A37-588 (1988). Idem
- [8] - C. Zetzsch, Photochemisch-oxidativer Abbau von alpha-Endosulfan in der Gasphase. *AgrEvo* A 48 (1992) p146.
- [9] - W. U. Palm, M. Millet, C. Zetzsch, OH Radical Reactivity of Pesticides: First Results of Experiments with Filter Samples. *Ecotox. Environ. Saftey* 41 (1998) 36-43.
- [10] - M. Mandalakis, H. Berresheim, E. G. Stephanou, Direct Evidence for Destruction of Polychlorobiphenyls by OH Radicals in the Subtropical Troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 542-547.
- [11] - V. Feigenbrugel, A. Le Person, S. Le Calvé, A. Mellouki, A. Munoz, K. Wirtz, Dichlorvos Photolysis and OH-initiated Oxidation Studies. *Environ.Sci. Technol.* 40 (2006) 850-857.
- [12] - P. Mazellier, M. Bolte, 3-chlorophenol elimination upon excitation of dilute iron (III) solution: evidence for the only involvement of Fe(OH)2+, *Chemosphere*,42: (2001) 361-366.

- [13] - C. Catastini, S. Mohamed, M. Gilles, and M. Bolte, Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions, *The Science of The Total Environment*, 298 (2002) 219-228.
- [14] - K. S. Traoré, K. Mamadou, A. Dembélé, P. Lafrance, O. Banton, P. Houenou, Résidus de pesticides organochlorés dans le lait humain d'une zone agricole de Côte d'Ivoire. *Journal Ouest Africain de chimie*, 13 (2002) 99-109.
- [15] - K. S. Traore, K. Mamadou, A. Dembele, Contamination des peuplements de poissons du lac de BUYO. *J. Soc. Ovest-Afr. Chim.*, 16 (2003) 137-152.
- [16] - G. Buxton, C. L. Greenstock, Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms, and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys.Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-519.
- [17] - M. Sergey Chernyak, P. Rice Clifford And Mcconnell R. Laura, Evidence for current-use pesticides in air, fog and seawater (2001) *Marine Pollution Bulletin*, (32) (2001) 410-419.
- [18] - J. R. W. Miles, P. Moy, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23 (1979) 13-19.
- [19] - P. Dureja, S. Walia, R. S. Tanwar and S. K. Mukerjee, *Toxicol. Environ. Chem.* 15 (1987) 217-222.
- [20] - W. W. Walker, C. R. Cripe, P. H. Pritchard and A. W. Bourquin, *Chemosphere* 17 (1988) 2255-2270.
- [21] - F. Zeegers, B. Tilquin and B. Hickel, Pulse radiolysis study of the reactivity of chloramphenicol, diazepam and clonazepam with the electron and the hydroxyl radical. *J. pharm. Belg.* Vol.48, n°6 (1993) pp. 457-462
- [22] - B. Tilquin, Actions biologique et chimique des rayonnements ionisants en présence d'acides humiques Ed. Frison-Roche, (2001) 115pp
- [23] - W. M. Draper, D. G. Crosby, The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 1983 121-126
- [24] - P. Boule, L. Croby, F. Meunier, A. Bonnemoy, A. Boulkamh, Zertal And B. Lavedrine., Direct phototransformation of aromatic pesticides in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy.* Vol. 4, (2002) 69-78.
- [25] - P. Boule, M. Bolte, C. Richard, Phototransformations induced in aquatic media by $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, Fe^{III} and humic substances - *The Handbook of environmental chemistry (environmental photochemistry)*, 2(part L), editor BOULE P., publisher SPRINGER-VERLAG, (1999) 181-215.
- [26] - M. Caselli, G. Ponterini, M. Vignali, Influence du choix de la méthode d'investigation lors des études de photodégradation *Photochem. Photobiol. A Chem.* 138 (2001) 129-137.
- [27] - P. Mazellier and B. Sulzberger, Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems : the rate-determining step. *Environ Sci Technol*, 35 (2001) 3314-3320.

- [28] - W. Feng et D. Nansheng, "Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds". *A minireview Chemosphere*, 41 (2000) 1137-1147.
- [29] - R. W. Haag, C. C. David, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 1005-1013.
- [30] - I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel, Use of UV radiation in water treatment : measurment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat Res*, 24 (1990) 157-168.
- [31] - J. H. Baxendal, J. A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans faraday Soc*, 53 (1997) 344-356.
- [32] - T. J. Strathmann et A. T. Stone, *Environ. Sci. Technol.*, N° 35, (2001) 2461-2469.