

## DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ISOPROTURON EN SUSPENSIONS AQUEUSES DU BIOXYDE DE TITANE IRRADIEE PAR UV: CINETIQUE DE DEGRADATION, PRODUITS INTERMEDIAIRES ET MECANISME REACTIONNEL

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

### Résumé

La dégradation photocatalytique a été étudiée en utilisant le TiO<sub>2</sub> Degussa P25. L'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de disparition de IP a été étudié en utilisant différentes concentrations de TiO<sub>2</sub> allant de 0 à 2 g.L<sup>-1</sup>. La disparition totale de IP a été atteinte au bout de 350 minutes pour une concentration de 1,0 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Les cinétiques de dégradations ont été modélisées par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle les constantes k apparentes de vitesse et la constante K d'équilibre d'adsorption ont été évaluées. La dégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tel que le pH, la concentration en substrat, en présence d'accepteur d'électron tel que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et le persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et en présence de l'alcool en tant que piège à radicaux hydroxyle. L'effet de l'addition de quelques ions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sur la dégradation de IP a été également étudié. Les produits intermédiaires ont été identifiés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS). Les produits principaux par ordre d'importance étaient les produits ortho- et méta hydroxylé et composés d'oxydation sur la chaînes urée qui mène au produit de la déméthylation

**Mots clés:** Isoproturon (IP); Photocatalyse; Herbicide; TiO<sub>2</sub>; Phénylurée; LC-MS.

### Abstract

The photocatalytic degradation was studied using TiO<sub>2</sub> photocatalyst Degussa P25. The effect of photocatalyst concentration on the disappearance kinetics of IP has been investigated employing different TiO<sub>2</sub> concentrations ranging from 0 to 2 g.L<sup>-1</sup>. It can be observed that total disappearance of IP was achieved quite fast in around 350 min for 1.0 g.L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> concentration. The initial rate of photodegradation was studied as a function of the initial concentration of reactants by the linearised form of the Langmuir-Hinshelwood equation, by which rate constants k and equilibrium adsorption constants K were evaluated. The degradation kinetics are investigated under different condition such as pH, substrate concentration and in the presence of electron acceptor such as hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and potassium persulphate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) and in the presence of alcohol as hydroxyl radical scavenger. The effect of some additional ions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) on the IP degradation was also studied. Intermediate products were identified by means of liquid chromatography –mass spectrometry (LC-MS). In order of importance, the main reaction pathways were ring oxidation to *ortho* and *meta* hydroxylation with formation of the *ortho* and *meta* hydroxylated compounds and oxidation of urea chain leading to demethylation and formyl formation.

**Keywords:** Isoproturon (IP); Photocatalysis; Herbicide; TiO<sub>2</sub>; Phenylurea; LC-MS.

S. AZIZI\*, T. SEHILI  
ET K. DJEBBAR

Laboratoire des Science et  
Technologies de  
l'Environnement, Faculté des  
Sciences Exattes,  
Université Mentouri Constantine.  
25000 Constantine, Algérie  
\*E-mail: azizi\_soulef@yahoo.fr

### ملخص

ا لتفتك الضوئي المحفز درس باستعمال TiO<sub>2</sub> degussa P25. تأثير تركيز المحفز الضوئي على حركية اختفاء IP درس باستعمال تراكيز مختلفة من TiO<sub>2</sub> Degussa P25 نتحصل على الاختفاء الكلي لـ IP خلال 350 دقيقة من اجل تركيز 1 غ / ل من TiO<sub>2</sub>.  
تحلل IP درس بدلالة عدة عوامل كـ pH ، استعمال مستقبلات الالكترونات مثل فوق اوكسيد الهيدروجين وفوق كبريتات البوتاسيوم إضافة إلى استعمال أفاخ جذور الهيدروكسيل. و لقد درس أيضا تأثير أيونات النترات، الكبريتات و الكلوريد على حركية الاختفاء. المركبات الوسطية تم الكشف عليها بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة المزوجة الي مطيافية الكتلة. المركبات الناتجة حسب الأهمية هي المركبين الهيدروكسيلييين في الموضعين *Ortho* و *Méta* والمركب الهيدر كسلي علي سلسلة البوريا الذي يؤدي إلى المركب المنزوع المثيل.

**الكلمات المفتاحية:** الايزوبروتيرون ، التحفيز الضوئي، فنيل ليوريا، مبيدات الأعشاب الطفيلية، LC-MS, TiO<sub>2</sub>

## I – INTRODUCTION

L'isoproturon 3-(4-isopropylphenyl)-1,1-diméthylurée (IP) est un herbicide largement utilisé [1] contre les mauvaises herbes dans les secteurs agricoles et non agricoles [2], dont la présence a été prouvée dans les eaux souterraines contaminées [3], les eaux de surfaces [4], les effluents des installations de traitement des eaux résiduaires [5]. Ce qui indique sa persistance devant les procédés conventionnels de traitement biologique, cela a été prouvée par S. Para *et coll.* [6].

Actuellement plusieurs procédés sont utilisés pour le traitement des eaux polluées [7,8]. Les processus d'oxydation avancés (AOP) peuvent être utilisés dans la décontamination des eaux contenant l'isoproturon. Quelques auteurs ont étudié la photolyse directe de l'isoproturon [9,10], l'ozonation [11], l'induction ou procédés catalytiques [9, 11,12]. Le principe de la photocatalyse est abondamment expliqué dans la littérature, après l'illumination de TiO<sub>2</sub> avec une énergie supérieure à celle de la bande gap un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi le couple électron-trou positif qui migre à la surface de la particule du semiconducteur où des réactions d'oxydoréductions auront lieu, l'oxygène sera réduit en O<sub>2</sub><sup>-</sup> par l'électron projeté dans la bande de conduction du semiconducteur, sur la bande de valence, le trou positive oxyde H<sub>2</sub>O en radicaux hydroxyles. Le substrat peut être oxydé par les radicaux hydroxyles ou directement par les trous positifs. Les espèces réactives contenant l'oxygène peuvent oxyder les molécules organiques.

Dans notre travail, nous avons examiné les cinétiques de la photodégradation de l'isoproturon en présence de TiO<sub>2</sub> (1g.L<sup>-1</sup>) irradié dans le domaine des longueurs d'ondes ( $\lambda > 300$  nm). La vitesse initiale de la photodégradation diminue avec la diminution du pH, la concentration en substrat, en présence d'accepteur d'électron tel que le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et le persulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>8</sub>) et en présence du tertibutanol en tant que piège à radicaux hydroxyle.

L'effet de l'addition de quelques ions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sur la dégradation de IP a été également étudié. Ces ions sont généralement présents dans les eaux, ils influent sur la vitesse de dégradation de IP.

Les photoproduits formés ont été identifiés par (LC-MS). Les principaux produits obtenus sont des hydroxylations en *ortho* et *méta* du cycle benzénique et à l'oxydation de la chaîne urée conduisant au produit de déméthylation.

## II - MATERIEL ET METHODES

### II-1- Réactif :

Isoproturon de haute pureté a été fourni par Riedel-de Haën. Aucune impureté n'a été détectée sur le chromatogramme CLHP à  $\lambda = 240$  nm. Le méthanol pour CLHP a été fourni par Carlo Erba. Les solutions ont été préparées par une eau bidistillée, contrôlée par sa

résistivité ( $\geq 18$  M.Ω.cm<sup>-1</sup>). Les solutions et la phase mobile sont filtrées sur un filtre de 0,45  $\mu$ m avant leurs utilisations. Le bioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> Degussa P25) est un mélange 80:20 anatase: rutile, sa surface spécifique est de 55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> non poreux. Le Peroxyde d'hydrogène (30 %) fourni par Labosi, le tertibutanol (99 %) fourni par Prolabo, le chlorure de sodium (99,5 %) fourni par Labosi, le sulfate de potassium (99 %) fourni par Aldrich et le persulfate de sodium purifié fourni par Prolabo.

### II-2- Réacteur photochimique

Le système est une enceinte réfléchissante cylindrique munie de trois lampes à vapeur de mercure haute pression 125 W. La surface de la suspension est à 10 cm approximativement des lampes. L'émission est filtrée par un globe noir se situant principalement à 365 nm. Le réacteur photochimique est en pyrex, équipé d'une jaquette permettant la circulation continue de l'eau afin de maintenir la température à 18  $\pm$  2 °C. Le mélange réactionnel contient 100 ml de l'isoproturon (10<sup>-4</sup> M) et 0,1 g de TiO<sub>2</sub> (1g.L<sup>-1</sup>) agité à l'obscurité pendant 60 minutes avant illumination afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Les particules de TiO<sub>2</sub> sont éliminées par filtration à travers des filtres Millipore 0.45  $\mu$ m.

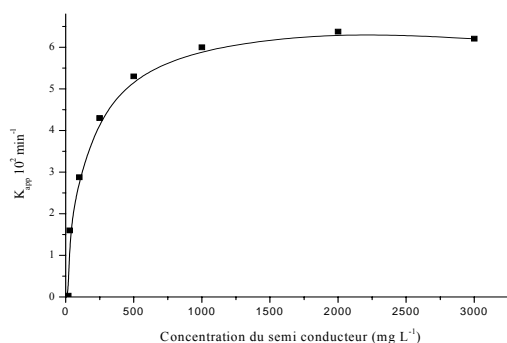
### II-3- Techniques d'analyse

Les spectres UV-Vis des solutions sont réalisés sur un spectrophotomètre Spectronic Unicam Helios  $\alpha$  spectrophotometer. Un pH-meter HANNA instrument 8521 a été utilisé pour les mesures du pH des solutions. La disparition du substrat et la formation des photoproduits ont été suivie par CLHP Shimadzu LC 8A apparatus équipé par un détecteur photodiode. La colonne est Supercosil<sup>TM</sup> LC-18, 250  $\times$  4.6 mm, l'éluant et un mélange méthanol / eau 60/40 (v/v).

Les analyses LC-MS ont été effectuées au Centre Régional de Mesures Physiques de l'université Blaise Pascal. L'appareil utilisé pour la chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse est formé d'une chaîne CLHP Waters (Alliance 2695) relié à un spectromètre de masse à triple quadripôle (Micromass, Manchester, UK) qui permet de travailler en MS simple ou en tandem. La source d'ion utilisée est l'électronébulisation (electrospray ionisation source (ESI)). La chaîne CLHP est composée d'un détecteur à barrette diode et d'une colonne Nucleodur (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m). La phase mobile est un mélange méthanol et eau 60/40 (v/v) avec 0,2 % d'acide acétique, le débit est de 1 mL min<sup>-1</sup>. Les paramètres de la source d'ion (ESI) sont : voltage capillaire 3.5 kV (ou 3 kV en mode négatif), voltage du cône 15 V, température du bloc source 120 °C, température du gaz de désolvatation 400 °C. L'argon est utilisé pour activer la dissociation par collision (CAD) à pression 1.5  $\times$  10<sup>-3</sup> Torr et 10–50 eV énergie de collision. Tout le système est piloté par ordinateur muni d'un logiciel MassLynx NT 3.5 pour traiter les données.

### III-1- Influence de la concentration du semiconducteur

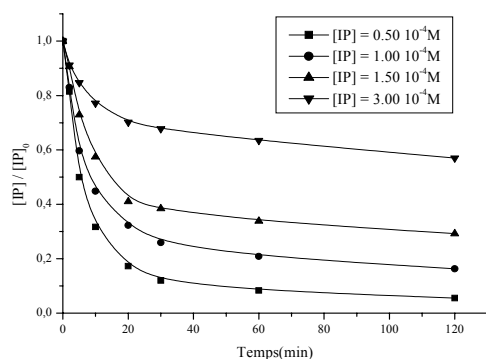
L'influence de la concentration de  $TiO_2$  sur la photodégradation de IP a été étudié dans l'intervalle 0,1 à 3,0  $g.L^{-1}$ , les constantes apparentes de vitesse  $k_{app}$  sont calculées sous un flux photonique constant de  $4 \times 10^{15}$   $photon\ s^{-1}\ cm^{-2}$ , la concentration initiale de l'isoproturon est de  $10^{-4}$  M. Cette étude a montré que la concentration optimale de  $TiO_2$  Degussa P25 pour notre réacteur est de  $1\ g.L^{-1}$ .



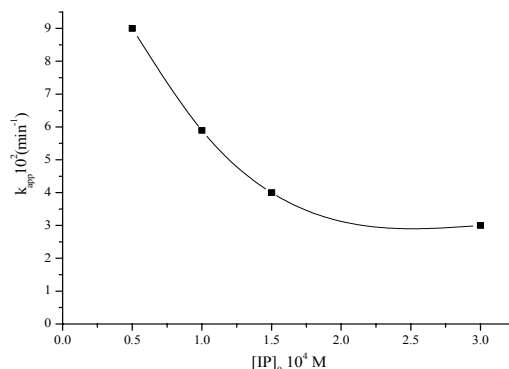
**Figure 1.** Effet de la concentration de  $TiO_2$  Degussa P25 sur la constante apparente de dégradation de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) après 30 min d'irradiation.

### III-2- Influence de la concentration de l'isoproturon

L'effet de la concentration de l'isoproturon sur les cinétiques de dégradation a été étudié dans l'intervalle de concentration 0,5 à  $3.0 \times 10^{-4}$  M dans des suspension de  $1\ g.L^{-1}$  de  $TiO_2$  Degussa P25 figure 2. Entre 0,5 à  $1,5 \times 10^{-4}$  M la constante apparente de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale au-delà de cette concentration on remarque un plateau figure 3, cela est attribué à la quantité des  $\cdot OH$  et  $O_2\cdot^-$  qui n'augmentent pas à la surface de  $TiO_2$  car la concentration de ce dernier est constante ( $[TiO_2] = 1\ g.L^{-1}$ ) mais leur quantité diminue avec l'augmentation de la concentration de IP par effet écran.



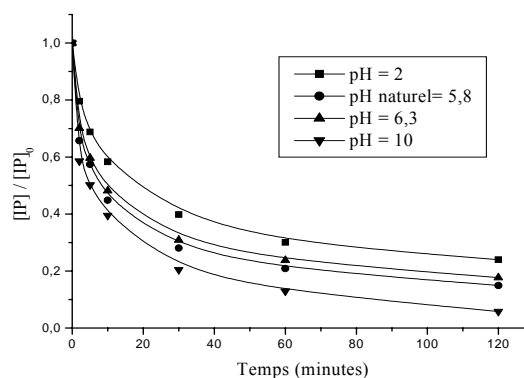
**Figure 2.** Effet de la concentration initiale de l'isoproturon sur la cinétique de la photodégradation,  $TiO_2$  Degussa P25 ( $1\ g.L^{-1}$ ).



**Figure 3.** Effet de la concentration initiale de l'isoproturon sur la constante de dégradation de l'isoproturon après 30 min d'irradiation,  $TiO_2$  Degussa P25 ( $1\ g.L^{-1}$ )

### III-3- Influence du pH

Le pH est un paramètre important parce qu'il affecte la surface du semiconducteur ainsi que la taille et la forme des agrégats. La dégradation de la solution isoproturon  $10^{-4}$  M est étudiée dans l'intervalle de pH 2-10 à  $1\ g.L^{-1}$  de  $TiO_2$  Degussa P25. Les solutions sont tamponnées avant leurs irradiations. La figure 4 montre les cinétiques de photodégradation de l'isoproturon en fonction du pH, l'alcalinisation du milieu réactionnel (pH=10) accélère la disparition de l'isoproturon ceci est attribué à l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle :



**Figure 4.** Influence du pH sur la dégradation photocatalytique de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en suspension aqueuse de  $TiO_2$  Degussa P25 ( $1\ g.L^{-1}$ ).

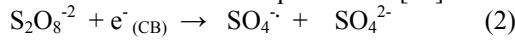
### III - 4 - Influence des accepteurs d'électron :

L'étape principale de la perte d'énergie en photocatalyse est la recombinaison trou / électron [13]. L'ajout d'accepteurs d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison.

L'oxygène moléculaire est habituellement employé comme accepteur d'électron dans la réaction de la photocatalyse hétérogène.

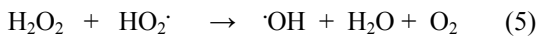
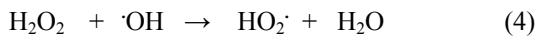
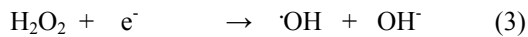
L'addition des accepteurs d'électron augmente le taux de dégradation par trois voies distinctes :

- (i) - en empêchant la recombinaison trou / électron en acceptant l'électron éjecté vers la bande de conduction,
- (ii) - l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyle,
- (iii) - produisant d'autre espèce oxydante comme ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) dans le cas de l'utilisation des persulfates [14].

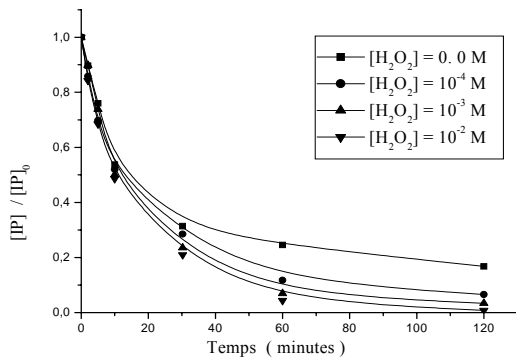


### III-4- 1- Effet du peroxyde d'hydrogène

Le potentiel de réduction du peroxyde d'hydrogène est :  $E(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}^{\cdot}) = 800 \text{ mV}$  [15]. Le peroxyde d'hydrogène accélère la photodégradation des composés organiques par réactions photoassistées à cause de son puissant pouvoir oxydant et son caractère de dissociation en radicaux hydroxyle. Cela peut être expliqué par trois voies :



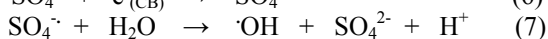
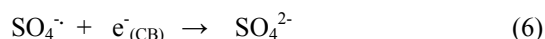
La figure 5 montre que l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la dégradation de IP. Elle est totale après 120 minutes d'irradiation en présence de  $10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.



**Figure 5.** Influence de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la transformation photocatalytique d'une solution isoproturon ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

### III-4-2- Effet des ions persulfates

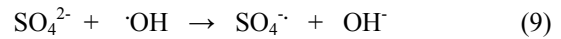
Le radical hydroxyle peut réagir avec l'électron photogénéré et les molécules d'eau :



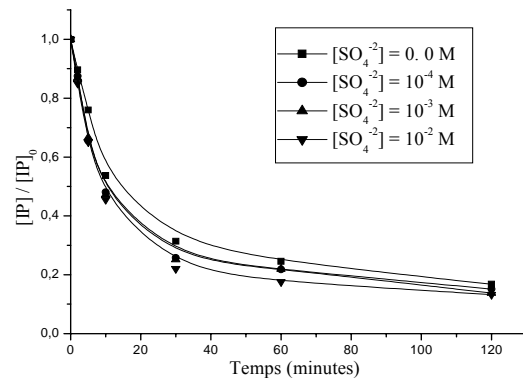
Le radical anion sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) possède un grand pouvoir oxydant ( $E^0 = 2,6 \text{ eV}$ ) participe au processus photocatalytique. L'élévation de la concentration des  $\text{SO}_4^{2-}$  (équation 2) réduit l'activité photocatalytique en s'adsorbant sur la surface de  $\text{TiO}_2$  [16, 17, 18], réagissant avec trous positifs :



$\text{SO}_4^{2-}$  peuvent aussi réagir avec les radicaux hydroxyle : fi



La figure 6 montre que l'addition des ions persulfates accélère la dégradation de IP et que cette dernière est proportionnelle à la concentration en persulfates ajoutée à la solution dans l'intervalle :  $10^{-4}$ - $10^{-2} \text{ M}$ .



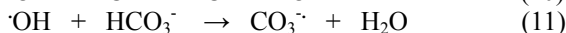
**Figure 6.** Influence des persulfates sur la disparition de l'isoproturon ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

### III – 5 - Influence des anions

La cinétique de disparition des polluants peut être modifiée par quelques anions présents dans les eaux, tels que les ions hydrogénocarbonates, nitrates, chlorures et sulfates. Leurs effets peuvent s'interpréter par l'occupation des sites actifs du catalyseur et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Les

**DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ISOPROTURON EN SUSPENSIONS AQUEUSES DU BIOXYDE DE TITANE IRRADIEE PAR UV: CINETIQUE DE DEGRADATION, PRODUITS INTERMEDIAIRES ET MECANISME REACTIONNEL**

ions chlorures et hydrogénocarbonates associent les deux effets [19, 20] et réagissent selon les équations suivantes :

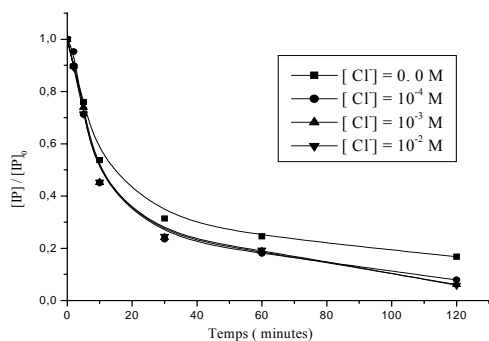


Les ions sulfates sont adsorbés à la surface de  $\text{TiO}_2$  et réagissent avec les trous- positifs [21] (équation 8). Les sulfates et les chlorures ne peuvent pas intervenir en solution dans le processus de dégradation du substrat par effet photoinducteur ou par effet écran car leurs absorbances est nulle dans nos conditions expérimentales. Concernant les ions nitrates, il a été montré qu'ils s'adsorbent faiblement à la surface du bioxyde de titane [22] et ont de ce fait, peu d'incidence sur la photodégradation des polluants.

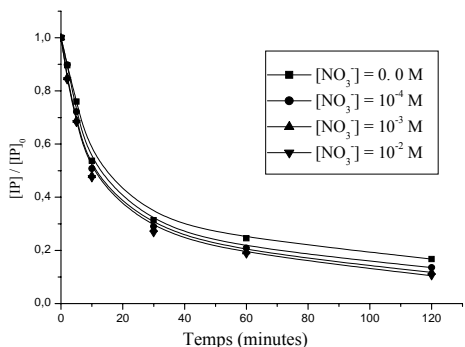
Les figures 7, 8 et 9 montrent l'influence des anions inorganiques :  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  sur la transformation de l'isoproturon photocatalysée par  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (1 g.L<sup>-1</sup>).

l'isoproturon photocatalysée par  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (1 g.L<sup>-1</sup>).

**Figure 7.** Influence des sulfates sur la disparition de l'isoproturon (10<sup>-4</sup> M) en présence de  $\text{TiO}_2$  (1 g.L<sup>-1</sup>).



**Figure 8.** Influence des chlorures sur la disparition de l'isoproturon (10<sup>-4</sup> M) en présence de  $\text{TiO}_2$  (1 g.L<sup>-1</sup>).



**Figure 9.** Influence des nitrates sur la disparition de l'isoproturon (10<sup>-4</sup> M) en présence de  $\text{TiO}_2$  (1 g.L<sup>-1</sup>).

Les figures 7, 8, 9 montrent une légère amélioration des cinétiques de disparition de l'isoproturon par photocatalyse hétérogène lors de l'introduction des anions.

L'effet accélérateur des anions : sulfates, chlorures et nitrates atteint un palier dans tout le domaine de concentration allant de 10<sup>-4</sup>M à 10<sup>-2</sup> M. Ceci peut facilement s'expliquer par le fait que la surface du semiconducteur est saturée en concentration IP et anions.

### III – 6- Influence de l'ajout du tertiobutanol

Les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir soit des mécanismes entre le trou positif et le substrat adsorbé sur le semiconducteur [23, 24] soit des réactions entre un radical photogénéré en particulier  $\cdot\text{OH}$  et le substrat adsorbé sur les particules. Le mécanisme de la réaction entre les radicaux hydroxyle [25] et le substrat n'exclut pas le mécanisme par les trous positifs.

Des solutions d'isoproturon ont été irradiées en présence de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en ajoutant de petite quantité (0,2 % et 1,2 %) du tertiobutanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle afin d'évaluer la participation de ces derniers au processus photocatalytique dans le mécanisme réactionnel. La figure 10 montre que la vitesse initiale de la disparition de IP diminue régulièrement avec l'augmentation de la concentration du tertiobutanol jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 0,6 %. Cela signifie qu'à partir de 0,6 % de tertiobutanol tous les radicaux  $\cdot\text{OH}$  formés sont piégés ce qui correspond à un taux d'inhibition d'environ 68%. Les 32% de réaction photocatalytique ne faisant pas intervenir les radicaux hydroxyle indiquent qu'un autre mécanisme opère simultanément avec celui faisant intervenir les radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Il s'agit en toute vraisemblance de l'oxydation par le trou positif. Effectivement après 60 minutes d'irradiation, 40 % et 23 % d'isoproturon disparaît respectivement avec des proportions de 0,2 % et 1,2 % de tertiobutanol alors qu'en absence d'alcool la disparition est de 76 % pour le même temps d'irradiation, ce qui confirme la participation des trous positifs dans le processus photocatalytique.

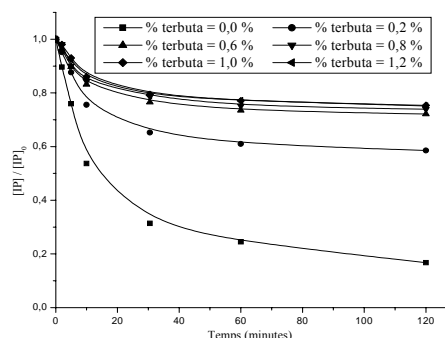
Le taux d'inhibition maximale est calculé par l'équation :

$$\% \text{ voie des } \text{OH}\cdot = \text{taux d'inhibition maximale} = \left[ \frac{(v_0)_{\text{max}} - (v_0)_{\text{min}}}{(v_0)_{\text{max}}} \right] \times 100 = 68 \%$$

Ou :

$(v_0)_{\text{max}}$  : vitesse initiale maximale (0 % de tertiobutanol)

$(v_0)_{\text{min}}$  : vitesse initiale minimale (0,6 % de tertiobutanol)

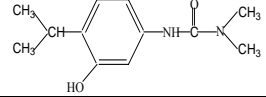
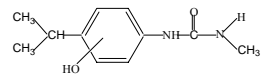
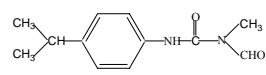
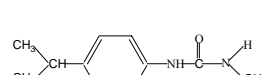
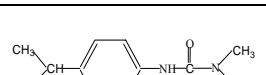
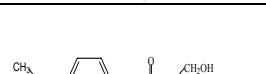


**Figure 10.** Influence du tertiobutanol sur la cinétique de phototransformation de l'isoproturon ( $10^{-4}$  M) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

### III – 7- Identification des photoproduits et mécanismes de dégradation :

Plusieurs pics sont apparus dans le chromatogramme de CLHP du mélange irradié. Les cinq photoproduits principaux ont été identifiés (tableau 1) par spectroscopie de masse et analogie avec les études de photodégradation du diméthylphénylurée et leurs photoproduits [26, 27, 28, 29].

**Tableau 1.** Produits de dégradations et proposition de leurs structures.

N	m/z [M + H] <sup>+</sup> ESI <sup>+</sup>	Temps de rétention (minutes)	Structure
P1	193 162, 150, 136	10,56	
P2	209 179, 166, 92	11,83	
P3	220 219	11,33	
P4	193 150, 136, 94	12,33	
P5	193 181, 136	12,62	
P6	245 223, 162, 181	15,55	

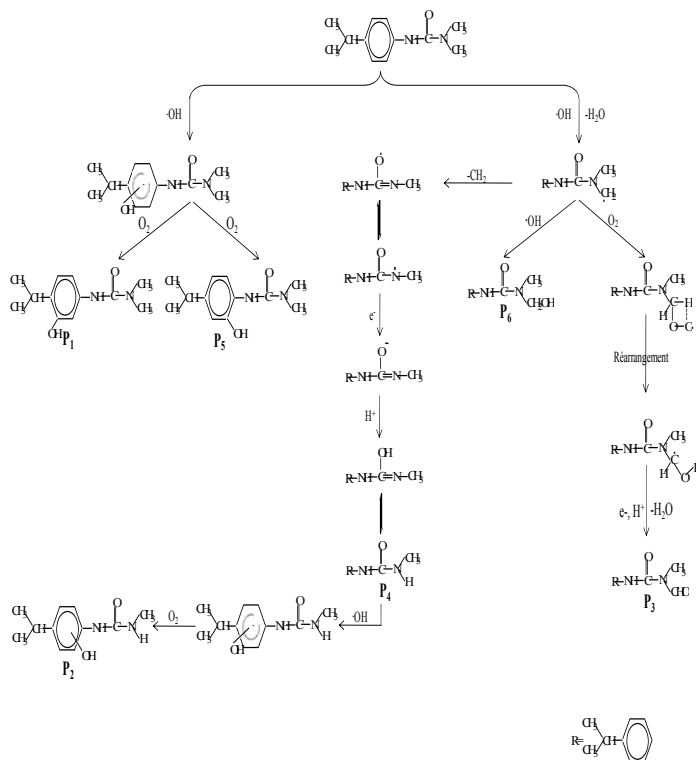
**P1 et P5 :** L'oxydation de IP par  $\cdot\text{OH}$  passe par la formation d'un adduit radicalaire IP...OH suivie d'une oxydation par l'oxygène moléculaire. L'hydroxylation en *ortho* de la fonction urée conduit au P5 et en position *meta* de la fonction urée conduit au P1.

**P3 :** L'étape primaire repose sur l'arrachement d'un proton par  $\cdot\text{OH}$  suivie de la fixation de  $\text{O}_2$  sur le radical formé (radical péroxy). Après réarrangement puis déshydratation, un électron et un proton se fixe sur le radical pour donner le P3.

**P4 :** La déméthylation sur la fonction urée peut être initiée probablement par une attaque électrophile du radical  $\cdot\text{OH}$  libérant  $\text{CH}_3\text{OH}$ . En présence d'électron et de proton le radical forme donne P4.

**P2 :** Le P2 est obtenu à partir de P4 qui est oxydé par  $\cdot\text{OH}$  suivie d'une oxydation par l'oxygène moléculaire.

**P6 :** Le photoproduit P6 est obtenu après fixation successive de deux  $\cdot\text{OH}$  sur l'Isoproturon puis libération d'une molécule d'eau.



**Schéma 1.** Mécanisme réactionnel

## CONCLUSION

La dégradation photocatalytique de l'isoproturon a été étudiée en utilisant différents paramètres tels que la concentration en catalyseur, la concentration en substrat, le pH et en présence d'accepteurs d'électron comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) et en présence de quelques ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ). L'augmentation de la concentration du  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 accélère la dégradation photocatalytique de l'isoproturon jusqu'à l'obtention d'un plateau autour  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ . Le taux de dégradation de l'isoproturon diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en substrat dans l'intervalle de concentration :  $0,5$  à  $3 \times 10^{-4}$  M. L'acidification du milieu réactionnelle ralentit les cinétiques de disparition du substrat tandis que son alcalinisation les accélère ; une formation plus efficace des radicaux d'hydroxyle se produit en milieu alcalin. Le processus photocatalytique s'améliore avec

l'augmentation de la quantité des accepteurs d'électrons ( $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ) incorporés à la solution, dans le domaine  $10^{-4}$  M à  $10^{-2}$  M. La photocatalyse pourrait être utile comme technique de prétraitement pour réduire la toxicité des eaux polluées.

## REFERENCES

- [1] Lopez A., Mascolo G., Foldenyi R. and Passino R., *Water Sci. Technol.* Vol. 34, N° 8 (1996), pp. 351.
- [2] In: C.D.S. Tomlin, (1994) *The Pesticide Manual* (Tenth edition.), British Crop Protection Council, Farnham, UK, (1994) Editor, pp. 611.
- [3] Spliid NH. and Koppen B., *Chemosphere*, Vol. 37, N° 7 (1998), pp. 1307.
- [4] Dupas S., Scribe P., Etcheber H., Saliot A., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 58, (1995), pp. 397.
- [5] L. Nitschke L. et Schussler, *Chemosphere* Vol. 36, N° 34, (1998), pp. 35.
- [6] Parra S., Sarria V., Malato S., Péringer P. and Pulgarin C., *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 27, N° 3, (2000), pp. 153.
- [7] Henze M., Harremoës P., J. La Cour Jansen and E. Arvin, (2000), Springer-Verlag, Berlin.
- [8] Wilderer P. and Wuertz S., *Modern Scientific Tools in Bioprocessing*, (2002), *Modern Scientific Tools in Bioprocessing*, Elsevier, Amsterdam.
- [9]- Lapertot M. M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A. and Pulgarin C., *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, Vol. 186, (2007), Vol. 186, pp34-40.
- [10] Javier F. Benitez et al., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 138, (2006), pp278-287.
- [11] Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J. and Malato J., *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, Vol. 185, (2007), pp.354-363.
- [12] Toepfer B., Gora A. and Puma, G. Li., *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 68, (2006), pp. 171-180.
- [13] Muruganandham M. et Swaminathan M., *Dyes Pigments*, Vol 68, (2006), pp 133-142.
- [14] Wardman P., *J. Phys. Chem.*, Vol. 18, (1989), pp. 1637-1755.
- [15] Amalric L., Guillard C., and P.Pichat, *Water, Es. Chem. Intermed.*, Vol. 20, (1994), pp.579-594.
- [16] Muneera M. et Bahnemann D., *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 36, (2002), pp. 95-111.
- [17] So C. M., Cheng M. Y., Yu J. C., *Chemosphere*, Vol 46, (2002), pp. 905-912.
- [18] Abdullah M., Low G. K. C., Matthews R. W., *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, (1990), pp. 6820-6825.
- [19] Glaze W. H., Kang J.-W., *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 28, (1989), pp.1573-1580.
- [20] Low G. K. C., McEvoy S. R., Matthews R. W., *Environ. Sci. Technol.* Vol. 25, (1991), pp. 460-467.
- [21] D' Oliveira J. C. J., Al-Sayyed G. and Pichat, P., *Environ. Sci. Technol*, Vol 24, (1990), pp. 990-996.
- [22] Buxton G. V., Greenstock. C. L., helman W. P and Ross A. B., *J. Phys. Chem.*, Vol. 17, (1988), pp. 513.
- [23] Oktomoto K. I., oktamoto Y., Tanaka H., et Itaya A., *Bull. Chem. Jpn.*, Vol. 58, (1985), pp. 2023-2028.
- [24] Xu. Y et Langford H., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, Vol 37, (2003), pp. 2310-2316.
- [25] Mazellier, Jirkovsky', J., Bolte, M, *Pestic. Sci.*, Vol. 49b, (1997), pp. 259-267.
- [26] Poulain L., Mailhot, G., Wong-Wah-Chung, P., Bolte, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 159, (2003), pp. 81-88.
- [27] Nélieu S., Shankar M. V., Kerhoas L., J. Einhorn, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 193, (2008), pp. 1.
- [28] Hallaja S., A. Amine-Khoja, ter Halle A., Boulkamh A., Richard, C., *Chemosphere*, Vol. 69, (2007), 147.
- [29] Měšťánková H., G. Mailhot, J. Pilichowski, J. Krýsa, J. Jirkovský, M. Bolte, *Chemosphere*, 57, (2004), 1307-1315.