

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ANIMALE

N° d'ordre : 84/TS/2010  
N° de série : 04/SN/2010

***THESE***

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences en Biochimie**

*Option : Chimie Analytique de l'Environnement*

*Par : KOUACHI-MAMMOUCHE NADIA*

**HYDROXYLATION, NITRATION ET NITROSATION  
DES DERIVES PHENOLIQUES PAR EXCITATION  
DES IONS NITRATES EN SOLUTION AQUEUSE**

**Soutenu le : 01 /07 /2010**

*Devant Le Jury :*

<b>Président</b>	<b>BOULAHROUF Abderrahmane</b>	<b>Pr. Université Mentouri-Constantine</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>SEHILI Tahar</b>	<b>Pr. Université Mentouri-Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>BOUSSABOUA Hacene</b>	<b>Pr. Université Mentouri-Constantine</b>
<b>Examineur</b>	<b>MEDJRAM Med Salah</b>	<b>Pr. Université de Skikda</b>
<b>Examineur</b>	<b>DELIMI Rachid</b>	<b>Pr. Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>GHORAB Med Fouzi</b>	<b>MC Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Membre Invité</b>	<b>DJEBBAR Kamel</b>	<b>Pr. Université Mentouri-Constantine</b>

**Année Universitaire : 2009-2010**

*A mes enfants : Rym, Meriem et Zinedine  
A mon mari Nasserredine  
en témoignage de toute mon affection.  
Que Dieu me les garde.*

## Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et Directeur du LSTE pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine, qui a assuré la direction de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et son soutien chaleureux. Qu'il soit assuré de mon entière et profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie Monsieur, A. BOULAHROUF Professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de présider ce jury.

Je remercie vivement Messieurs les membres du jury :

- Monsieur H. BOUSSEBOUA Professeur à l'Université Mentouri de Constantine,
- Monsieur M.S. MEDJRAM Professeur à l'Université de Skikda,
- Monsieur R. DELIMI Professeur à l'Université Badji Mokhtar – Annaba,
- Monsieur M.F. GHORAB Maître de Conférences à l'Université Badji Mokhtar – Annaba,
- Monsieur K. DJEBBAR Professeur et chef d'équipe au laboratoire LSTE, Université Mentouri de Constantine.

Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie du fond de mon cœur tous les membres du LSTE pour leur gentillesse et leur soutien moral.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Ch-I. Synthèse Bibliographique</b>	
<b>I- Les nitrates dans la nature</b> .....	6
I-1-Le cycle naturel de l'azote.....	7
I-1-1-Les sols.....	7
I-1-2- L'océan.....	8
I-1-3-L'atmosphère.....	9
I-2- NOx et Nitrates dans l'atmosphère.....	10
I-2-1- La famille NOx.....	10
I-2-2- Les Nitrates.....	12
<b>II- Photolyse de l'eau</b> .....	19
<b>III- Photolyse des solutions aqueuses de nitrates</b> .....	21
<b>IV- Les procédés d'oxydation avancée</b> .....	24
IV-1-Les radicaux hydroxyle.....	26
IV-2-Mécanismes de dégradation par les radicaux hydroxyle.....	26
IV-2-1-Addition électrophile sur les noyaux aromatiques.....	27
IV-2-2-Abstraction d'atomes d'hydrogène.....	32
IV-2-3-Transfert électronique.....	32
<b>V- Photodégradation des dérivés phénoliques</b> .....	33
V-1-Photolyse directe.....	33
V-2-Photocatalyse par les semi-conducteurs.....	37

V-3-Phototransformation induite par les sels de fer.....	41
V-4-Phototransformation induite par les substances humiques.....	42
V-5-Phototransformation induite par les ions nitrates et nitrites.....	43
V-5-1-Phénol.....	43
V-5-2-Chlorophénols.....	45
V-5-3-Nitrophénols.....	46
V-5-4-Méthylphénols.....	47
V-5-5-Réactions de photonitration et photonitrosation des composés organiques.....	48
<b>VI-Sonodégradation des dérivés phénoliques (Ultrasons).....</b>	<b>51</b>
<b>VII-Biodégradation .....</b>	<b>53</b>
VII-1-Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques (linéaires et ramifiés)..	55
VII-1-1-Les alcanes linéaires.....	55
VII-1-2-Les alcanes ramifiés.....	55
VII-2-Biodégradation des dérivés phénoliques.....	62
 <b>Ch-II. Partie Expérimentale</b>	
<b>I-Réactifs.....</b>	<b>68</b>
I-1-Caractéristiques des produits commerciaux.....	68
I-2-Synthèse des produits non commerciaux.....	68
<b>II-Dispositif d'irradiation.....</b>	<b>69</b>
<b>III-Techniques d'analyse.....</b>	<b>70</b>
III-1-pH-métrie.....	70
III-2-Spectrophotométrie UV-Visible.....	70

III-3-Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	70
III-4-Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la masse (GC-MS)...	71
III-5-Actinométrie chimique.....	71
III-5-1-Actinométrie au ferrioxalate.....	71
III-5-2-Actinométrie à l'oxalate d'uranyle.....	72

### **Ch-III. Caractéristiques Spectrophotométriques**

I-Propriétés spectrophotométriques des dérivés phénoliques	74
II- Spectres d'absorption des substrats	75

### **Ch-IV. Résultats et Discussions**

<b>I-Photolyse directe des substrats à 310 nm.....</b>	<b>80</b>
<b>II-Photolyse des substrats par excitation des ions nitrates à 310 nm .....</b>	<b>81</b>
II-1-Réaction photoinduite sur le phénol .....	81
II-2-Réaction photoinduite sur le 2-chlorophénol.....	85
II-3-Réaction photoinduite sur le 2-méthylphénol.....	89
II-4-Réaction photoinduite sur le 2-nitrophénol.....	93
<b>III-Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la transformation des substrats étudiés.....</b>	<b>96</b>
III-1-Influence de la concentration en oxygène.....	96
III-2-Influence du pH.....	97
III-3-Influence de la concentration des ions nitrates.....	98
III-4-Influence de la nature des substrats sur la cinétique de dégradation.....	100

<b>IV-Comportement photochimique des photoproduits majoritaires</b>	102
<b>obtenus.....</b>	102
IV-1-Cas du pyrocatechol.....	105
IV-2-Cas du 4-nitrisophenol.....	
<b>Ch-V-Mécanisme réactionnel</b>	
I- Hydroxylation des dérivés phénoliques	108
II- Photonitration et photonitrosation des dérivés phénoliques	109
<b>Conclusion.....</b>	111
<b>Références bibliographiques.....</b>	113
<b>Annexe.....</b>	132
<b>Résumés.....</b>	142

# **Introduction**

## **Introduction**

Depuis quelques années, l'actualité révèle un intérêt croissant pour la protection des milieux naturels et en particulier pour la qualité des eaux. La pollution des ressources environnementales, notamment des eaux superficielles et souterraines, est une conséquence directe du développement industriel accéléré qui modifie le fonctionnement de ce système par l'introduction de déchets. La connaissance des effets induits par un déchet, au sens large du terme, tant sur le plan des mécanismes de contamination (transfert, rétention, accumulation,...) que sur le plan des impacts (pollution des eaux), aboutit à une aide à la gestion et au recyclage des composés chimiques ainsi qu'à la gestion des ressources en eaux.

Plus de cinq millions de composés chimiques ont été synthétisés jusqu'à présent et parmi eux sept cent milles sont utilisés à travers le monde. Il en découle qu'une des préoccupations récentes dans le domaine de l'environnement concerne des composés chimiques susceptibles d'être répandus volontairement ou accidentellement dans les milieux aquatiques ou terrestres et peuvent être responsables d'effets toxiques graves vis à vis de l'homme, de la flore et de la faune. Une telle prévision doit être fondée sur des essais de laboratoire bien définis et reproductibles plutôt que sur des essais sur terrain qui ne fournissent que des données d'intérêt localisé.

En 1982, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) publie une liste de 129 produits considérés comme polluants prioritaires <sup>[1]</sup>. Sur cette liste figurent les dérivés phénoliques tels les méthylphénols (crésols), les chlorophénols et les nitrophénols. Ces derniers sont en effet, largement utilisés dans l'industrie, en particulier dans le domaine des pesticides. Les crésols servent entre autre comme produit de base à la fabrication des insecticides destinés à l'industrie de la prévention du bois et leur utilisation varie des insecticides et fumigeants jusqu'aux désinfectants et bactéricides des bois <sup>[2,3]</sup>.

Les chlorophénols sont surtout utilisés dans la synthèse des herbicides (le Curacron dérivé du 2-chlorophénol) et des insecticides ( le Chlorthion dérivé du 3-chlorophénol). Quant aux nitrophénols, eux aussi, ils interviennent dans la synthèse des herbicides (le Nitrofen) et des insecticides (le Paraoxan, le Parathion dérivés du 4-nitrophénol).

Les dérivés phénoliques ont donc de nombreuses applications industrielles. Ils peuvent être alors des produits de dégradation biotique et abiotique de divers pesticides et, à ce titre, ils s'accumulent facilement dans le sol et les milieux aquatiques. Ces milieux contiennent des matières organiques naturelles ou d'origine anthropique et malheureusement de plus en plus de nitrates.

En général, la charge des eaux en nitrates ne dépasse pas  $10 \text{ mg.l}^{-1}$ , cependant une tendance régulière à l'augmentation de ce taux, tant dans les eaux de surface que souterraines a été signalée ces dernières années. Ainsi en Angleterre, le taux moyen de nitrates est passé de  $17,6 \text{ mg.l}^{-1}$  en 1968 à  $39,6 \text{ mg.l}^{-1}$  en 1973 ; toujours en Angleterre la concentration en nitrates dans les eaux souterraines allait de  $52,8 \text{ mg.l}^{-1}$  à plus  $96,8 \text{ mg.l}^{-1}$  en 1974 et aux U.S.A, dans beaucoup de puits de ferme, la concentration en nitrates peut varier de 45 à  $450 \text{ mg.l}^{-1}$  [4].

La concentration des nitrates est de  $30 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$  près de l'Antartic Peninsula [5] et de  $10 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$  dans la mer de Sargasso [6]. Les ions nitrates sont répandus sur les cultures, ces fertilisants sont entraînés par les pluies vers les cours d'eau où polluent les nappes phréatiques en diffusant dans le sol. L'eau est considérée non potable selon la loi lorsque sa teneur en ions nitrates dépasse  $50 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Bien que tous les auteurs soient unanimes à reconnaître la quasi innocuité des nitrates, ils n'en soulignent pas moins le risque de déséquilibre écologique pour les eaux de surface et le danger évident de leurs produits de transformation dans les organismes vivants : nitrites, nitrosamines, ce qui posera à plus ou moins long terme le problème de l'abandon de certains captages de ces eaux de surface si l'on n'arrive pas à maîtriser l'évolution de cette pollution azotée.

La toxicité directe des nitrates apparaît difficile à se dissocier de la réduction bactérienne intervenant in vivo.

Transformés en nitrites par l'organisme, les nitrates peuvent provoquer la transformation de l'hémoglobine en "méthémoglobine", et provoquer ainsi un mauvais transfert de l'oxygène vers les cellules (méthémoglobinémie). En 1945 Comely a décrit pour la première fois aux U.S.A la « cyanose de l'eau de puits » en insistant sur le risque de méthémoglobinémie lors de la préparation de biberons pour les bébés avec une eau chargée en nitrates [7]. Cette pathologie concerne essentiellement les nourrissons de moins de six mois. Aucun effet cancérigène n'a été constaté sur l'homme.

Les nitrates peuvent être dangereux par effet d'accumulation (certains produits alimentaires peuvent également apporter des doses significatives de nitrates (carotte, salade, saucisson...)).

Au-delà de 100 mg par litre, l'eau ne doit pas être bue ni utilisée dans la préparation des aliments. Les autorités sanitaires doivent assurer l'information des populations en cas de dépassement de la norme. Les pollutions par les nitrates font l'objet de programmes prioritaires <sup>[8]</sup>.

Cependant, les nitrates peuvent aussi jouer le rôle de dépollueurs des eaux de surface. En effet, dans les compartiments aquatiques, le rayonnement solaire peut induire des réactions de photolyse. La transformation photochimique est la principale voie de disparition des composés chimiquement stables et peu biodégradables. Certains composés n'absorbant pas la lumière solaire peuvent subir une transformation photo induite par les ions nitrates présents dans les eaux naturelles. Ces ions absorbent la lumière solaire avec un maximum situé à 302 nm avec un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 7,92 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  selon Von Sonntag et coll <sup>[9]</sup>, et leur excitation conduit à la formation de radicaux hydroxyle qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organiques avec une constante de vitesse proche de celle d'un processus contrôlé par la diffusion. Les ions nitrates sont considérés comme l'une des principales sources de radicaux hydroxyle dans les eaux naturelles <sup>[10,11]</sup>.

Le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle obtenus par Warneck et Wurzinger, était nettement supérieur au rendement quantique de formation d'oxygène atomique par irradiation à 305 nm de solution aqueuse aérées <sup>[12]</sup> :

$$\phi_{\cdot\text{OH}} = (9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \quad \phi_{\text{O}} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$$

La photolyse des nitrates conduit à la formation de nitrites et de nombreux radicaux :  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NO}\cdot$ ,  $\text{NO}_2\cdot$ . La présence de nitrates lors de la photolyse d'une eau peut engendrer de nombreux problèmes :

Compétition vis à vis des photons entre les différentes espèces réactives.

Formations de produits potentiellement toxiques : composés aromatiques nitrés ou nitrosés par réaction de radicaux formés avec les dérivés phénoliques. Si les oxydations produites par l'excitation des ions nitrates sont généralement bénéfiques sur le plan de l'environnement, la toxicité de certains dérivés nitrés ou nitrosés a été bien reconnue.

Comme tous les micropolluants organiques, les dérivés phénoliques peuvent se transformer sous l'action des micro-organismes vivants qui se trouvent naturellement dans les milieux

aquatiques <sup>[13]</sup>. Ils subissent alors une biodégradation (processus de dégradation moléculaire de substances organiques par l'action de micro-organismes aérobies ou anaérobies).

La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle est rapportée d'une part à la faculté d'être dégradé et d'autre part à la vitesse de la digestion du produit dans le milieu biologique. La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire dès lors disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (croissance du vivant). Toutefois, la capacité de l'écosystème à absorber les produits biodégradables est limitée, créant ainsi un risque d'engorgement comme par exemple l'eutrophisation des étangs.

Divers auteurs exposent des études basées sur l'utilisation des dérivés phénoliques comme principale source de carbone et d'énergie par une microflore complexe <sup>[14,15]</sup> ou des souches pures <sup>[13]</sup>.

Le travail présenté ici a pour objectif d'étudier les réactions de photolyse dans un milieu complexe constitué de phénol ou de dérivés phénoliques *ortho*-substitués en présence de nitrates.

Au cours de cette étude, nous avons abordé plus spécifiquement le comportement photochimique de quatre substrats (phénol, 2-chlorophénol, 2-méthylphénol et 2-nitrophénol). Nous avons fixé les principaux paramètres physico-chimiques pouvant influencer et orienter les interactions, tels que la concentration des ions nitrates, le pH du milieu et la teneur en oxygène. Nous nous sommes placés dans des conditions de concentration et d'irradiation UV proches de la réalité dans l'environnement afin d'analyser les photoproduits résultants de l'excitation des ions nitrates en présence des différents substrats, de déterminer la cinétique et l'ordre de la réaction de leur disparition et de contribuer à mieux comprendre le mécanisme de ces réactions.

Dans le chapitre I, nous présentons une synthèse bibliographique sur les nitrates dans la nature et sur l'état actuel des connaissances de la photo et biodégradation de nos micropolluants.

Le chapitre II concerne la partie expérimentale où nous exposons le matériel et les techniques expérimentales mises en œuvre pour l'accomplissement de cette étude.

Le chapitre III regroupe les propriétés spectrophotométriques de nos substrats et des ions nitrates.

Quant au chapitre IV, le plus important de ce travail, il est consacré à la phototransformation du phénol, du 2-chlorophénol, du 2-méthylphénol et du 2-nitrophénol en présence des ions nitrates. Nous y examinons l'étude cinétique, l'étude analytique et l'influence des différents paramètres ainsi que l'évolution de certains photoproduits. Nous avons également étudié le comportement photochimique de deux photoproduits, le pyrocatechol pour sa formation majoritaire et le 4-nitrosophénol pour sa grande toxicité.

Enfin, au chapitre V nous proposons un mécanisme réactionnel de nos réactions pour mieux comprendre l'interaction des ions nitrates sur les différents substrats étudiés.



# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

## I- Les nitrates dans la nature

L'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) est généralement connu sous sa forme d'engrais massivement utilisée par l'agriculture moderne. Il fournit la matière azotée nécessaire à l'élaboration des acides aminés et des protéines indispensables à la croissance végétale, Smil (1997) <sup>[16]</sup>. Si le nitrate n'est pas le seul nutriment indispensable aux plantes (phosphore, magnésium, calcium etc...), il est unique par son impact sur le rendement des cultures. L'utilisation de nitrates à grande échelle par l'agriculture céréalière signe la fin des famines en Europe pourtant encore fréquentes jusqu'en 1950. Malheureusement, une utilisation généralement excessive des engrais a un impact sanitaire problématique sur la santé animale ou humaine, WHO (1985) <sup>[17]</sup> à travers de la contamination des nappes phréatiques. Le ruissellement des nitrates entraîne, de plus, une eutrophisation (développement anormal d'algues) des milieux aquatiques (les rivières, les plans d'eau ou les eaux côtières), perturbant ainsi gravement les écosystèmes, Schramm et Nienhuis (1996) <sup>[18]</sup>. Enfin, de façon moins visible, moins médiatique, c'est le cycle de l'azote à l'échelle du globe qui a été considérablement modifié par l'action de l'homme, Galloway et coll. (2004) <sup>[19]</sup>.

Pour aborder cet impact, on peut considérer la quantité de matière azotée "fixée" c'est-à-dire chimiquement ou biologiquement disponible dans les sols, les océans ou l'atmosphère. On constate que depuis 1950, la matière azotée disponible s'accroît fortement principalement à cause de la combustion des énergies fossiles et de l'utilisation massive d'engrais de synthèse. A la fin du siècle, la production d'azote fixé a doublé.

Quelles peuvent en être les conséquences sur le climat, sur la biodiversité ou sur notre mode de vie ?

Pour répondre à ces questions, il nous faut d'abord comprendre le cycle biogéochimique naturel de l'azote à l'échelle planétaire. Le nitrate, état final de nombreuses espèces azotées, joue un rôle clef : celui de témoin et de traceur du cycle de l'azote. Piégés dans les glaces polaires, les nitrates constitueraient des archives précieuses permettant de déceler le passé physico-chimique de l'azote atmosphérique, Delmas (1992)<sup>[20]</sup>; Legrand (1994)<sup>[21]</sup>. A l'aide d'outils expérimentaux puissants autorisant l'analyse du signal isotopique, on peut espérer, enfin, révéler l'évolution du cycle de l'azote depuis des centaines de milliers d'années et mieux comprendre l'évolution actuelle.

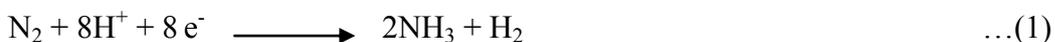
## I-1-Le cycle naturel de l'azote

L'atmosphère constitue une immense réserve d'azote dans sa forme diatomique  $N_2$ . De par la force de la triple liaison liant ses deux atomes d'azote, cette molécule est chimiquement peu réactive et non utilisable biologiquement. Le cycle biogéochimique de l'azote concerne donc les molécules azotées dites réactives (Nr) comprenant les formes inorganiques réduites ( $NH_x$ ), oxydées ( $NO_y$ ) et des composantes organiques (urée, amines, protéines, acides nucléiques). Les  $NH_x$  sont : l'ammoniac ( $NH_3$ ) et l'ion ammonium ( $NH_4^+$ ). La famille des  $NO_y$  est plus large : le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote ( $NO_2^-$ ), l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ), l'ion nitrate  $NO_3^-$  etc... Il existe une très grande diversité d'espèces chimiques azotées et d'intermédiaires réactionnels qui font l'immense complexité de la chimie atmosphérique. Pour donner une image plus globale du cycle de l'azote, on se contentera ici de suivre quelques espèces caractéristiques. L'une d'elles, le nitrate, de par sa grande stabilité thermodynamique, est souvent l'issue finale des espèces azotées. Le nitrate joue en plus un rôle primordial dans la biosphère comme vecteur facilement assimilable de matière azotée indispensable au monde végétal terrestre ou océanique.

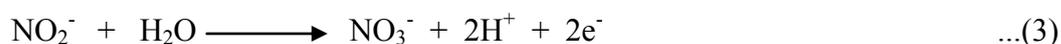
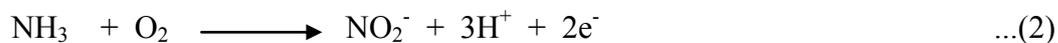
### I-1-1-Les sols

#### ◆ Cycle interne

La source naturelle d'azote dans les sols est la fixation biologique d'azote atmosphérique par des bactéries du genre *Azobacter* ou *Rhizobium*. La réaction chimique de fixation type est :

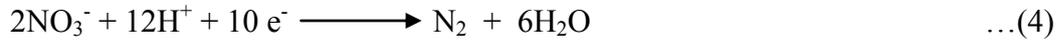


Pour briser la triple liaison du  $N_2$ , 16 molécules d'adénosine triphosphate (ATP), vecteur énergétique fondamental des êtres vivants, sont nécessaires. Le dihydrogène produit peut être utilisé pour redonner des électrons et de l'ATP. L'ammoniac ainsi produit sera oxydé en nitrites par les bactéries de genre *Nitrosomonas* et oxydé de nouveau en nitrates par *Nitrobacter*, Plaster (1997)<sup>[22]</sup>. Voici une nitrification typique :



Ce nitrate est facilement assimilé par les végétaux. Il fournit donc finalement l'azote nécessaire à la plante et à toute la chaîne alimentaire qui s'ensuit. De plus, le nitrate peut être décomposé en N<sub>2</sub> par les bactéries nitrifiantes (*Pseudomonas*, *Thiobacillus denitrificans*, *Micrococcus denitrificans*, etc...).

La dénitrification s'opère ainsi :



Ainsi le cycle de l'azote des sols est formé. Mais ce cycle est actuellement modifié par l'utilisation des engrais synthétiques (nitrates et composés ammoniacaux) qui s'ajoutent dans les sols et que la flore bactérienne n'est pas capable de traiter. L'excès se retrouve dans les rivières, les océans ou dans les nappes phréatiques.

#### ◆ Bilan global

En 1860, la production naturelle terrestre d'azote (Nr) était de 120 tétragrammes par an ou Tg/an (activité biologique + foudre). De plus, depuis le néolithique, l'homme cultive la terre (riz, légumes) et ces cultures ont un impact non négligeable Smith(1995) <sup>[23]</sup>. Pour l'année 1860, cet impact est estimé à 15 Tg/an par Galloway *et coll.*(2004) <sup>[19]</sup>. Au total, donc, 135 Tg/an sont produits dans les sols. La dénitrification des sols entraîne une perte de 98 Tg/an de Nr ; le reste est émis dans l'atmosphère 25 Tg/an (feux de biomasse, volatilisation, émissions végétales ou animales etc...) ou entraîné dans les rivières jusqu'à l'océan (30 Tg/an).

### I-1-2-L'océan

#### ◆ Cycle interne

Le cycle de l'azote océanique reste très similaire à celui du sol. Les bactéries essentiellement les cyanobactéries, Partensky *et coll.* (1999) <sup>[24]</sup> y jouent encore un rôle prépondérant.

Elles sont fixées à la surface des débris organiques à des organismes ou sur le sol océanique. Elles transforment la matière azotée en nitrates qui avec d'autres nutriments (carbonates, phosphates et silicates) peuvent grâce au jeu des courants et de la diffusion être ramenés avec les eaux profondes et froides en surface et être assimilés par le phytoplancton ou transformés en N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O par dénitrification, Anikouchine et Sternberg (1981) <sup>[25]</sup>; Kuypers *et coll.* (2003) <sup>[26]</sup>.

◆ **Bilan global**

Longtemps sous estimée, la proportion d'azote fixée biologiquement à la surface prend une nouvelle ampleur, Capone et Montoya (2001) <sup>[27]</sup>. Même si les flux de Nr sont encore mal connus, Galloway *et coll.*(2004) <sup>[19]</sup>; Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup>, on estime la production de Nr par fixation à 121 Tg/an, soit une valeur proche de celle des continents. L'océan est aussiensemencé en Nr par déposition sèche et humide (16 Tg/an) et par les apports fluviaux (30 Tg/an). L'océan relâche peu de matière azotée dans l'atmosphère principalement de l'ammoniac et du protoxyde d'azote (4 Tg/an au total). La distribution spatiale à l'échelle du globe des zones de dénitrification et de fixation est présentée par Gruber et Sarmiento (1997) <sup>[29]</sup> grâce à un traceur N\* ; combinaison du nitrate et du phosphate dans les océans. Il en ressort que l'océan Atlantique Nord et la Méditerranée représentent des sources nettes d'azote fixe. Les puits par dénitrification sont l'océan Indien et l'océan Pacifique tropical.

**I-1-3-L'atmosphère**

Dans la troposphère, contrairement aux cycles de l'azote dans le sol et l'océan, les flux de matière azotée ne sont plus le fruit de l'action biologique mais plutôt du complexe physico-chimie atmosphérique. Il n'y a pas de fixation azotée à partir de N<sub>2</sub> sauf grâce à la foudre (5 Tg/an), mais il y a plutôt des équilibres chimiques complexes entre des différentes espèces primaires et secondaires organiques, des espèces intermédiaires réservoirs ou des radicaux extrêmement réactifs (·OH, NO<sub>3</sub>·) etc. Les mieux connus sont N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), et les nitrates. Le bilan atmosphérique s'équilibre grâce à la déposition sèche ou humide du Nr (34 Tg/an au total). Les nitrates représentent un puits par déposition de la matière azotée (principalement les NO<sub>x</sub>). Très solubles, il sont facilement absorbés par les gouttes d'eau dans les nuages ou les précipitations, Wurzler *et coll.*(1995) <sup>[30]</sup>. Associés à un aérosol, les nitrates peuvent aussi s'accumuler sur la surface de la Terre par déposition sèche c'est à dire par effet gravitationnel. L'analyse des nitrates déposés au sol constitue un traceur intéressant des NO<sub>x</sub>, espèces chimiques fondamentales dans la chimie de l'atmosphère.

## I-2- NO<sub>x</sub> et nitrates dans l'atmosphère

### I-2-1- La famille des NO<sub>x</sub>

- Les sources de NO<sub>x</sub>

Les principales sources de NO<sub>x</sub> atmosphériques sont les émissions du sol, de la foudre et de la combustion de la biomasse ou des énergies fossiles. La combustion des énergies fossiles est considérée comme la source majeure actuelle dans l'ensemble des études globales des sources de NO<sub>x</sub>, Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup>. C'est une combustion à haute température, à partir de l'azote contenu dans le carburant mais aussi dans l'air, Logan (1983) <sup>[31]</sup>. Quant aux feux de biomasse (8 Tg/an) par leur température plus faible, ils n'entraînent pas l'oxydation de l'azote atmosphérique N<sub>2</sub>. Les émissions biogéniques terrestres, de même ordre de grandeur que les feux de biomasse, peuvent devenir prédominantes en zone tropicale isolée où en zone agricole, Yienger et Levy, (1995) <sup>[32]</sup>.

#### ✓ La foudre

La foudre s'accompagne de formation de NO à raison de 5 Tg/an. La chaleur dégagée par le flux électrique de la foudre conduit à une dissociation thermique de l'oxygène mais non directement de l'azote, De Caria *et coll.* (2000) <sup>[33]</sup>.



#### ✓ L'oxydation de NH<sub>3</sub>

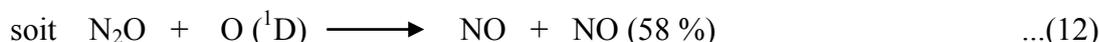
Cette oxydation constitue une source mineure (0,9 Tg/an) :



Ces processus réactionnels tirés de Logan (1983) <sup>[31]</sup> comportent des radicaux libres tels que ·OH, qui ont une importance primordiale dans la chimie atmosphérique, de part leur extrême réactivité car ils possèdent un électron non apparié.

#### ✓ La source stratosphérique

Provenant de la stratosphère, le NO peut être produit (0,1 Tg/an) par photolyse du N<sub>2</sub>O Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup> :



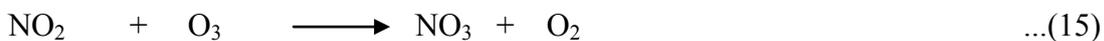
Les émissions provenant de la combustion d'énergie fossile sont relativement bien connues Benkovitz *et coll.*(1996) <sup>[34]</sup>, par contre les incertitudes sur les émissions provenant de la biomasse et des sols sont grandes, Davidson et Kinglerlee (1997)<sup>[35]</sup>; Yienger et Levy (1995) <sup>[32]</sup>; Brasseur *et coll.*(1999)<sup>[28]</sup>. Les feux de biomasse sont compris entre 4 et 24 Tg/an et l'émission provenant du sol est de 4-40 Tg/an. La foudre est aussi sujette à des incertitudes majeures estimées entre 2 à 20 Tg/an par Levy *et coll.*(1996) <sup>[36]</sup>. Le total des émissions de NO<sub>x</sub> peut donc varier considérablement d'une étude à l'autre mais il y a consensus sur la très grande sensibilité des NO<sub>x</sub> à l'activité humaine à travers l'industrie, les transports, la déforestation, Dignon (1992) <sup>[37]</sup> et les engrais chimiques.

✓ *Les puits de NO<sub>x</sub> :*

NO et NO<sub>2</sub> ont un temps de séjour atmosphérique relativement court comparé au CO<sub>2</sub> ou au CH<sub>4</sub>. En basse troposphère polluée, il est de l'ordre de 1 jour mais peut être de 5 à 10 jours en haute troposphère. Durant le jour, le puits dominant de NO<sub>x</sub> est l'oxydation atmosphérique de NO<sub>2</sub> par OH pour former de l'acide nitrique :



Durant la nuit, NO<sub>2</sub> peut être oxydé par l'ozone disponible pour former le radical NO<sub>3</sub>, un oxydant atmosphérique fort et précurseur du pentoxyde d'azote N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup> qui lui même, en présence d'eau, se transformera en acide nitrique.

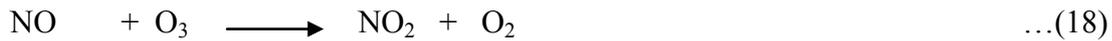


Il est à noter que NO<sub>3</sub> est un radical et non la forme ionique du nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'acide nitrique ainsi formé est soit capté par un aérosol, soit dissout dans la précipitation et entraîné jusqu'au sol, dans l'océan ou sur les calottes polaires.

Le flux total des puits est moins sujet à de grandes incertitudes que les sources. Mais l'estimation de l'impact présent et futur des activités humaines sur les NO<sub>x</sub> reste encore problématique car leurs transformations, leur transport et leur déposition sont très complexes et encore mal connus, Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup>.

- Chimie des NO<sub>x</sub> :

Pendant la journée, l'équilibre entre NO et NO<sub>2</sub> est rapide, de l'ordre de quelques minutes. NO est facilement oxydé en NO<sub>2</sub> par l'ozone atmosphérique, Logan (1983) <sup>[31]</sup>. La photolyse de NO<sub>2</sub> entraîne la recombinaison de l'ozone:



NO peut être aussi oxydé en N<sub>2</sub>O via des radicaux peroxydes mais c'est une réaction mineure. On constate de plus que durant la nuit, la réaction (19) :

(NO<sub>2</sub> + hν → NO + O (<sup>1</sup>D)) n'a plus lieu entraînant ainsi la chute de la concentration de NO. Cette concentration sera rapidement reconstituée au lever du soleil.

- Importance des NO<sub>x</sub> :

Les NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) sont une famille particulièrement importante du cycle de l'azote. Dans l'atmosphère, ils ont une forte réactivité chimique avec des composés fondamentaux tels que l'ozone (O<sub>3</sub>) ou le radical hydroxyle (·OH) qui définissent la capacité oxydative de l'atmosphère, Wennberg *et coll.*(1998) <sup>[38]</sup>. Les niveaux de NO<sub>x</sub> sont intimement liés au pouvoir photolytique troposphérique dont dépendent les cycles biogéochimiques majeurs, Thompson (1995) <sup>[39]</sup>.

Les NO<sub>x</sub> sont aussi considérés, à basse altitude comme des polluants majeurs, responsables de la création d'ozone troposphérique, Brunner *et coll.*(1998) <sup>[40]</sup> et nocifs pour les formes vivantes.

Reconstituer le passé atmosphérique des NO<sub>x</sub> constitue donc un outil précieux pour connaître l'évolution de l'atmosphère, estimer l'impact anthropique et prévoir les dangers sanitaires encourus par une société humaine fondée sur la combustion d'énergies fossiles.

Le nitrate, forme finale du NO<sub>x</sub>, déposé au sol, constitue un moyen d'étude accessible jusqu'en zone polaire, Wolff (1995) <sup>[41]</sup>.

### I-2-2- Les nitrates

Provenant de l'activité bactérienne, les nitrates constituent un élément majeur, indispensable à la vie de par leur rôle dans le règne végétal. Mais dans l'atmosphère, les nitrates représentent un puits à NO<sub>x</sub> car une fois formés, ils se déposent rapidement au sol. On les retrouve sous une forme gazeuse ou particulaire suivant les conditions physico-chimiques environnantes.

- **Un gaz ou une particule**

La forme gazeuse  $\text{HNO}_3$  est impliquée dans de nombreux processus atmosphériques comme les pluies acides ou la condensation de nuages polaires stratosphériques associées à la déplétion de l'ozone, Voigt *et coll.*(2000) <sup>[42]</sup>. C'est un acide fort et facilement soluble. Comme la particule de nitrate,  $\text{HNO}_3$  peut se déposer de façon humide ou sèche. Son temps de vie atmosphérique peut être très court, de l'ordre d'un jour jusqu'à plusieurs semaines voire un mois, Brasseur *et coll.*(1999) <sup>[28]</sup>. Cependant les vitesses de déposition des formes gazeuses sont typiquement plus grandes que les formes particulaires, Metzger *et coll.*2002) <sup>[43]</sup>.

En présence d'ammoniac, la forme particulaire du nitrate forme facilement un aérosol de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ): appelée aussi de façon plus large "aérosols". Au dessus de l'océan, elle peut se condenser sur des aérosols de sels de mer. Il existe aussi des particules d'acide nitrique (cristaux de  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dans les nuages polaires stratosphériques, Voigt *et coll.*(2000) <sup>[42]</sup>. Provenant aussi indirectement des  $\text{NO}_x$ , ces cristaux sont impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et peuvent constituer une source importante de nitrate troposphérique en Antarctique, Legrand et Kirchner (1990) <sup>[44]</sup>. De façon générale, les particules se déposent continuellement par processus sec (gravitation) ou humide c'est à dire par solubilisation dans une goutte d'un nuage suivie d'une précipitation.

Ainsi, suivant leur altitude, leur temps de résidence peut varier entre 5-10 jours, Prospero *et coll.*(1983) <sup>[45]</sup>. La partition entre gaz et particule reste encore mal connue. Etant fortement dépendante des conditions physico-chimiques (gaz et particules présentes dans l'air, photochimie) ou climatiques (température, saisonnalité), la partition gaz/aérosol présente une grande disparité géographique et une forte variabilité journalière et annuelle. Par exemple, la présence d'ammoniac peut transformer la forme gaz, en forme aérosol, Logan (1983) <sup>[31]</sup> :



Hara *et coll.*(1999) <sup>[46]</sup> ainsi que Metzger *et coll.*(2002) <sup>[43]</sup> constatent que la forme particulaire est favorisée durant l'hiver (ou la nuit). A l'inverse, l'été, la forme acide semble prédominante, Dibb *et coll.*(1998) <sup>[47]</sup>, une plus haute température favorisant la volatilisation de  $\text{HNO}_3$  de la particule, Beine *et coll.*(2003) <sup>[48]</sup>. Sur une échelle de temps

plus vaste, en période glaciaire, la présence accrue de poussières favorise la formation de particules tandis qu'à l'Holocène la forme acide est prédominante, Wolff (1995) <sup>[41]</sup>; Silvente et Legrand (1995) <sup>[49]</sup>.

- **L'importance des nitrates**

De par sa grande stabilité thermodynamique, le nitrate est un traceur durable des NO<sub>x</sub>, eux-mêmes porteurs de cruciales informations sur la capacité oxydante et photolytique de l'atmosphère. Sous forme de particule ou sous forme de gaz, les nitrates se déposent assez rapidement sur la surface terrestre. Une fois déposés sur le sol et l'océan, les nitrates peuvent être utilisés par l'activité biologique et perdre ainsi des informations précieuses. Pourtant il existe un milieu qui préserve le nitrate de l'activité bactérienne : la cryosphère (un piège à nitrates). La cryosphère se réfère aux parties de la Terre où l'eau est sous sa forme solide comprenant les sols enneigés, glaciers, calottes glaciaires, banquises ou icebergs.

- Les sources de NO<sub>x</sub>/nitrates au-dessus de la cryosphère :

- ✓ *Les glaciers :*

Les glaciers qui se situent dans les panaches de zones urbaines sont susceptibles de voir se déposer sur leur surface des NO<sub>x</sub>/nitrates d'origine anthropique, principalement ceux situés dans l'hémisphère nord, Dignon (1992) <sup>[37]</sup>, tels les glaciers alpins, Preunkert *et coll.*(2003) <sup>[50]</sup>.

Dans les tropiques, on peut s'attendre à une production naturelle de NO<sub>x</sub> plus importante de part les orages plus fréquents et les émissions biogéniques plus grandes, Yienger et Levy (1995) <sup>[32]</sup>.

- ✓ *Les Dômes polaires :*

- Groenland

Il est maintenant reconnu que l'influence anthropique (Europe, Eurasie ou Amérique du Nord) parvient jusqu'au Groenland et en Arctique impliquant un doublement du budget global des nitrates depuis le début du siècle précédent, Mayewski *et coll.*(1990) <sup>[51]</sup>. La foudre, malgré les incertitudes majeures, peut être aussi une source importante grâce à un transport stratosphérique des NO<sub>x</sub>/nitrates, Legrand et Kirchner (1990) <sup>[44]</sup>. La présence dans les hautes latitudes de l'hémisphère Nord de grandes surfaces terrestres implique aussi un rôle notable des émissions biogéniques, Wolff (1995) <sup>[41]</sup>. L'oxydation de N<sub>2</sub>O dans la stratosphère, Wagenbach *et coll.*(1998) <sup>[52]</sup> peut représenter une source plus

importante en zone polaire qu'à l'échelle du globe. L'influence de l'activité solaire a suscité de vifs débats, Legrand et Kirchner (1990) <sup>[44]</sup>; Mc Cracken *et coll.*(2001) <sup>[53]</sup> et ne semble jouer qu'un rôle mineur, Palmer *et coll.*(2001) <sup>[54]</sup>.

#### -Antarctique

Contrairement au Groenland, en Antarctique, l'influence anthropique ne se fait pas sentir, Legrand et Delmas (1986) <sup>[55]</sup>, car la majeure partie des NO<sub>x</sub> anthropogéniques est émise dans l'hémisphère Nord, Dignon (1992) <sup>[37]</sup>. La contribution des sources continentales et de la foudre dans les tropiques est susceptible d'expliquer le signal de fond des nitrates, estime Wagenbach *et coll.*(1998)<sup>[52]</sup>. Quant à la variabilité saisonnière, la source serait stratosphérique. En effet, les NO<sub>x</sub> de provenance stratosphérique peuvent se déposer sur le sol antarctique sous forme de nitrates selon deux mécanismes de transport : échange de masse d'air strato/troposphère et sédimentation des nuages polaires stratosphériques (Polar Stratospheric Clouds en anglais). Ces PSC impliqués dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, Voigt *et coll.*(2000) <sup>[42]</sup>, peuvent constituer une source importante, Legrand et Kirchner (1990) <sup>[44]</sup> voir 80 % du taux total de nitrates, Wagenbach *et coll.*(1998) <sup>[52]</sup>. Enfin, Jones *et coll.*(1999) <sup>[56]</sup> suggèrent qu'il existe également en Antarctique une importante source marine de nitrates, notamment sur les sites côtiers.

##### ✓ *Les Nitrates dans la Cryosphère*

Les nitrates contenus dans la neige polaire, constituent une des impuretés majeures (40 à 50 % des anions) et relativement facile à analyser, Wolff (1995)<sup>[41]</sup>. Au vu des conditions exceptionnelles de température, la cryosphère offre aux nitrates qui se déposent une grande stabilité chimique et quasiment pas d'activité bactérienne. Etudions ce processus de conservation des nitrates dans la glace qui permet après analyse de remonter à l'information atmosphérique sur les NO<sub>x</sub>.

##### ✓ *Le piège à nitrates*

Avec des températures toujours en dessous de 0°C, la neige récemment déposée sur les pôles ne fond pas et s'accumule au fil des ans, emprisonnant poussières, particules ou gaz. En s'enfonçant, en se tassant, les amas de cristaux de neige initialement peu denses se métamorphosent progressivement en glace en passant par un stade intermédiaire appelé «névé» de densité comprise entre 350 et 900 kg /m<sup>3</sup>. Au-delà de cette densité, le névé n'est plus poreux et en devenant de la glace, emprisonne les gaz présents dans les bulles d'air. Les poussières comme les nitrates sont, dès la surface, incorporées aux cristaux de glace. Les glaces polaires constituent donc des archives climatiques précieuses, Legrand et

Mayewski (1997) <sup>[56]</sup>. Suivant l'accumulation et la hauteur des dômes polaires, il est possible de remonter à des centaines de milliers d'années. Récemment, grâce à un forage de plus 3000 m sur le Dôme C, haut plateau Antarctique, de la glace datant de 740 000 ans a été extraite et analysée révélant 8 cycles glaciaires, Epica (2004) <sup>[57]</sup>.

De nombreuses espèces sont piégées dans les calottes polaires dont les nitrates qui peuvent être considérés comme un enregistrement à long terme de l'activité passée des NO<sub>x</sub>, Laj *et coll.*(1992 <sup>[58]</sup>; Legrand et Kirchner (1990) <sup>[44]</sup>.

- Les concentrations

De nombreuses données existent mais leur interprétation reste difficile, Wolff (1995) <sup>[41]</sup>, en voici quelques caractéristiques. Les concentrations dans la neige sont exprimées en ppbm (partie par million de volume) ou "ppb". Différentes unités sont utilisées mais les plus usitées sont µeq, µM ou ng/g. La conversion est assez simple :

$$1 \mu\text{eq} = 1 \mu\text{M} = 62 \text{ ppb} = 62 \text{ ng/g}$$

- ✓ *Post dépôts*

De nombreux efforts ont été faits pour qualifier et quantifier ces effets post-dépôts en zone polaire, Blunier *et coll.*(2005) <sup>[59]</sup>; Burkhart *et coll.*(2004)<sup>[60]</sup> ; Weller *et coll.* (2004) <sup>[61]</sup>; Röthlisberger *et coll.*(2002) <sup>[62]</sup>; Röthlisberger *et coll.*(2000) <sup>[63]</sup>; Wagon *et coll.*(1999) <sup>[64]</sup>; Mulvaney *et coll.*(1998) <sup>[65]</sup>; Dibb et Whitlow (1996) <sup>[66]</sup>; De Angelis et Legrand (1995) <sup>[67]</sup> et en zone tropicale, Ginot *et coll.*(2001) <sup>[68]</sup>.

Ces phénomènes affectent le taux nitrates dans les névés des deux pôles, De Angelis et Legrand (1995) <sup>[67]</sup>; Mayewski *et coll.*(1990) <sup>[51]</sup> et de façon spectaculaire sur le plateau Antarctique.

Sur le Dôme C, la concentration chute de 99% sur quelques centimètres de profondeur Röthlisberger *et coll.*(2000) <sup>[63b]</sup>; Blunier *et coll.*(2005) <sup>[59]</sup>. A l'inverse, de récentes études tendent à montrer que la post-déposition est peu effective au Groenland Burkhart *et coll.*(2004) <sup>[60]</sup>; Hastings *et coll.*(2005) <sup>[69]</sup> grâce à une accumulation plus élevée. Globalement, un consensus s'est mis en place pour décomposer ces processus en une perte rapide de nitrates à la surface en quelques jours suivie d'une perte plus lente mais effective sur plusieurs années dans les premières dizaines de centimètres, Mulvaney *et coll.*(1998)<sup>[65]</sup>; Wagenbach *et coll.* (1998) <sup>[52]</sup>.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de ces post-dépôts:

La photolyse :

La photolyse du nitrate dans la neige ou le névé se déroule selon cette réaction :



Le mécanisme est largement étudié par Honrath *et coll.*(2000) <sup>[70]</sup>. En Antarctique et au Groenland des concentrations très élevées de NO<sub>x</sub> ont été mesurées dans l'air interstitiel (entre les grains de neige) et sont largement supérieures aux niveaux atmosphériques, Honrath *et coll.*(1999) <sup>[71]</sup>; Davis *et coll.*(2001) <sup>[72]</sup>. La durée de vie photolytique des nitrates est estimée à une quarantaine de jours dans la neige en été en Arctique, Simpson *et coll.*(2002) <sup>[73]</sup>. Mais cette durée de vie photolytique dépend de l'accumulation car les rayons du soleil pénètrent seulement sur une dizaine de cm. Sur des sites comme le Dôme C ou Vostok où l'accumulation est très faible, la même neige reste longtemps exposée au soleil, Röthlisberger *et coll.*(2002) <sup>[62]</sup>. Les nitrates sont donc susceptibles de subir un post-dépôt plus important. De plus, Honrath *et coll.*(2000) <sup>[70]</sup> observent que la photo-activité de la surface de la neige peut fortement augmenter sous des conditions alcalines à l'instar des périodes glaciaires. Cependant, un consensus assez large d'études, Bales (1995) <sup>[74]</sup>; Wolff *et coll.*(2002) <sup>[75]</sup>; Blunier *et coll.*(2005) <sup>[59]</sup>; Honrath *et coll.*(2000) <sup>[70]</sup> conclue tout de même que la photolyse ne peut pas modifier fortement à elle seule la déposition des nitrates dans la neige.

L'évaporation :

Si l'acide nitrique est fortement lié aux cristaux de glace, Abbatt (1997) <sup>[76]</sup> et Diehl *et coll.* (1995) <sup>[77]</sup> révèlent que la capacité de capture de HNO<sub>3</sub> par les cristaux de neige dépend de la température : elle est maximum à 0°C, minimum à -19°C et repasse par un maximum à -30°C pour rester stable à plus basse température. L'explication de ce phénomène viendrait de l'altération de la couche de surface quasi-liquide et des changements de phase du système HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Les considérations cinétiques, de diffusion et de solubilité seront d'une grande utilité pour quantifier les nitrates potentiellement réémis, Thibert et Dominè (1998) <sup>[78]</sup>. Le métamorphisme de la neige fraîche, contrôlé par les flux de vapeur entre les cristaux, peut remobiliser des ions nitrates initialement incorporés à l'intérieur du cristal de glace, Bales (1995) <sup>[74]</sup>; Dominè et Shepson (2002) <sup>[79]</sup>. L'évaporation est attendue comme le responsable principal des phénomènes post-dépôts mais les obstacles expérimentaux et

conceptuels de la revolatilisation des nitrates freinent les avancées quantitatives et qualitatives.

Les post-dépôts mineurs :

De moins grande ampleur, ces divers post-dépôts peuvent intervenir de façon ponctuelle en modifiant localement un pic de nitrates ou la variabilité saisonnière. Tout d'abord, lors d'éruptions volcaniques, des pics acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sont visibles dans la glace. Il a été remarqué à plusieurs reprises que les nitrates forment deux pics de part et d'autre des pics acides Röthlisberger *et coll.*(2000) <sup>[62]</sup>. Une explication serait que lors de la recristallisation, l'ion  $\text{NO}_3^-$  est remobilisé et poussé sur les côtés du pic de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Wolff (1995) <sup>[41]</sup>.

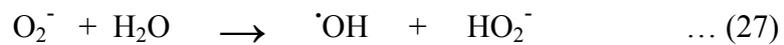
Autre phénomène post-dépôt, le lissage diffusif du signal saisonnier des nitrates a été signalé par Wolff (1996) <sup>[80]</sup>. Dans les glaces de GRIP, Thibert et Dominé (1998) <sup>[78]</sup>, la saisonnalité des nitrates est conservée en période alcaline (glaciaire) tandis que dans les glaces acides de l'Holocène il n'y a plus de saisonnalité.

Thibert et Dominé (1998) <sup>[78]</sup> suggèrent que la présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  modifie le champ électrique et réduit la migration ionique de  $\text{NO}_3^-$ , conservant ainsi sa variabilité spatiale. De plus Kreutz *et coll.*(1998) <sup>[81]</sup> observent en Antarctique une migration du pic d'été des nitrates vers la glace d'hiver. Ici encore une fois, la variabilité acide annuelle semble être la cause avec des étés plus acides que les hivers, notamment sur les sites côtiers. On a vu dans l'ensemble des propos précédents que l'utilisation des nitrates piégés dans la glace soulève beaucoup d'inconnues : incertitudes majeures sur les sources des nitrates, sur sa physico-chimie dans l'air et dans la glace et sur l'impact de la réémission ou de la photolyse sur son budget. Parmi les outils disponibles aux scientifiques (mesures de concentration, de flux, modélisations, etc.), l'analyse isotopique est considérée comme un outil puissant et extrêmement utile pour démêler les écheveaux du complexe signal des nitrates ; Clausen (1995) <sup>[82]</sup>.

## II- Photolyse de l'eau

Depuis de nombreuses années les possibilités de formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  et ainsi que celle d'hydrogène  $\text{H}\cdot$  ont été étudiées lors de la photolyse de l'eau.

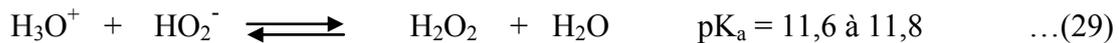
Dés 1959, Errera <sup>[83]</sup> proposait le mécanisme réactionnel suivant, sans indiquer le domaine de longueur d'onde d'irradiation.



Soit la réaction globale :



Mais nous avons l'équilibre suivant :



Ainsi, la photolyse de l'eau, selon Errera <sup>[83]</sup>, conduirait à la formation de radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  et de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Weeks *et coll* <sup>[84]</sup> ont montré que le rayonnement à 184,9 nm est rapidement absorbé par l'eau qui possède à cette longueur d'onde une absorbance de l'ordre de 1,4 à 20°C et 1,8 à 30°C.

Ainsi, pour une absorbance moyenne de 1,55 à 20 °C, 90% des photons émis à 184,9 nm sont absorbés par une lame d'eau de 0,6 à 0,7 cm d'épaisseur. Or l'énergie des photons à 184,9 nm ( $649 \text{ KJ.Einstein}^{-1}$ ) est suffisante pour rompre une liaison O-H dans la molécule d'eau et conduire ainsi à la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{H}\cdot$



Getoff et Schenek <sup>[85]</sup> ont déterminés les rendements quantiques de cette réaction :

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,79 \quad \text{à} \quad \lambda = 147 \text{ nm}$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,33 \quad \text{à} \quad \lambda = 184,9 \text{ nm}$$

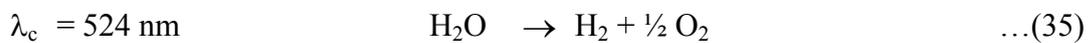
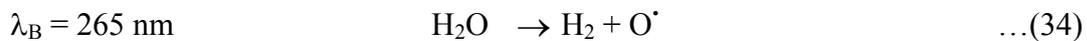
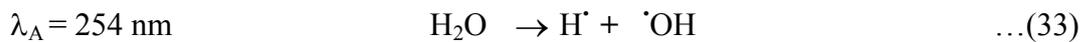
Les radicaux hydrogène  $H^\bullet$  sont très instables dans l'eau et rapidement consommés par l'oxygène dissout pour former des radicaux  $HO_2^\bullet$  (Armstrong *et coll*)<sup>[86]</sup> et par la suite du peroxyde d'hydrogène.



En l'absence d'oxygène dissout, ils peuvent réagir avec des composés organiques pour former de l'hydrogène<sup>[87]</sup>.



Selon Ryason<sup>[88]</sup> qui a étudié les possibilités de production d'hydrogène à partir de la photolyse solaire de l'eau, les réactions initiales de l'eau avec les photons dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et se résument de la façon suivante :



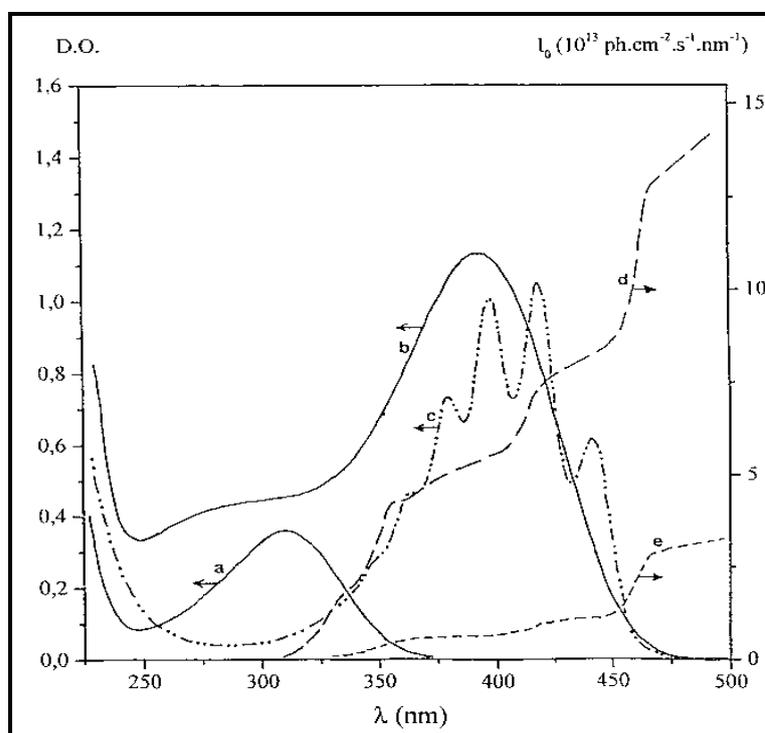
En résumé, nous pouvons dire que l'irradiation de l'eau à des longueurs d'onde principalement inférieures à 200 nm conduit à la formation de radicaux hydroxyle  $\cdot OH$  et de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ <sup>[86]</sup>. Ce dernier peut, à son tour réagir avec les photons et les radicaux hydroxyle  $\cdot OH$ .

### III- Photolyse des solutions aqueuses de nitrates

Les nitrates sont les seuls composés minéraux majeurs des eaux naturelles à pouvoir subir des transformations photochimiques par irradiation UV. En effet, ils présentent une forte bande d'absorption UV avec un maximum à 200 nm et une autre plus faible à 302 nm<sup>[89,90]</sup> (tableau 1).

**Tableau 1** : Caractéristiques spectrophotométriques des ions nitrates

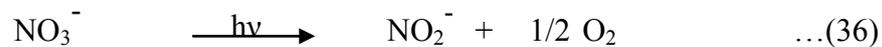
	Longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) nm	Coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) $M^{-1}.cm^{-1}$	Références
NO <sub>3</sub>	200	9200	[89]
		9900	[90]
	302	7,41	[90]
		7,91	[89]



**Figure 1** : Spectres d'absorption des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 5×10<sup>-2</sup> M (a), des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 5×10<sup>-2</sup> M (b) et HNO<sub>2</sub> 2×10<sup>-2</sup> M (c) comparé au spectre solaire en été (d) et en hiver (e) selon Frank et Klöpffer (1988)<sup>[91]</sup>

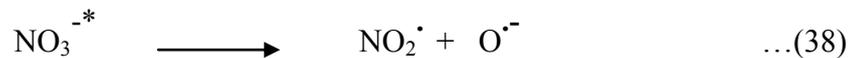
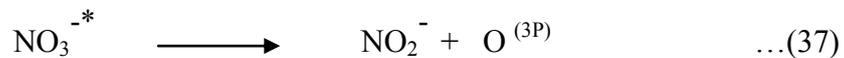
On sait depuis longtemps que la photolyse de solutions des ions nitrates et nitrites conduit à la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Le mécanisme de la photolyse des ions  $\text{NO}_3^-$  a fait l'objet de controverses dans la littérature. J. Mack *et coll* <sup>[92]</sup> résument les travaux expérimentaux de la photolyse des ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  dans le contexte des progrès récents dans la compréhension de la chimie de l'anion peroxy-nitrate ( $\text{ONOO}^-$ ) dans les expériences biologiques. Il a été constaté que l'anion peroxy-nitrate ( $\text{ONOO}^-$ ) joue un rôle beaucoup plus important dans le mécanisme de la photolyse des ions  $\text{NO}_3^-$ . La photolyse des ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  est considérée comme une voie importante à la destruction de contaminants organiques dans les eaux naturelles.

La formation de nitrites et d'oxygène due à la photolyse des nitrates selon la réaction globale



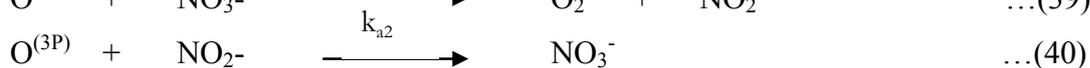
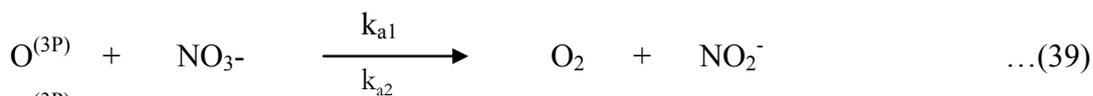
est l'aboutissement d'un processus compliqué, source de discorde entre plusieurs auteurs.

La photo-décomposition des nitrates en solutions aqueuse à 300 nm (Daniels *et coll*) <sup>[93]</sup> et Shuali *et coll* <sup>[94]</sup> conduit à la formation de l'anion excité ( $\text{NO}_3^{-*}$ ) qui subit ensuite une dissociation selon deux réactions alternatives :



Shuali *et coll* <sup>[94]</sup> ont étudié la formation des nitrites à différentes valeurs de pH. Ils ont observé que le rendement de production des nitrites augmentait quand le pH devenait supérieur à 5, puis se stabilisait pour un pH égal ou supérieur à 9.

Cela a amené plusieurs auteurs à proposer que la réaction (37) soit suivie de deux réactions en compétition, expliquant le taux résiduel de nitrites à faible pH (Bayliss *et coll*) <sup>[95]</sup> et la réaction d'auto-inhibition



Amichai et Treinin <sup>[96]</sup> proposent les valeurs suivantes pour  $k_{a1}$  et  $k_{a2}$  :

$$k_{a1} = 3.10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad k_{a2} = 2.10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad [96]$$

Bayliss *et coll* <sup>[95]</sup> soulèvent différents problèmes liés à cette succession de réactions :

- a) le rendement quantique de production de nitrites dépend du pH : il est faible à pH acide, la variation se manifestant le plus fortement aux environs de pH = 6.
- b) le rendement quantique dépend également de la longueur d'onde d'irradiation et de la température.

Ces variations sont dues à la compétition existante entre les réactions (39) et (40).

Ainsi, la photolyse des nitrates peut être à l'origine de la présence de nitrites dans les eaux de surface. Armstrong *et coll* <sup>[97]</sup> ont observés cette réduction photochimique des nitrates en nitrites dans les eaux de mer.

Des travaux récents montrent que la photolyse des nitrates est une des principales sources de production des radicaux hydroxyle dans les eaux de surface (Zafirou <sup>[98]</sup> ; Haag *et coll* <sup>[99]</sup> ; Zepp *et coll*, 1987 <sup>[100]</sup>. Cette production de  $\cdot\text{OH}$  est en fait, due à la rapide protonation de  $\text{O}^{\cdot-}$ , formé lors de la réaction (38) (Barat *et coll*) <sup>[101]</sup>



Ce qui donne la réaction globale suivante :



Zepp *et coll* <sup>[100]</sup> ont calculé à 313 nm le rendement quantique de formation de  $\cdot\text{OH}$ , sa valeur est indépendante du pH mais varie avec la température :

à 20°C	$\phi_{\text{OH}} = (13 \pm 2) 10^{-3}$
à 24°C	$\phi_{\text{OH}} = (15 \pm 2) 10^{-3}$
à 30°C	$\phi_{\text{OH}} = (17 \pm 3) 10^{-3}$

Zellner *et coll* <sup>[102]</sup> proposent à 308 nm des valeurs légèrement supérieures

$$\text{à } 25^\circ \text{C} \quad \phi_{\text{OH}} = (17 \pm 3) 10^{-3}$$

Les nitrites formés au cours de la réaction (42) peuvent à leur tour réagir avec les photons produits lors de l'irradiation ( $295 \text{ nm} < \lambda < 410 \text{ nm}$ ) et donner naissance à des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{NO}^{\cdot}$ , Strehlow et Wagner <sup>[103]</sup> :



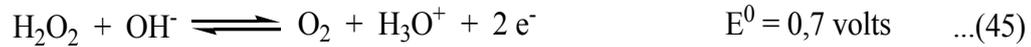


Le peroxyde d'hydrogène présente un caractère amphotère d'oxydo-réduction<sup>[108]</sup>. Il se comporte :

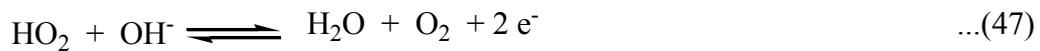
- Comme un oxydant :



- Comme un réducteur :



En milieu alcalin, les équilibres précédents seront donc :

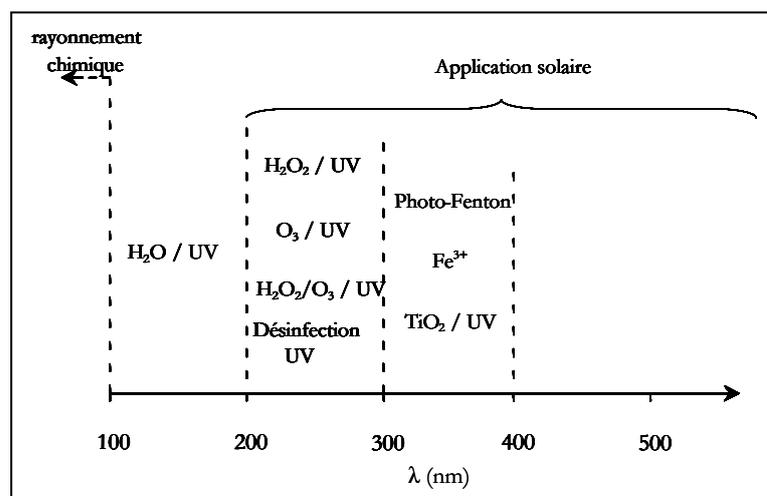


En considérant l'équilibre de la réaction (42), la relation entre le potentiel et le pH est :

$E = E^0 - 0,06 \text{ pH}$ . Donc, quand le pH diminue, E augmente. Cette relation traduit le fait que le pouvoir oxydant croît avec l'acidité.

Bien que le potentiel d'oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  soit assez élevé, il se comporte comme un oxydant faible vis à vis des composés organiques<sup>[109]</sup>. La réactivité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observée vis à vis des composés organiques est donc rarement liée aux propriétés oxydo-réductrices<sup>[110]</sup>.

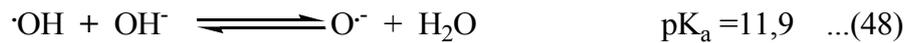
Il est important de saisir les différences fondamentales entre les POA car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. Le domaine d'application des POA se situe dans le domaine de longueur d'onde entre 200 et 700 nm (UV et visible), (figure 2).



**Figure 2:** Classification des POA selon la longueur d'onde d'excitation.

## IV-1- les radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'un des plus fort oxydant parmi ceux qui sont basés sur l'oxygène (Tableau 1) ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ )<sup>[111]</sup>. En milieu alcalin fort, les radicaux HO $\cdot$  existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O $\cdot^-$  réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile<sup>[111]</sup>.



Les radicaux hydroxyle sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophenols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants<sup>[112-121]</sup>. Ces oxydants réagissent avec des constantes cinétiques de réaction très élevées sur les composés organiques (de l'ordre de  $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les aromatiques)<sup>[111]</sup> et conduisent dans la plupart des POA jusqu'à la minéralisation des polluants.

## IV-2- Mécanismes de dégradation par les radicaux hydroxyle

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyle en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin<sup>[122]</sup>. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques.

Les radicaux hydroxyle de nature électrophile<sup>[123-125]</sup> sont des réactifs non sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :

- Abstraction d'atome d'hydrogène :



- Transfert électronique :



- Addition électrophile :



Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par HO· sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique [126]. Etant donné qu'une partie de cette étude traite de la compréhension des mécanismes de dégradation des dérivés phénoliques par les radicaux hydroxyle, les trois types de réactions seront détaillés dans les paragraphes suivants avec une attention particulière pour l'addition électrophile des radicaux ·OH sur les noyaux aromatiques, qui reste la voie principale de réaction.

#### IV-2-1- Addition électrophile sur les noyaux aromatiques

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes. Il est possible de prédire le site d'hydroxylation pour les composés aromatiques substitués en utilisant les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (Tableau 2). Ainsi l'attaque sera plus rapide et orientée en *ortho* et *para* sur les noyaux substitués par des groupements activants (-OH, -NR<sub>2</sub>) que sur des groupements désactivant orienteur *méta* (-NO<sub>2</sub>, -COOR) [127].

**Tableau-2 :** Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de substitution électrophile sur le noyau aromatique [128].

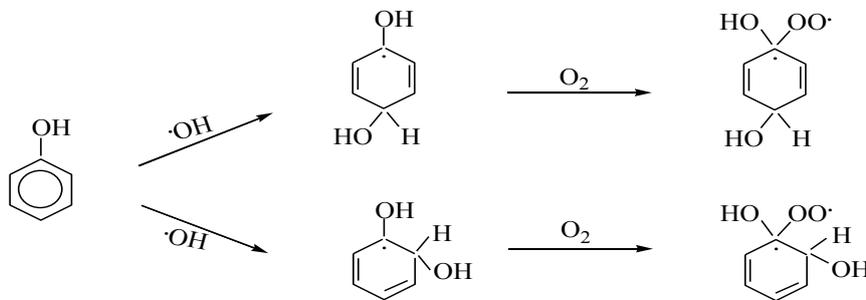
Orienteurs en <i>ortho</i> et <i>para</i>	Orienteurs en <i>méta</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activants modérés et forts</li> </ul> -NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub> , -NHCOR, -OH, OR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désactivants forts</li> </ul> -NO <sub>2</sub> , -CF <sub>3</sub> , -NR <sub>3</sub> <sup>-</sup> , -COOH, -COR, SO <sub>3</sub> H,
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activants faibles</li> </ul> Alkyle, phényle	-CN
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Désactivants faibles</li> </ul> -F, -Cl, Br, -I	

Le mécanisme de réaction des radicaux hydroxyle avec des benzènes substitués (ArX) a été décrit à la fois en l'absence et en présence d'oxygène [128,129]. Pour illustrer les réactions des radicaux hydroxyle sur des benzènes substitués, nous avons choisi de traiter le cas simple du phénol. Une description complète du mécanisme d'oxydation contenant tous les produits intermédiaires n'est envisagée à cause de la très grande quantité de réactions impliquées. Les sous-produits de l'oxydation du phénol se déclinent en:

polyhydroxybenzène/quinone, produits de rupture du noyau aromatique et produits de polymérisation.

### A. Polyhydroxybenzène

Dans le cas des substrats aromatiques portant un substituant électrodonneur (orienteur *ortho* et *para*), la première étape de l'oxydation passe par la formation de radicaux 1,2 et 1,4 hydroxycyclohexadienyle (HCHD) après addition des HO $\cdot$  sur le noyau aromatique<sup>[130-132]</sup>. Dans l'exemple du phénol présenté (figure 3), les deux radicaux formés sont le 1,2 et le 1,4 dihydroxycyclohexadienyl (DHCHD). La formation du 1,3 DHCHD n'est pas discutée dans la littérature, probablement parce que ce radical est très peu stable.



**Figure 3:** Production de radicaux 1,2 et 1,4-dihydroxycyclohexadienyle par oxydation radicalaire ( $\cdot\text{OH}$ ) du phénol<sup>[130-132]</sup>.

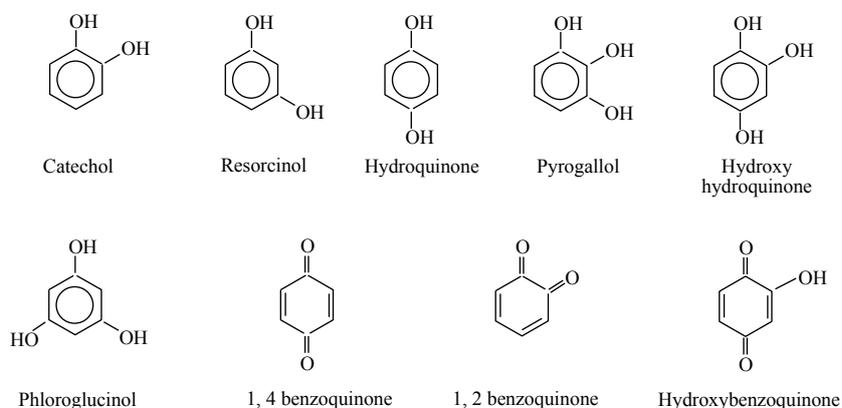
Les radicaux DHCHD peuvent être impliqués dans des réactions de décomposition variées : déshydratation pour donner des radicaux cations et des dimérisation. En présence d'agents oxydants tels que  $\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , les radicaux DHCHD sont rapidement convertis en leurs radicaux endoperoxyalkyl et endoperoxy radical correspondant par addition réversible d'oxygène<sup>[133-137]</sup>.

Si les concentrations en réactifs ne sont pas limitantes, les produits organiques peuvent être complètement convertis en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux.

L'oxydation du radical dihydroxy cyclohexadienyl peroxy radical (DHCHDP) 1,2 donne du catéchol après élimination de  $\text{H}_2\text{O}$  et celle du 1,4, de l'hydroquinone après décomposition d'un tétraoxyde obtenu par dimérisation de deux radicaux DHCHDP-1,4<sup>[138]</sup>.

L'hydroquinone et le catéchol sont à leur tour convertis en trihydroxybenzènes et produits d'ouverture de cycle. Ces mécanismes ne sont pas discutés ici, car trop complexes

et sans intérêt particulier pour cette étude, mais les sous-produits intermédiaires di- et trihydroxylés les plus fréquemment rencontrés pour le phénol sont représentés (figure 4).

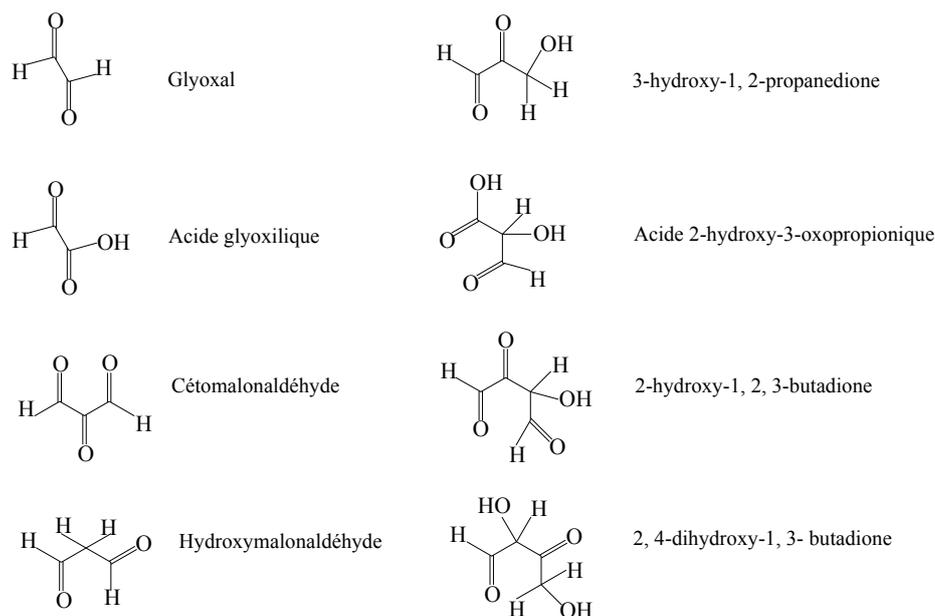


**Figure 4:** Polyhydroxybenzènes et quinones produits par oxydation du phénol.

Les quinones dérivent de l'oxydation des polyhydroxybenzènes : l'hydroquinone pour la 1,4 benzoquinone et le catéchol pour la très instable 1,2 benzoquinone. L'hydroxybenzoquinone est produite par hydroxylation de la 1,4 benzoquinone ou oxydation partielle de l'hydroxyhydroquinone. L'augmentation du nombre de groupes hydroxyle attachés au noyau benzénique diminue fortement la stabilité à l'oxydation des hydroxybenzènes <sup>[139]</sup>. Ainsi des benzènes fortement hydroxylés ne sont probablement pas obtenus dans des conditions très oxydantes.

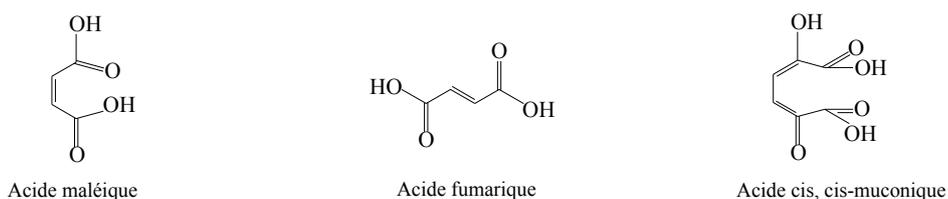
### B. Produits de rupture du noyau

La formation des polyhydroxybenzènes est mentionnée comme étant une réaction qui ouvre les noyaux aromatiques mais cet aspect des réactions d'oxydation avec le réactif de Fenton est très complexe et a été peu étudiée. Le noyau benzénique est fragilisé par ses substituants hydroxylés électroattracteurs. Sous l'oxydation continue des HO<sup>•</sup> et de O<sub>2</sub>, le noyau aromatique se rompt et libère des hydrocarbures aliphatiques insaturés C<sub>6</sub> et porteurs de groupes polyfonctionnels (carboxyle, aldéhyde, carbonyle ou alcool). La formation des aliphatiques C<sub>6</sub> est suivie d'une fragmentation en dérivés à chaîne carbonée plus petite. Les composés observés sont des hydrocarbures saturés et insaturés C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> porteurs de groupes polyfonctionnels carboxyle-, aldéhyde-, cétone- ou alcanol- (figure 5) <sup>[140]</sup>.



**Figure 5:** Hydrocarbones polyfonctionnels saturés C2, C3, et C4 produits par oxydation radicalaire du phénol en présence de O<sub>2</sub>.

En milieu oxydant les groupes fonctionnels alcools sont convertis en aldéhyde, tandis que les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques. Les acides susceptibles d'être formés se scindent en quatre groupes: les acides mono- et di-carboxyliques saturés et insaturés (figure 6). Ainsi les acides carboxyliques maléique, oxalique, glyoxylique et formique sont les ultimes sous-produits obtenus avant minéralisation complète en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>[141-145]</sup>.



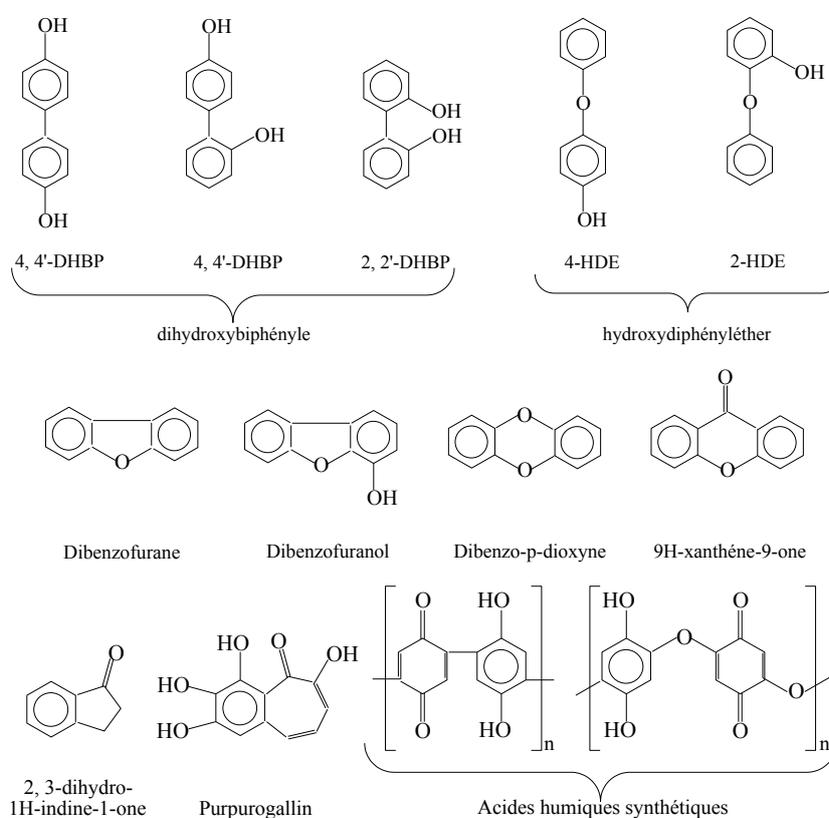
**Figure 6 :** Acides carboxyliques produits par oxydation du phénol.

### C. Produits de polymérisation

Les radicaux phenoxy formés à partir du phénol peuvent se recombiner entre eux et engendrer des sous-produits secondaires de dimérisation en absence de O<sub>2</sub> (figure 7) <sup>[140]</sup>. Ainsi le couplage moléculaire de deux radicaux phénol est à l'origine des composés

dihydroxybiphényl (DHBP) tandis que les hydroxydiphényléther (HDE) proviennent de la dimérisation des radicaux dihydroxyhexadiényl. Le purpurogallin quant à lui est obtenu par dimérisation dipolaire de l'*ortho*-quinone du pyrogallol. Les produits de condensation multi-noyaux: dibenzofurane, dibenzofuranol, dibenzo-p-dioxyne, 9H-xanthène-9-one, 2,3-dihydro-1H-indène-1-one sont formés suite à une oxydation supercritique du phénol. Les produits de polymérisation également appelés "acides humiques synthétiques" consistent en un assemblage des unités monomères hydroquinone, et hydroxybenzoquinone.

Ces molécules plus difficiles à dégrader sont également beaucoup plus toxiques que les phénols, en particulier les benzofuranes et les dioxines.



**Figure 7:** Produits de polymérisation formés pendant l'oxydation du phénol.

#### IV-2-2- Abstraction d'atomes d'hydrogène

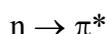
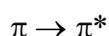
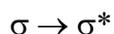
Les radicaux hydroxyle peuvent également oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer.



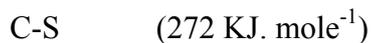
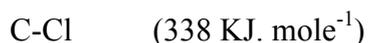
De nombreux composés comportant des groupes aromatiques, en particulier les phénols substitués absorbent à des longueurs d'ondes inférieures à 290 nm.

L'irradiation en milieu aqueux d'un composé organique dans le domaine de son spectre d'absorption peut conduire à une réaction chimique par deux voies principales:

- ◆ Soit par le transfert d'un électron d'une orbitale moléculaire dans une autre énergétiquement plus élevée (600 à 300 KJ. mole<sup>-1</sup>) pour provoquer diverses transitions électroniques:



- ◆ Soit par la rupture des liaisons simples telles que:



La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation, et du rendement quantique de la réaction.

Actuellement, on trouve très peu de travaux concernant la photolyse directe du phénol et de ses dérivés *ortho*-substitués. Par contre, au cours des années précédentes, plusieurs chercheurs se sont intéressés à cette étude dont nous allons citer quelques exemples.

#### ◆ Phénol

La photolyse du phénol a été étudiée par Joschek dès 1966 <sup>[147]</sup>. L'irradiation d'une solution relativement concentrée de phénol (2.10<sup>-2</sup> M) à 253,7 nm, en milieu aéré ou désoxygéné conduit à la formation de nombreux produits, dont principalement des dimères et des produits d'hydroxylation, en l'occurrence l'*ortho* et le *para* dihydroxybenzène. La diminution de la concentration initiale (C<sub>0</sub> = 2.10<sup>-3</sup>M) favorise la formation des derniers composés cités, qui deviennent alors majoritaires. Les trimères et les produits trihydroxylés n'ont pas été détectés dans le milieu réactionnel.

Le mécanisme réactionnel qui a été proposé fait intervenir le radical phénoxy qui a été généré et identifié dans des expériences de photolyse par éclair <sup>[148-155]</sup> comme première étape de la transformation du phénol. Il a été ainsi attribué un rôle important à l'«électron hydraté.

L'«oxygène ne semble jouer aucun rôle, du moins dans les premières étapes de la photodégradation des phénols, puisque essentiellement les mêmes photoproduits ont été identifiés en milieu oxygéné et en milieu inerte. Aux deux valeurs extrêmes du pH (pH = 1 et pH = 14), la vitesse de dégradation du phénol augmente et s'accompagne de la formation d'une plus grande quantité de produits polymériques.

Par contre, l'irradiation d'une solution de phénol ( $1,06 \cdot 10^{-4}$  M) dans l'ultraviolet proche de la lumière solaire ( $297 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ ), conduit à la formation de la benzoquinone comme un seul intermédiaire détecté. La constante de vitesse de disparition du phénol, ainsi déterminée, est de  $6,86 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  <sup>[156]</sup>. Guittoneau *et coll.* <sup>[157]</sup> ont obtenu une constante de disparition d'une solution de phénol ( $10^{-4}$  M) égale à  $1,05 \text{ h}^{-1}$  lors de sa photolyse à 253,7 nm. Le phénol, présentant un maximum d'absorption à 271 nm ( $\epsilon_{271 \text{ nm}} = 2,19 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  <sup>[158]</sup>), réagit plus vite dans le cas de l'irradiation à 253,7 nm qu'à des longueurs d'onde supérieures à 294 nm, ce qui explique la différence des résultats obtenus par les auteurs cités précédemment.

#### ◆ Composés chlorés ou nitrés

L'irradiation des chlorophénols et des nitrophénols en solution aqueuse conduit principalement à une photohydrolyse (substitution d'un  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  par  $^-\text{OH}$ ) avec formation du dihydroxybenzène correspondant et, selon le cas, à des ions chlorures ou nitrites<sup>[159]</sup>.

Il a été noté aussi la formation de produits d'oxydation, de dimérisation et de photocontraction du cycle.

#### ◆ Chlorophénols

Les monochlorophénols ont fait l'objet de plusieurs travaux en photolyse directe <sup>[160-164]</sup>.

Le 2-chlorophénol sous forme moléculaire donne le catéchol et sous forme anionique conduit à la formation d'acides cyclopentadiène carboxyliques par une réaction de

photocontraction du cycle aromatique après coupure hétérolytique de la liaison C-Cl avec un rendement quantique élevé ( $\phi = 0,3$  à  $0,4$ )<sup>[158]</sup>. En milieu acide, le rendement quantique de la réaction est beaucoup plus faible (de l'ordre de  $0,02$ ) et il se produit également une photohydrolyse conduisant au pyrocatechol<sup>[161]</sup>.

La forme moléculaire et la forme anionique du 3-chlorophénol conduisent essentiellement à la formation du résorcinol<sup>[160]</sup>.

Le 4-chlorophénol est transformé moins spécifiquement sous irradiation Ultra-Violette, les principaux produits étant l'hydroquinone, la benzoquinone, les trihydroxybenzènes et des dihydroxybiphényles. Aucune donnée n'est exploitable sur l'éventuelle hydrolyse des chlorophénols. Bien que la présence d'un groupement hydroxyle puisse conduire à des substitutions nucléophyles.

M. Czaplicka (2006)<sup>[165]</sup> a présenté une étude sur la cinétique et le mécanisme de photodégradation des chlorophénols dans l'environnement aquatique sous irradiation UV-vis en présence de radicaux hydroxyle et d'oxygène singulet. L'influence des paramètres expérimentaux, (comme le pH, le degré de dissociation, la présence d'oxydants dans la solution, le nombre et la position des atomes de Cl), sur le rendement quantique et la constante de vitesse de réaction des chlorophénols a été discutée. Des mécanismes de la photolyse, des réactions avec les radicaux hydroxyle et l'oxygène singulet ainsi que des réactions secondaires de mono-, di-, tri-, tetra- et pentachlorophénol ont été proposées. Des voies de réactions intermédiaires, telles que la déchloration, l'oxydation et la dimérisation des chlorophénols ont également été présentés.

#### ◆ 2- Nitrophénols

Les composés aromatiques nitrés absorbent fortement la lumière dans l'ultraviolet et dans une partie du visible. Ils sont susceptibles de transformations photochimiques.

Machado *et coll*(1995)<sup>[166]</sup> ainsi que Alif *et coll*<sup>[167]</sup>, ont montré que la photolyse de ces composés aromatiques est fortement dépendante de la nature du substituant porté par le noyau aromatique nitré. Cette variation résulte de la différence des coefficients d'extinction molaire de ces composés à ces longueurs d'ondes.

Les groupements donneurs d'électrons ( $-CH_3$  ;  $-OCH_3$ ) confèrent au noyau aromatique une réactivité plus importante si le noyau aromatique porte des groupements attracteurs d'électrons ( $NO_2$ ).

♦ **Méthylphénols ( Crésols )**

L'excitation directe ne permet pas la transformation des crésols dans l'environnement car ces composés n'absorbent qu'une très faible proportion de la lumière solaire. C'est pour cela que peu d'études ont été faites sur le 2-méthylphénol et essentiellement sur sa photolyse directe. Joschek *et coll* <sup>[147]</sup> ont aussi étudié la photodégradation des crésols. Ils se sont intéressés beaucoup plus à l'étude analytique. Des solutions aqueuses de crésols ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) ont été irradiées à 253,7 nm et les photoproduits intermédiaires observés sont ceux de dimérisation et monohydroxylation, ces dernières se produisent toujours en position *ortho* et *para* de la fonction phénol. C'est ainsi que le *para*-crésol conduit à la formation de deux composés dimères et du 4-méthyl pyrocatechol, l'*ortho*-crésol donne deux composés dimères différents de ceux du *para*-crésol, le 3-méthyl pyrocatechol et la méthylhydroquinone. Enfin, le *méta*-crésol donne les trois produits d'hydroxylation observés avec le *para* et l'*ortho* crésol et qui sont respectivement le 4-méthylpyrocatechol le 3-méthylpyrocatechol et la méthylhydroquinone.

Le mécanisme de la photodégradation des crésols proposé par ces auteurs est, dans son essence, similaire à celui de la photodégradation des phénols; il passe par le radical méthylphénoxy, identifié par photolyse éclair, et par l'électron hydraté.

D'autre part, l'étude de la phototransformation des crésols à 253,7 nm a été entreprise par Perbert (1979) <sup>[168]</sup>. Il a démontré que ces composés se comportent de façon identique, tant au niveau de la photolyse que de la photo-oxydation. Selon cet auteur, le processus primaire, qui est une photo-dissociation, fait intervenir l'oxygène, qui conduit à la formation des radicaux méthylphénoxy.

Les sous produits obtenus en milieu aéré diffèrent de ceux obtenus en milieu dégazé. Le premier cas conduit à la formation des produits d'hydroxylation et des biphényles, alors que dans le second, les radicaux se combinent pour donner des biphényles.

## **V-2- Photocatalyse par les semi-conducteurs**

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou "trou" dans la bande de valence,

conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis à vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à une dégradation totale du polluant et donc à une disparition totale de la toxicité. Parmi une grande variété de semi-conducteurs,  $\text{TiO}_2$  est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, qui, de part la valeur de sa bande interdite (3,2 eV)<sup>[169]</sup>, est activé par une irradiation dans le proche U.V. Les photons doivent donc avoir une énergie supérieure ou égale à 3,2 eV, c'est-à-dire avoir une longueur d'onde inférieure ou égale à 390 nm<sup>[170]</sup>. Malgré cela, il convient d'améliorer l'efficacité du semi-conducteur en vue d'une application à grande échelle et aussi d'une activation dans le domaine du visible (lumière solaire). C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement. Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs. D'après un article de Asahi *et coll.* (2001)<sup>[171]</sup>, le dopage du  $\text{TiO}_2$  par de l'azote rend le catalyseur actif pour les irradiations dans le domaine visible. SM.Chiu *et coll.* (2007)<sup>[172]</sup>, ont également trouvé des résultats confirmant l'effet du dopage.

Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés figurent le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ . Un grand nombre de travaux portant sur différents substrats a été réalisé avec ce type de semi-conducteurs, parmi lesquels on citera ici quelques uns concernant les dérivés phénoliques. La photocatalyse par  $\text{TiO}_2$ <sup>[173]</sup> et  $\text{ZnO}$ <sup>[174]</sup> a fait l'objet de plusieurs études. Dans les deux cas la réaction initiale est une hydroxylation en position *ortho* et *para* de la fonction phénol.

Terzian *et coll* (1991)<sup>[175]</sup> ont étudié l'oxydation photocatalytique des crésols par le  $\text{TiO}_2$ . Ils ont montré que l'oxygène joue un rôle important pour la dégradation des crésols. La minéralisation totale de l'*ortho*, *méta* et *para* crésol, en milieu aéré et à pH=3, est accomplie au bout de 7 à 8 heures. Par contre, en milieu saturé en oxygène, la dégradation est plus rapide, la minéralisation étant obtenue pour un temps inférieur ou égal à 2,5 heures.

L'oxydation photocatalytique du *para*-crésol en solution aqueuse conduit initialement au 4-méthylrésorcinol et au 4-méthylpyrocatechol. De même, la photocatalyse du *méta* et *ortho*- crésol donne des produits d'hydroxylation.

Une étude comparative de la réactivité de TiO<sub>2</sub> et ZnO a été effectuée à travers l'oxydation des trois crésols par Malouki *et coll* (1996) <sup>[176]</sup>. Il a été ainsi noté que la cinétique de disparition des crésols est plus rapide en présence de ZnO (vielle montagne neige A) qu'en présence de TiO<sub>2</sub>. Dans les premières étapes, l'oxydation photocatalytique des trois crésols en présence de TiO<sub>2</sub> et ZnO, conduit, dans tous les cas, à la formation de produits d'hydroxylation. Celle-ci se produit préférentiellement en position *ortho* et *para* de la fonction phénol, avec substitution du groupement méthyl dans le cas de l'*ortho* et *para* crésol. Pour un substrat donné, les photoproduits obtenus avec l'un et l'autre des deux semi-conducteurs sont identiques, mais la proportion dans laquelle ils sont obtenus est différente.

N.Rao *et coll*(2003) <sup>[177]</sup> ont suivi la cinétique de dégradation photocatalytique (TiO<sub>2</sub>/UV) du 2-chlorophénol (2-CP). La caractérisation des intermédiaires et de l'induction de la biodégradabilité en solution de traitement du chlorophénol est signalée. Environ 95% du 2-CP disparaît en presque 2 h à pH = 5 en présence de TiO<sub>2</sub> (0,2 g/l) lorsque la concentration du 2-CP est ≤ 100 mg/l. La constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) est estimée à 0,0183 min<sup>-1</sup>. Des analyses par GC-MS ont détecté le phénol, le catéchol, l'hydroxyhydroquinone (HHQ), et la chlorohydroquinone (CHQ) comme produits intermédiaires au cours d'une irradiation de courte durée (<1 h). Mais lorsque l'irradiation est poursuivie pendant de longues heures, deux autres intermédiaires principaux apparaissent : 2-hydroxybenzaldéhyde (HB) et de [1,1'- biphényl] -2,2 '-diol (BPD). Les auteurs proposent un mécanisme pour expliquer la formation des intermédiaires.

A. Di Paola *et coll* (2003) <sup>[178]</sup> ont réalisé la dégradation photocatalytique de nitrophénols (2-NP, 3-NP et 4-NP) dans des suspensions aqueuses oxygénées contenant du TiO<sub>2</sub>. Les produits intermédiaires de réaction ont été déterminés par chromatographie liquide à haute performance. Les résultats indiquent la minéralisation complète des substrats et la formation des ions ammonium et nitrate. Les voies de dégradation impliquent une ouverture rapide du cycle aromatique suivie d'un ralentissement de l'oxydation des composés aliphatiques. Les radicaux hydroxyle sont responsables de la première attaque

des nitrophénols avec formation de dihydroxynitrobenzenes. L'hydroxylation du cycle est activée dans les positions par la présence simultanée des composés phénoliques et des groupements nitro. La présence d'ions ammonium confirme que la réduction est également une des voies de dégradation.

Lathasree et coll (2004) <sup>[179]</sup> ont utilisé du ZnO dans un réacteur en batch éclairé par des lampes de mercure à basse pression (6 W) pour l'oxydation photocatalytique du phénol et des chlorophénols. Ils ont étudié l'influence de l'utilisation de catalyseur, du pH de la solution et de la concentration du phénol. Le taux de dégradation du phénol a été favorable dans la gamme de pH neutre. Toutefois, le 2-chlorophénol et le 4-chlorophénol subissent une dégradation plus rapide à des valeurs de pH faibles. La disparition des chlorophénols dans chaque cas obéit à une cinétique de disparition de premier ordre avec une augmentation de la constante de vitesse apparente en fonction de la diminution de la concentration du soluté. L'analyse du carbone organique total confirme la minéralisation des chlorophénols en présence de ZnO.

G. Sivalingam et coll (2004) <sup>[180]</sup> ont utilisé le TiO<sub>2</sub> (nano-taille, grande surface anatase phase pure) synthétisé par la méthode de combustion pour étudier la dégradation photocatalytique de différents chlorophénols et methylphenols. Les taux de dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol, 4-chlorophénol, dichlorophenol, trichlorophénol, pentachlorophénol, 2- et 3-méthylphénol (crésols) en vertu de l'exposition aux UV ont été déterminés en utilisant le TiO<sub>2</sub> synthétisé par combustion par rapport au taux de dégradation avec des Degussa P-25. Les chlorophénols se dégradent beaucoup plus vite que les methylphenols, qui se dégradent eux même plus rapidement que le phénol. L'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> synthétisé par combustion a été significativement plus élevée que celle de Degussa P-25 dans des conditions similaires. Aucun produit intermédiaire n'a été observé lors de la dégradation photocatalytique du phénol en présence de TiO<sub>2</sub> synthétisé par combustion, tandis que plusieurs produits intermédiaires ont été observés pour les mêmes réactions catalysées par Degussa P-25. La catalyse par TiO<sub>2</sub> synthétisé par combustion s'avère donc plus bénéfique parce que certains des intermédiaires sont toxiques pour l'environnement. Les mécanismes de la dégradation photocatalytique ont été proposés et les paramètres cinétiques ont été déterminés par la régression des données expérimentales.

Priya *et coll* (2006) <sup>[181]</sup> ont étudié la dégradation photocatalytique de certains dérivés phénoliques substitués par deux groupements (chloro, nitro ou méthyl), en utilisant un catalyseur synthétisé par la méthode de combustion. Le taux de dégradation photocatalytique suit l'ordre: 4-chloro-3-méthylphénol > 2-chloro-4-méthylphénol > 4-chloro-2-nitrophénol > 4-chloro-2-méthylphénol > 4-chloro-3-nitrophénol > 2-chloro-4-nitrophénol > 4-méthyl-2-nitrophénol. La dégradation globale de 4-chloro-3-méthyl phénol est d'un ordre de grandeur plus rapide que la dégradation du 4-méthyl-2-nitrophénol. Les chlorométhylphénols se dégradent plus rapidement que les chloronitrophénols en raison de la désactivation caractéristique du cycle provoquée par l'attraction du radical hydroxyle par le groupement nitro. La nature des substituants des groupements joue un rôle plus important que leur position dans la détermination des taux de dégradation des phénols multi-substitués.

Dongdong Zhang *et coll* (2009) <sup>[182]</sup> ont mis en évidence le rôle de l'oxygène dissous et des espèces actives produites par les réactions photo-induites par de l'oxygène lors de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des polymères PFT30 [poly-(fluorène-co-thiophène) avec 30% de thiophène] sensibilisés par TiO<sub>2</sub> (PFT30/TiO<sub>2</sub>) sous irradiation de lumière visible. Le rendement quantique de photoluminescence (PL) du PFT30/TiO<sub>2</sub> est d'environ 30% par rapport à celui de PFT30/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce qui prouve que le transfert des électrons a lieu entre le polymère et TiO<sub>2</sub>. Il en résulte que la dégradation photocatalytique du phénol a été presque arrêtée lorsque la solution a été saturée avec N<sub>2</sub> d'où l'importance de l'O<sub>2</sub> comme accepteur d'électrons. L'ajout de NaN<sub>3</sub>, piège efficace de l'oxygène singulet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), a causé environ 40% de diminution du taux de dégradation du phénol. L'addition d'alcool a causé près de 60% de baisse de la vitesse de photodégradation du phénol, en indiquant que les radicaux hydroxyle (·OH), dont la présence a été confirmée par spectroscopie ESR (Electron Spin Resonance), représentent la principale activité des espèces en solution aqueuse. L'oxygène singulet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) sous forme anhydre en solution, est la principale espèce. Ces résultats indiquent que l'oxygène joue un rôle très important dans la dégradation photocatalytique du phénol.

### **V-3- Phototransformation induite par les sels de fer**

Le fer est le métal le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique et dans l'atmosphère. Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes, Pehkonen *et coll* (1992) <sup>[183]</sup>.

Dans le compartiment aquatique, sa concentration peut varier de 0,2 nmol.l<sup>-1</sup> dans les eaux de surface des océans, Martin *et coll* (1990) <sup>[184]</sup> à 400 µmol.l<sup>-1</sup> dans les nuages urbains pollués, Conklin *et coll* (1988) <sup>[185]</sup>. Dans certaines eaux de ruissellement particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

Le fer, qui se trouve en milieu aqueux sous deux formes dissociées ferreux et ferrique, peut contribuer à la dégradation des micro-polluants.

La cinétique de dégradation des nitrophenols (2-NP, 3-NP et 4-NP) a été étudiée par Kouachi *et coll* (1999) <sup>[186]</sup> en utilisant le réactif de Fenton seul et le réactif de Fenton couplé à la lumière UV. L'effet du pH, température, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup> et de l'oxygène moléculaire dans le processus cinétique a également été examiné. Les ions hydrogénocarbonates et les ions chlorures ont un effet inhibiteur. Les produits intermédiaires de la réaction de dégradation des nitrophenols ont été identifiés par HPLC et GC / MS. La comparaison des deux procédés étudiés montre que la photolyse de Fenton est certainement plus réactive. 80 minutes d'irradiation en présence du réactif de Fenton suffisent pour éliminer les nitrophenols du milieu aqueux. Cette élimination est beaucoup plus rapide avec le photo-Fenton. Dans les deux expériences, il a été constaté que le groupe nitro a été substitué par un groupe OH. Un mécanisme de réaction de la dégradation des nitrophenols est proposé.

La dégradation des crésols photoinduite par le fer (III) a été étudiée en solution homogène par Halladja *et coll* (2002) <sup>[187]</sup>. L'irradiation des complexes aqueux de fer (III) produit des radicaux hydroxyle et du fer (II). Ces radicaux ainsi formés attaquent les méthylphenols (crésols) et entraînent leurs dégradations. Les vitesses de disparition du 2-MP sont lentes au début de la réaction, les vitesses initiales étant égales à 3 µmol.l<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> à 297 nm et 2 µmol.l<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> à 365 nm. Les rendements quantiques de disparition du 2-MP et de formation de fer (II) sont nettement supérieurs à 297 nm qu'à 365 nm.

Les photoproduits identifiés par HPLC par comparaison des temps de rétention avec ceux des produits de référence étaient respectivement la méthylhydroquinone, le 2-hydroxy-6-méthylbenzoquinone et la méthylbenzoquinone. Cette étude a été comparée à l'oxydation des crésols par le réactif de Fenton à 254 nm. La disparition totale des trois crésols est

obtenue lorsque le rapport initial  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 4$ . Cette disparition s'accompagne de la formation d'intermédiaires hydroxylés et oxydés : la méthylbenzoquinone comme produit majoritaire aussi bien dans le cas de l'*ortho*-crésol que du *méta*-crésol, le 3-méthylpyrocatechol dans le cas de l'*ortho*-crésol seulement, et enfin la benzoquinone et le 4-méthylpyrocatechol dans le cas du *para*-crésol.

#### **V-4- Phototransformation induite par substances humiques**

Les substances humiques (SH) sont des macromolécules naturelles issues de la dégradation de la matière végétale ou animale et dont la structure est mal connue. Elles sont présentes dans les sols et les sédiments, dans les eaux douces comme dans les eaux salées. Elles figurent parmi les principaux composants susceptibles d'absorber la lumière solaire dans les milieux aquatiques. Elles absorbent principalement dans le domaine de l'ultraviolet et une partie du visible (entre 200 et 500 nm) et agissent donc comme des filtres dans les eaux naturelles.

En présence d'acides humiques, la photolyse de l'*o*-crésol dans l'eau est attendue. Dans un lac suisse eutrophisé, contenant de la matière organique dissoute à une concentration de 3,1 mg/l, la demie-vie naturelle de l'*ortho*-crésol dégradé par exposition à la lumière solaire du mois de juin, a été estimée à 11 jours, Faust *et coll* (1987)<sup>[188]</sup>.

La photooxydation du phénol sensibilisée par les acides humiques Aldrich (AHA) a été étudiée par M. Kępczyński *et coll* (2007)<sup>[189]</sup> dans une solution aqueuse à pH neutre et acide. Des solutions contenant du phénol et de l'AHA de différentes concentrations ont été irradiées avec une lumière monochromatique à 253,7 nm ou avec une lumière polychromatique (310-420 nm). Le rendement quantique de la photodégradation du phénol dans ces conditions a été déterminé. À la longueur d'onde de 253,7 nm la dégradation directe du phénol a été beaucoup plus efficace que celle sensibilisée par l'AHA. Avec la lumière polychromatique la photodégradation a été jugée fortement dépendante du pH de la solution aqueuse et indépendante de la concentration des AHA.

#### **V-5- Phototransformation induite par les ions nitrates et nitrites**

L'excitation des ions nitrates en présence des composés aromatiques peut induire des oxydations, des nitrations et des nitrosations. Les réactions d'oxydation se produisent

quelque soient les substituants et peuvent être attribuées aux radicaux hydroxyle formés lors de la photolyse des nitrates.

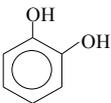
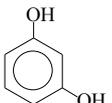
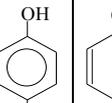
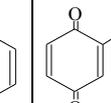
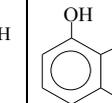
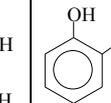
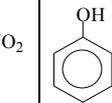
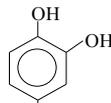
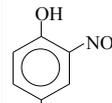
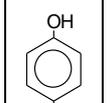
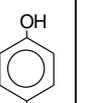
Les réactions de nitration et nitrosation ne se produisent pas lorsque le cycle porte un substituant électro-attracteur. Ces réactions ne sont pas souhaitées car elles peuvent conduire à la formation de composés mutagènes Niessen *et coll* (1988)<sup>[105]</sup>.

### V-5-1-Phénol

Vu sa grande toxicité, le phénol a fait l'objet de nombreuses études analytiques sur la transformation photoinduite par excitation des ions nitrates.

Niessen *et coll*<sup>[105]</sup> ont irradié une solution de phénol ( $10^{-3}$  M) et d'ions nitrate ( $10^{-2}$  M) entre 290 nm et 350 nm. Ils ont alors observé trois classes distinctes de photoproduits:

- ▶ Des produits d'oxydation : les trois dihydroxybenzènes, la benzoquinone, l'hydroxybenzoquinone et le 1,2,3, trihydroxybenzène. (a)
- ▶ Des produits de nitration : initialement les 2-nitro et 4-nitrophénol puis, le 4-nitropyrocatechol et la nitrohydroquinone. (b)
- ▶ Un produit de nitrosation : le 4-nitrosophénol. (c)

(a)						(b)				(c)
										

Guillaume *et coll* (1989)<sup>[156]</sup> ont obtenu le résorcinol, l'hydroquinone, la benzoquinone et le 4-nitrophénol mais aussi la nitrohydroquinone. La formation du nitrosophénol n'a pas été rapportée, mais des dihydroxybiphényles ont été détectées par GC-MS.

Machado *et coll* (1994)<sup>[166]</sup> ainsi ont observé des réactions plus complexes par excitation des ions nitrates en présence du phénol. Les réactions de formation de dérivés nitrés et nitrosés ont été observées en position *ortho* et *para* de la fonction phénol.

Niessen *et coll* <sup>[105]</sup> ont mesuré le rendement quantique du phénol par excitation des ions nitrates ( $10^{-2}$  M) à pH = 5,5. Ils l'ont évalué à  $0,0060 \pm 0,0015$  à la longueur d'irradiation  $\lambda=313$  nm.

Le rendement quantique de dégradation du phénol induite par excitation des ions nitrates a été évalué à approximativement  $4 \cdot 10^{-3}$  pour des concentrations en phénol variant entre  $10^{-4}$  M -  $5 \cdot 10^{-3}$  M et pour toute concentration en nitrates comprise entre  $4 \cdot 10^{-3}$  M et  $10^{-1}$  M, Machado *et coll* (1995)<sup>[166]</sup>. Il a été aussi rapporté que l'oxygène a seulement une légère influence sur l'oxydation, mais qu'il réduit la nitration et la nitrosation. Ces deux dernières réactions sont favorisées par diminution du pH. Les ions formiates utilisés pour piéger les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , favorisent la nitration en solution aérée et l'inhibent en milieu désoxygéné.

Le résorcinol a une réactivité similaire au phénol, Machado *et coll* <sup>[166]</sup>. Cependant, dans ce dernier cas le dérivé 2-nitré est un produit seulement mineur et la formation du 4-nitrosorésorcinol est plus importante que celle du 4-nitrorésorcinol. Il a été aussi observé que les ions formiates ont la même influence sur le résorcinol que sur le phénol.

Le rendement quantique de la transformation photoinduite a été évalué à  $2,8 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-3}$  pour une concentration en résorcinol de  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-4}$  M respectivement. Les principaux photoproduits obtenus avec le pyrocatechol étaient l'hydroxybenzoquinone et le 4-nitropyrocatechol. Aucun dérivé nitrosé n'a été détecté.

N. Matykiewiczová *et coll* (2007)<sup>[190]</sup> ont étudié la phototransformation de trois composés aromatiques modèles (phénol, l'anisole, 4-méthoxyphénol à  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>) en solution aqueuse en présence de nitrites ou de nitrates de sodium ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup>) gelés à  $-15$  °C. La nitration, l'hydroxylation, et les réactions de couplage se sont avérées comme étant les principaux processus chimiques qui ont probablement lieu dans une couche de cristaux de glace couvrant les surfaces où les composés hydrophobes organiques solubles dans l'eau et les composés inorganiques, ont été accumulés avant et pendant l'irradiation. L'irradiation UV totale (quartz-pyrex filtrée) produit un mélange très complexe de composés, mais les principaux photoproduits ont quant même été identifiés lors d'une faible dégradation. Les réactions passent principalement par la photoexcitation des nitrites

et nitrates. La photolyse du phénol et du 4-méthoxyphénol produit des composés nitro-hydroxylés en plus de biphényle et de diphényléther dérivés.

Il est démontré que le groupement OH des phénols a joué un rôle important dans les réactions d'hydroxylation et de nitration. Les résultats de cette étude soutiennent les hypothèses selon lesquelles la photolyse de l'oxyde d'azote dans le manteau neigeux est responsable de l'oxydation des précurseurs organiques hydroxylés ou de leurs dérivés carbonylés.

### V-5-2- Chlorophénols

-Selon Schedel *et coll* <sup>[191]</sup>, l'excitation des ions nitrates en présence des chlorophénols conduit seulement à des hydroxylations, observées en positions *ortho* et *para* de la fonction phénol. Ces réactions sont attribuées au pouvoir électrophile des radicaux hydroxyle formés lors de la photolyse des ions nitrate. Le chloronitrophénol n'a pas été détecté tandis que dans les mêmes conditions, le nitrophénol a été détecté avec le phénol. Ce phénomène a été expliqué par le pouvoir électro-attracteur du chlore en présence des dérivés nitrés. La formation de l'hydroquinone à partir du 2-chlorophénol peut être attribuée à la formation intermédiaire de la chlorohydroquinone suivie de sa photolyse directe.

Schedel *et coll* <sup>[192]</sup> ont noté qu'il est plus facile d'observer les réactions induites dans le cas du 4-chlorophénol quand la concentration en ions nitrates est cinquante fois plus grande que celle du 4-chlorophénol, car celui-ci absorbe à plus grandes longueurs d'ondes que ses deux isomères ( $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ ). Par irradiation à 310 nm, il peut y avoir compétition avec la photolyse directe dont le rendement quantique est proche de l'unité.

Les photoproduits majoritaires sont des dihydroxychlorobenzènes :

le 3-chloropyrocatechol et la chlorohydroquinone avec le 2-chlorophénol, le 3-chloropyrocatechol, le 4-chloropyrocatechol et la chlorohydroquinone avec le 3-chlorophénol et le 4-chloropyrocatechol avec le 4-chlorophénol.

Messikh *et coll* (2000)<sup>[192]</sup> ont irradié la solution d'un mélange de 2-chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) à 310 nm pendant 12 heures. En plus des produits d'hydroxylation, ces auteurs ont observé la formation de produits de nitration et des traces de produits de nitrosation. La formation des produits d'oxydation ne varie pas non plus avec l'oxygénation du milieu. Par contre, la formation des dérivés nitrés et nitrosés est plus importante en absence d'oxygène.

### V-5-3- Nitrophénols

La principale réaction observée par excitation des ions nitrates en présence de nitrophénol est une hydroxylation en *ortho* et *para* de la fonction phénol, sans rupture de la liaison C-N, ce qui est en accord avec le caractère électrophile des radicaux  $\cdot\text{OH}$  Alif *et coll* (1991)<sup>[167]</sup>. L'hydroxylation se fait probablement en deux étapes, la première étant la formation d'un complexe comme cela a été mis en évidence dans le cas du phénol Land *et coll*(1967)<sup>[193]</sup>, des chlorophénols Getoff *et coll*(1986)<sup>[194]</sup> et du 4-nitrophénol, Cercek *et coll*(1968)<sup>[195]</sup>. Ce complexe peut se transformer en radical phénoxy. Il peut aussi se dismuter, comme le suggèrent Cercek *et coll*<sup>[195]</sup> dans le cas du 4-nitrophénol.

En milieu aqueux neutre et désoxygéné, Ishaq *et coll*(1974)<sup>[196]</sup> ont mis en évidence la formation d'acide nitreux et nitrique, mais les produits organiques n'ont pas été identifiés. Par ailleurs, les études effectuées par Messikh *et coll* (2001)<sup>[192]</sup> sur le 2-nitrophénol montrent que l'irradiation des solutions aqueuses non tamponnées de nitrates de potassium ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) et de 2-nitrophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) à 310 nm, conduit à la formation de la nitrohydroquinone et du 3-nitropyrocatechol.

A. Admin *et coll*<sup>[167]</sup> ont étudié la phototransformation des nitrophénols induite par l'excitation des ions nitrates et nitrites en solution aqueuse. L'excitation de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{HNO}_2$  en présence de nitrophénols conduit à des réactions d'hydroxylation en position *ortho* ou en *para* de la fonction phénol. La réaction peut être attribuée à des radicaux hydroxyles formés lors de la photolyse de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{HNO}_2$ . Avec les nitrites, la réaction est plus efficace à 253,7 nm qu'aux grandes longueurs d'onde. Cet effet n'est pas observé avec  $\text{HNO}_2$ .

Avec le 2-nitrophénol et le 4-nitrophénol, il se produit également une photoréduction en milieu aéré ou désoxygéné, conduisant au nitrosophénol correspondant. Sa formation a un meilleur rendement par irradiation à 253,7 nm qu'à 365 nm et n'est pas inhibée par les alcools.

Harrison *et coll* (2005)<sup>[197]</sup> se sont intéressés aux nitrophénols dans l'atmosphère tant dans l'air que dans la phase condensée (eau de pluie, nuages, brouillard et neige). L'analyse est généralement effectuée au moyen de techniques telles que la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ou la chromatographie en phase

gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS). Les auteurs de ce travail ont pensé que la nitration atmosphérique du phénol pouvait avoir lieu tant dans les phases gazeuses que liquides. La nitration en phase gazeuse implique la réaction entre le phénol et  $\cdot\text{OH} + \text{NO}_2^-$  pendant la journée et  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  pendant la nuit, ce qui engendre la formation du 2-nitrophénol (2-NP) pendant la journée et probablement celle du 2-NP et du 4-nitrophénol (4-NP) pendant la nuit. La nitration en phase condensée peut être initiée par la nitration des agents électrophiles tels que  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_2^-$ . D'autres procédés en phase liquide peuvent également avoir lieu, en présence de nitrate et de nitrite, dans l'obscurité et sous irradiation. Les procédés en phase condensée ont donné du 2- et 4-NP en quantités similaires. La constante de vitesse de la réaction entre le 2-NP et OH dans la phase gazeuse est plutôt faible ( $9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

#### V-5-4- Méthylphénols

La photodégradation des méthylphénols en présence des ions nitrates n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études. Certains travaux sur la photocatalyse des méthylphénols ont été réalisés par Mallouki *et coll* (1996)<sup>[176]</sup>. Ils ont étudié la réactivité de ZnO et de TiO<sub>2</sub> sur la dégradation des méthylphénols. Halladja *et coll* (2001)<sup>[187]</sup> ont dégradé le 2-méthylphénol par le fer(III) en solution aqueuse. Kouras<sup>[198]</sup> a étudié la dégradation du 2-méthylphénol en présence des ions nitrates et nitrites en milieu aqueux. Avec les ions nitrite, la principale réaction observée est une nitration en position *para* de la fonction phénol. Cette dernière est favorisée par augmentation de la concentration en ions nitrite. Les réactions induites sont donc essentiellement des oxydations, les produits d'hydroxylation n'ont pas été détectés.

Leurs essais en irradiation naturelle ont montré que le 2-MP en présence de nitrites se dégrade un peu plus vite qu'à 365 nm. Ils ont observé ainsi la formation du même photoproduit que lors de sa transformation photoinduite à 365 nm avec formation de deux nouveaux photoproduits dont la cinétique d'apparition indique qu'ils sont des photoproduits primaires, mais il n'a pas été possible de les identifier. Ils ont par ailleurs montré que la dégradation photochimique du 2-MP était nettement accentuée en présence de nitrates dans le domaine  $290 < \lambda < 350 \text{ nm}$ . Elle conduit principalement à des composés d'oxydation mais aussi en très faible proportion à des produits nitrés. Dans ce cas, la synthèse in situ de composés nitrés est favorisée à la surface des sols inondés

ou recouvert d'eaux stagnantes riches en précurseurs de radicaux, en ions nitrates et nitrites, ainsi qu'en rivières limpides peu profonde.

#### **V-5-5- Réactions de photonitration et de photonitrosation de composés organiques**

Les réactions de photonitration et de photonitrosation de composés organiques lors de leur transformation induite par excitation des ions nitrites et nitrates ont été étudiées par certains auteurs.

M. D'Ischia<sup>[199]</sup> a étudié l'orientation vers les implications toxicologiques consécutives à l'exposition des oxydes d'azote et des ions nitrites. L'intérêt pour la chimie des réactions de nitrosations et de nitrations biologiques a connu un nouvel élan grâce à la découverte du fait que l'oxyde nitrique (NO) jouait un rôle de régulateur physiologique endogène ainsi que d'amplificateur des processus toxiques liés au stress oxydant. Cet article porte sur les réactions de nitration et de nitrosation d'intérêt physiopathologique ciblées sur les acides gras poly-insaturés et les catécholamines et présente également les résultats d'études de modélisation des mécanismes de l'activité anti-nitrosation de l'acide caféique et de l'acide chlorogénique.

Les nitrophénols ont été détectées dans certains lacs de l'Antarctique qui sont riches en nitrates, nitrites et d'autres nutriments. Des réactions de photolyse en présence de nitrates ou de nitrites sont possibles pour expliquer la présence de ces composés. D. Vione *et coll* <sup>[200]</sup> ont identifié le 2-nitrophénol (2-NP), 4-nitrophénol (4-NP) et 4-nitrosophenol (4-NOP) lors de l'irradiation UV du phénol en présence de nitrites ou de nitrates en solution aqueuse aérée. La formation du 2-NP dépend du pH en concentration différente de ceux du 4-NP et 4-NOP. La formation du 2-NP est plus importante en milieu acide (phénol) qu'en milieu basique (phénolate). Le 4-NOP se forme majoritairement à un pH de 9,5.

La nitrosation du phénol passe par  $N_2O_3$  à pH <8,7 et la nitrosation du phénolate passe par  $N_2O_3$  dans l'intervalle de pH 8,7-10,8. La nitrosation du phénol par  $N_2O_3$  est favorisée lorsque le phénol est chargé négativement (phénolate, pH > 10,8), mais il est aussi défavorisé à des valeurs de pH alcalin, en raison de l'épuisement de  $N_2O_3$  (l'agent de nitrosation). Dans des solutions acides, la formation de 2NP est légèrement supérieure à celle de 4-NP. Dans l'intervalle de pH 8-12 la formation du 4-NP est beaucoup plus rapide

que celle de 2-NP, cela indique que le pH des eaux naturelles influe sur les réactions de nitration et de nitrosation. La formation des nitrophenols est renforcée par l'oxygène dissous et inhibée par l'ajout du 2-propanol. Le mécanisme de photonitration passe par  $\text{NO}_2^-$  (ou  $\text{N}_2\text{O}_4$ , réaction avec le phénol et le 4-nitrosophenol, qui est oxydé en 4-nitrophenol.

L'irradiation du phénol en présence des ions nitrite en solution aqueuse conduit la formation des nitrophenols. D. Vione *et coll* <sup>[201]</sup> ont constaté que la formation de nitrophenols est renforcée par l'oxygène dissous et inhibé par l'ajout de 2-propanol. Le mécanisme de la photonitration et photonitrosation du phénol par  $\text{NO}_2^-$  (ou  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) est proposé sur la base des résultats expérimentaux.

D. Vione *et coll* <sup>[202]</sup> ont étudié la nitration des composés aromatiques lors de la photolyse des nitrates et de nitrites en solution aqueuse et l'oxydation photocatalytique de nitrites dans une suspension de  $\text{TiO}_2$ . Le phénol est utilisé dans ce travail comme un modèle de molécule aromatique. La photonitration du phénol dans les systèmes aqueux se produit entre le phénol et  $\text{N}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NO}_2^-$ , et est renforcée par l'oxydation photocatalytique des nitrites.

Pour mieux comprendre les processus conduisant à la nitration de composés aromatiques dans l'atmosphère D. Vione *et coll* <sup>[203]</sup> ont étudié La nitration du naphthalène en solution aqueuse. Les réactifs utilisés sont l'acide nitrique, le dioxyde d'azote et l'acide peroxy nitreux dans l'obscurité, de nitrates et de nitrites / acide nitreux sous la lumière. La nitration du naphthalène peut conduire à deux isomères : 1 et 2-nitronaphthalène. La nitration du naphthalène a lieu en présence d'acide nitrique concentré, mais la nitration du naphthalène avec de l'acide nitrique et des oxydants se produit dans des conditions beaucoup plus douces que de l'acide nitrique seul. Dans de précédents travaux <sup>[200]</sup>, il a été constaté que la nitration induite par l'acide nitrique, peut suivre deux voies, électrophile (conduisant par exemple à la formation de nitrophenols à partir du phénol) et la seconde impliquant probablement  $\text{HOONO}$  in situ (pour la formation de nitrobenzène à partir du benzène). La nitration de naphthalène en présence de nitrite / acide nitreux sous irradiation entraîne à la fois 1 - et 2-nitronaphthalène dans des ratios similaires. Une différence importante avec

la phase gazeuse, la nitration du naphthalène par les radicaux  $\text{NO}_3^\bullet$  est comparée à la nitration du naphthalène en solution aqueuse.

P. Patnaik *et coll* <sup>[204]</sup> ont observé la formation du 2-nitrophénol lorsque les composés phénoliques sont irradiés en présence de nitrite de sodium, le 4-nitrophénol est identifié sous forme de traces. La réaction se produit à température ambiante en milieu acide, neutre et alcalin. La réaction se produit également à l'obscurité. La nature et le rendement des produits formés à l'obscurité, sont analogues à celles obtenues en présence de lumière. Les résultats montrent que la formation de 2-nitrophénol est de premier ordre par rapport à la concentration en nitrites. Aucun ordre de réaction n'a pu être déterminé pour le 4-nitrophénol. Les résultats de cette étude indiquent que la photonitration du phénol se passe en position *ortho* de la fonction OH. Dans l'environnement et plus précisément dans les eaux, un simple contact de des ions nitrites et des composés phénoliques dans les conditions ambiantes conduit à la formation des mononitrophenols, qui sont toxiques pour les espèces aquatiques.

La photoréaction de certains azaarenes avec les ions nitrates et nitrites ont été étudiés par T. Beitz *et coll* <sup>[205]</sup> sous irradiation à  $\lambda = 313$  nm. L'excitation des ions  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  conduit à des réactions photochimiques d'hydroxylation et de nitration. Les produits des réactions de nitration des azaarenes ont été identifiés parmi les principaux produits analysés. Les oxydes d'azote sont responsables de la production de dérivés nitrés, qui possèdent un haut potentiel toxique. Leur formation a été expliquée par l'événement parallèle de deux mécanismes moléculaire et radicalaire. Le mécanisme moléculaire est devenu plus important avec l'augmentation du potentiel d'ionisation des azaarenes. La formation de plusieurs produits de nitration et d'oxydation de la pyridine avec sa faible densité électronique a été expliquée par la réaction des états excités des azaarenes. Les produits nitrosés n'ont pas été formés.

La photonitration du p-hydroxybenzoate HBA a été observée par Y. Usui *et coll* <sup>[206]</sup> sous irradiation du nitrate de sodium ou de nitrite de sodium en solution aqueuse. Le 4-hydroxy-3-nitrobenzoate a été formé, avec un rendement quantique de 0,007 avec le  $\text{NaNO}_3$  et 0,09 avec  $\text{NaNO}_2$ . L'influence du pH et de la concentration d'oxygène ont été étudiés pour mieux comprendre les réactions de nitration. Un mécanisme faisant intervenir des

radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) pour des réactions d'hydroxylation et des nitrites ( $\text{NO}_2\cdot$ ) pour des réactions de nitration.

## **VI- Sonodégradation des dérivés phénoliques (Ultrasons)**

Depuis les années 1990, l'utilisation des ultrasons dans le traitement des eaux usées a connu un essor considérable. De nombreux travaux ont démontré l'efficacité des ultrasons vis à vis de la dégradation de composés organiques de nature différente, balayant une large gamme de substrats hydrophobes et hydrophiles tels que : HAP, benzène, chlorobenzène, pesticides (atrazine, chlorprophame), chlorophénol, aniline entre autres [207-209]. Le couplage des ultrasons avec d'autres techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse a également été examiné et permet une plus rapide et meilleure minéralisation des polluants.

Des travaux récents ont même montré que la température pouvait atteindre 15200 K (température à la surface du soleil) dans une solution d'acide sulfurique [210,211]. Il est donc admis que dans ces conditions de type supercritique ou plasma, des réactions chimiques peuvent se dérouler dans la bulle de cavitation ou dans son voisinage très proche. Deux grandes classes de réactions apparaissent :

Les réactions de combustion / pyrolyse pour les molécules hydrophobes qui seront présentes dans la bulle de cavitation (pression de vapeur, constante de Henry KH élevées et faible constante de partage octanol-eau Kow).

Les réactions d'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles  $\text{HO}\cdot$  générés par la sonolyse de l'eau :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$  ainsi que l'oxydation par les atomes d'oxygène provenant de la dissociation du dioxygène :  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$ . Ces réactions se produisent également lors de l'implosion des bulles de cavitation. L'oxygène atomique et les  $\text{HO}\cdot$ , connus comme étant des espèces oxydantes puissantes et non spécifiques, peuvent s'attaquer à tous types de substrats organiques, comme en photocatalyse.

La plupart des travaux reportés dans la littérature montrent la dégradation de composés organiques en utilisant des sondes basses fréquences à 20 kHz. Cependant il a été montré que les ultrasons de plus hautes fréquences, à 500 kHz notamment, étaient plus efficaces grâce à une meilleure production de radicaux  $\text{HO}\cdot$  [208].

-Y. Takizawa et coll(1996) <sup>[212]</sup> ont utilisé des ultrasons (200 kHz) pour réaliser avec succès l'hydroxylation des composés phénoliques ( le phénol, le 4-méthyl phénol, 4-hydroxyanisole, 2-naphtol, le catéchol, résorcinol, 3-t-butyl-4-hydroxyanisole, 3-méthyl-4-hydroxyanisole ) en solution aqueuse en 12-18 h. Les produits d'hydroxylation obtenus qui ont été identifiés comme étant des acétates des composés de départ.

-R.Parag et coll (2004) <sup>[213]</sup> ont vérifié l'efficacité de la cavitation acoustique pour la dégradation du phénol en utilisant une nouvelle fréquence triple flux. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus par l'utilisation de sondes ultrasons classiques de laboratoire. Ces dernières sont plus couramment utilisées pour les applications basées sur la cavitation acoustique. Dans le nouveau réacteur sonochimique, l'effet de la fréquence d'irradiation sur les taux de dégradation a également été étudié. Certains processus d'intensification des études ont également été effectués dans le but d'augmenter les taux de dégradation.

-N.Naresh et coll (2006) <sup>[214]</sup> ont montré que la dégradation sonochimique du phénol s'est révélée être un processus attrayant au fil des ans, au moins sur une échelle de laboratoire, mais les taux de dégradation du phénol par les ultrasons ont toujours été très faibles. Dans leur travail, ils ont étudié l'utilisation de simples additifs tels que le tétrachlorure de carbone pour l'intensification des processus des paramètres avec un objectif de réduction du temps de traitement et donc du coût de fonctionnement. Les intermédiaires formés dans le processus de dégradation ont été analysés et il a été observé que ces intermédiaires se dégradent plus rapidement par rapport au phénol. Une technique hybride d'ozonation couplée à la cavitation a également été menée avec un objectif de trouver les conditions optimales pour la combinaison de l'ozonation et les effets synergiques de la cavitation. L'analyse des produits intermédiaires pour la combinaison des systèmes de traitement indique également que les intermédiaires (l'hydroquinone, le catéchol, résorcinol, l'acide maléique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide formique, etc) sont plus biodégradables, entraînant une possibilité de combinaison de la cavitation à l'oxydation aérobie pour les grandes échelles de traitement des déchets contenant du phénol.

## **VII- Biodégradation**

- **Définition**

La biodégradation est la dégradation des matières organiques par l'action d'organismes vivants, en général des microorganismes (bactéries, champignons et algues). Certaines substances se décomposent plus rapidement et d'avantage que d'autres. Les substrats sont convertis en dioxyde de carbone (gaz carbonique), eau et en biomasse (cellules des microorganismes qui utilisent le substrat comme source de carbone pour se développer).

Certaines substances peuvent se décomposer en molécules intermédiaires plus petites. Il s'agit de la dégradation primaire. Ces molécules sont généralement des intermédiaires dans le processus de la biodégradation finale. Mais elles peuvent, dans certains cas, être plus rémanentes ou plus toxiques que le polluant initial.

La biodégradation peut se produire dans des conditions aérobies (avec O<sub>2</sub>) si l'élément contaminant se décompose bien dans l'eau, il y a généralement d'avantage d'oxygène disponible pour la biodégradation aérobie. La boue à base d'eau se décompose plus rapidement en raison de son caractère soluble. Les déblais gras se décomposent mal et ont tendance à se déposer sur une petite zone des fonds marins proches de la plateforme. Cette concentration de matière organique est plus élevée dans les conditions anaérobies lorsqu'une activité bactérienne rapide épuise tout l'oxygène d'une zone.<sup>[215]</sup>

- **Quelques types de microorganismes de la biodégradation :**

**A / Bacillus :**

Les *Bacillus* comprennent des bâtonnets à spores centrales ne déformant pas le corps des bactéries. Ils sont caractérisés par : gram positifs (+), mobiles par cils péritriches, aérobies ou anaérobies, catalases positifs (+), hétérotrophes, capables de désaminer plusieurs protomes avec production de NH<sub>3</sub> et fermentant en général plusieurs glucides. On les trouve à l'état libre dans le sol, les eaux, l'air, et à l'état saprophytique dans les cavités naturelles de l'homme et des animaux. La plupart n'ont aucun pouvoir pathogène ; quelques uns sont pathogènes pour les insectes <sup>[216]</sup>.

**B / Pseudomonas :**

Il s'agit de bacilles à gram (-), mobiles par une ciliature polaire, rarement immobiles, non sporulés.

- Bactéries chimio-organotrophes avec un métabolisme strictement respiratoire avec comme accepteur terminal d'électrons l'oxygène en aérobiose et pour certains espèces le nitrate en anaérobiose avec synthèse d'une nitrate - réductase (« respiration des nitrates »).
- Oxydatifs ou inactifs dans l'épreuve de Hugh Leifson. Presque toujours oxydase (+) c'est-à-dire possédant pour la plupart une chaîne cytochromique complète comprenant le cytochrome C et un cytochrome C oxydase.
- Caractérisés par la pluralité des substrats hydrocarbonés utilisés comme source de carbone et d'énergie.
- Bactéries très répandues dans la nature. Aquatiques ou telluriques ; Ils sont mésophiles ou psychrophiles. <sup>[217]</sup>

#### **C / Penicillium :**

Le penicillium est caractérisé par ses ramifications abondantes qui portent des spores sous forme de fourchettes. Elles ont un support conidien, érecté et fragmenté par des racines élargies. Ce support se ramifie à son tiers supérieur pour donner plusieurs ramifications. Il se forme au dessus de chacune d'elles plusieurs sterigmatas . Elles portent les spores conidiens sous forme des chaînes. Ces champignons produisent des spores conidiens qui diffèrent selon l'espèce pour donner la couleur caractéristique à ce champignon. <sup>[218]</sup>

#### **D / Les levures :**

Les levures sont des microorganismes hétérotrophes, qui selon les espèces, ont un métabolisme exclusivement oxydatif ou mixte (oxydatif et fermentaire). Elles sont aérobies. Celles qui possèdent un métabolisme fermentaire ne peuvent se développer en anaérobiose stricte qu'en présence d'ergostérol et d'acide oléique. Elles sont en général acidophiles et mésophiles, se multipliant à des pH compris entre 3 et 7,5 et à des températures optimales voisines de 25-28 °C. Cependant, il existe des souches psychrophiles, des souches acidophiles (se développant jusqu'à pH = 1,5) et des souches osmophiles (zygo sac charomyces bailli). <sup>[219]</sup>

#### **E / Les bactéries sulfato reductrices :**

Ce groupe comprend de nombreux genres dont certaines espèces ont la possibilité soit de réduire les sulfates avec production d'hydrogène sulfuré, soit de réduire le gaz carbonique avec formation de méthane, d'autres peuvent attaquer la cellulose. <sup>[220]</sup>

## **VII-1-Biodégradation des hydrocarbures aliphatiques (linéaires et ramifiés)**

### **VII-1-1-Les alcanes linéaires**

Les *n*-alcanes de longueur de chaîne supérieure à neuf atomes de carbone sont les composés les plus facilement biodégradables lors d'une éventuelle pollution (Britton, 1984) <sup>[221]</sup>. Ils contribuent à la formation de films d'hydrocarbures (Leahy et Colwell, 1990) <sup>[222]</sup>. En revanche les alcanes de plus courte chaîne sont toxiques et plus difficilement biodégradables, ils agissent comme des solvants vis-à-vis des membranes (Watkinson et Morgan, 1990) <sup>[223]</sup>. La première étape d'oxydation est catalysée par une oxygénase. La présence d'oxygène est donc une condition nécessaire à la dégradation de ces molécules. Trois voies de dégradation ont été clairement élucidées qui mettent en oeuvre un alcane hydroxylase qui catalyse une réaction d'oxydation terminale ou subterminale.

En général, l'alcane est tout d'abord oxydé en alcool primaire par une alcane-1-monooxygénase, puis en aldéhyde par un alcool déshydrogénase et enfin en acide carboxylique par un aldéhyde déshydrogénase. Lors de l'oxydation subterminale, l'alcane est oxydé en alcool secondaire puis en méthyl-cétone, elle-même dégradée en ester par une réaction de type « Baeyer-Villiger », impliquant une monooxygénase. L'ester s'hydrolyse ensuite en alcool, puis s'oxyde en aldéhyde, puis acide. L'acide carboxylique ainsi formé est soit métabolisé par l'intermédiaire de la voie de la  $\beta$ -oxydation, soit incorporé dans la voie de synthèse des lipides cellulaires.

### **VII-1-2-Les alcanes ramifiés**

Les composés branchés sont en général plus résistants à la dégradation que leurs homologues linéaires. Les alcanes branchés contenant un ou deux groupements méthyles sur leur chaîne principale sont complètement métabolisés en CO<sub>2</sub>. Les voies de dégradation mises en jeu sont similaires à celles intervenant lors de la dégradation des alcanes linéaires (Thijsse et Van der Linden, 1961) <sup>[224]</sup>. En général, plus les groupements méthyles sont

éloignés de l'extrémité de la chaîne, plus la biodégradation est facile (Pirnick, 1977) <sup>[225]</sup>. Les molécules présentant des carbones tertiaires sont dégradées plus lentement. Les composés les plus récalcitrants sont ceux qui comportent un carbone quaternaire. La molécule est d'autant plus difficilement biodégradable que la chaîne carbonée est grande, le carbone substitué est près du centre de la chaîne principale, le degré de substitution est élevé (Mc Kenna, 1972) <sup>[226]</sup>. La résistance des alcanes branchés peut avoir d'autres explications parmi lesquelles :

- 1) les cellules sont incapables de transférer les molécules branchées au travers des membranes,
- 2) le système enzymatique n'est pas capable d'oxyder ce type de molécule,
- 3) les alcanes branchés ne parviennent pas à induire le système enzymatique d'oxydation
- 4) le substrat est toxique pour les cellules (Schaeffer et coll., 1979) <sup>[227]</sup>.

#### ✓ Substrats utilisés par la $\beta$ -oxydation

La  $\beta$ -oxydation correspond à quatre réactions successives au cours desquelles la chaîne carbonée d'un acide gras couplé au coenzyme A est réduite de deux atomes de carbone. L'acyl gras-CoA dont la chaîne carbonée est réduite de deux unités, retourne alors dans un cycle de  $\beta$ -oxydation et est de nouveau réduit de deux atomes de carbone. L'acide gras-CoA subit ainsi plusieurs cycles de  $\beta$ -oxydation jusqu'à sa dégradation complète en acétyl-CoA. Ce mécanisme peut être stoppé en fonction de plusieurs facteurs mêlant les propriétés physico-chimiques de l'acyl-CoA, la longueur de la chaîne carbonée, la présence d'un alcane  $\beta$ -substitué ou ayant un carbone quaternaire, la concentration du substrat, la présence de CoA, d'acétyl-CoA ou le ratio NAD<sup>+</sup>/NADH. Alvarez (2003) <sup>[228]</sup> suggère que la  $\beta$ -oxydation joue un rôle central chez les Actinomycètes. Une partie des *n*-alcanes est incorporée aux lipides cellulaires après une oxydation de l'une de ses extrémités sans qu'il y ait dégradation complète de l'acyl-CoA. Dans ce cas, la biosynthèse des acides gras *de novo* est probablement inhibée. Les acides gras produisent ainsi des intermédiaires clés chez les actinomycètes pour la biosynthèse de plusieurs espèces lipidiques leur permettant des interactions environnementales avec des hydrocarbures. Ainsi, la  $\beta$ -oxydation ne sert pas seulement à la voie catabolique des Actinomycètes mais aussi à la production de lipides de fonction et de structure diverses (Alvarez, 2003) <sup>[228]</sup>. Le fonctionnement de la  $\beta$ -oxydation décrit pour les chaînes d'alcanes linéaires tolère des alcanes qui possèdent des branchements méthyles. Les études portant sur la dégradation du

2-méthylhexane par *P. aeruginosa* sont les premiers travaux réalisés sur la dégradation des alcanes branchés (Thijssse et Van der Linden, 1961) <sup>[224]</sup>. La mise en évidence d'acide 2-méthylhexanoïque et 5-méthylhexanoïque confirment l'existence de voies de dégradation similaires à celles intervenant dans la dégradation des *n*-alcanes. Pour cette raison, seule la dégradation d'alcanes ramifiés particuliers (alcanes polyméthylés,  $\beta$ -substitués ou ayant un carbone quaternaire) est détaillé ci-dessous.

✓ **Cas du pristane et phytane : Alcanes polyméthylés**

Le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane) et son homologue le phytane (2,6,10,14-tétraméthylhexadécane) sont présents dans les pétroles et dans les sédiments anciens. Les produits isolés de l'oxydation monoternale (Nakamiya et coll., 1985) <sup>[229]</sup>, diterminale (McKenna et Kallio, 1971 <sup>[230]</sup>; Pirnik et coll., 1974) <sup>[231]</sup> et subterminale (Rontani et al., 1986) <sup>[232]</sup> conduisent au schéma présenté dans la figure (A). L'acide ou le diacide, après activation en acyl-CoA, peut être dégradé par  $\beta$ -oxydation. Le point important est que la position 2 de chaque branchement méthyle par rapport aux positions successives du groupement carboxyl-CoA terminal ne bloque pas la progression de la  $\beta$ -oxydation qui libère tour à tour du propionyl-CoA et de l'acétyl-CoA.

✓ **Voie du citronellol et alcanes  $\beta$ -substitués**

Les antéiso-alcanes ( $\beta$ -substitués) sont rarement oxydés en raison de la présence d'un carbone quaternaire bloquant la voie classique de la  $\beta$ -oxydation. En effet pour les 3-alkylacyl-CoA, la  $\beta$ -oxydation est bloquée après l'étape d'hydratation.

Ce problème se pose aussi pour les terpénoïdes comme le citronellol, le géraniol et le nérol. Il est ici résolu chez certains micro-organismes par carboxylation du groupement méthyle concerné et élimination du groupement carboxyméthyle formé.

Cette voie a été initialement découverte par Seubert et ses collègues chez *Pseudomonas citronellolis* capable de dégrader le citronellol (Seubert et Fass, 1964) <sup>[233]</sup> et a été ensuite rapporté chez d'autres *Pseudomonas* (Forster-Fromme et coll., 2008) <sup>[234]</sup>. Selon Fall et coll. (1979) <sup>[235]</sup>, les voies de dégradation du citronellol et des 3-méthylalcanes se rejoignent. Ils proposent ainsi que la dégradation d'un 3-méthylalcane se fasse initialement par la voie de dégradation des alcanes (formation d'un acide carboxylique) puis ensuite par la voie de dégradation du citronellol et se termine par  $\beta$ -oxydation classique.

*Pseudomonas citronellolis* et plus récemment *P. aeruginosa* ont été étudiés pour leur capacité à dégrader les terpènes, en particulier le citronellol (Seubert et Fass, 1964 <sup>[233]</sup>; Forster-Fromme et coll., 2008) <sup>[234]</sup>. Ces bactéries possèdent une enzyme capable de débloquent le cycle de la  $\beta$ -oxydation lors de la présence d'un méthyle en position  $\beta$ . C'est une géranyl CoA décarboxylase qui permet la formation d'une fonction acétate au niveau du groupement méthyle qui bloque normalement la  $\beta$ -oxydation. Cette réaction permet au substrat d'être utilisé par d'autres enzymes spécifiques de la dégradation des terpènes comme l'isohexenylglutaconyl CoA hydratase puis la 3-hydroxy-3-isohexenyl-glutaryl-CoA acétate lyase. Après la formation de l'intermédiaire enoyl CoA (7-méthyl-3-oxo-6-octenoyl-CoA sur la figure (B)), le cycle de  $\beta$ -oxydation se poursuit sans encombre.

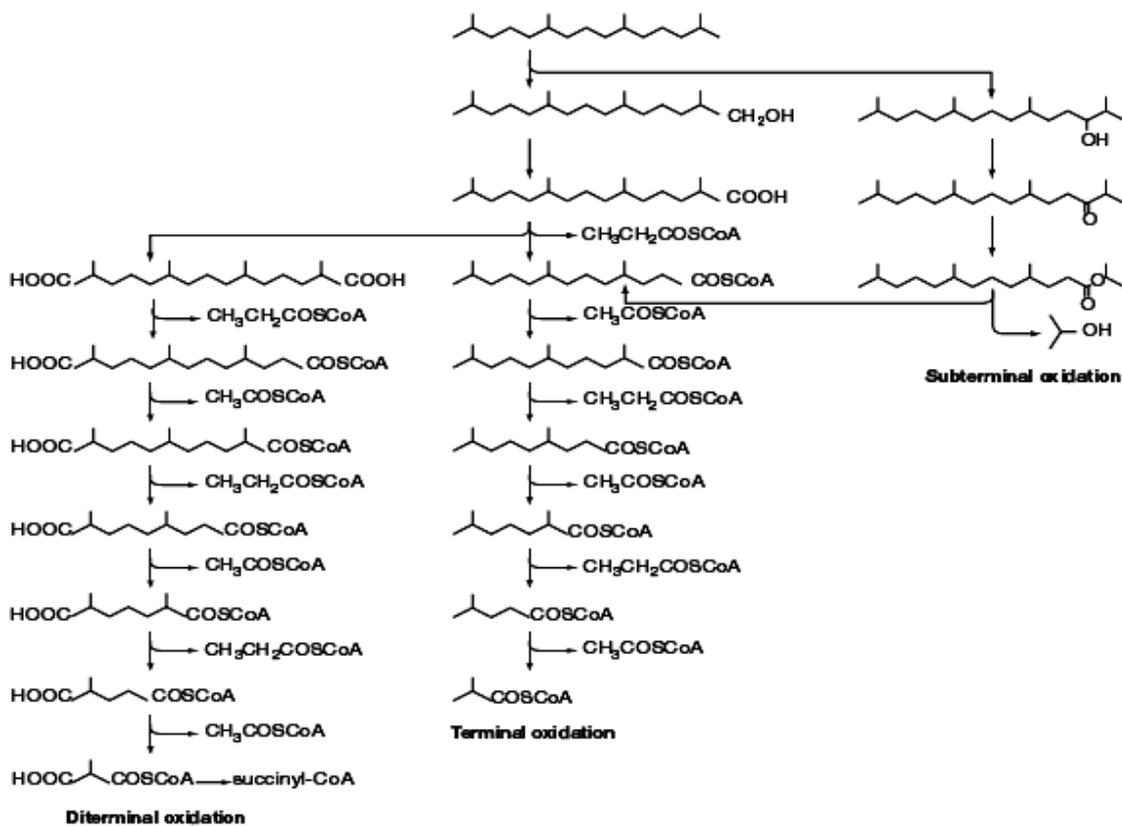
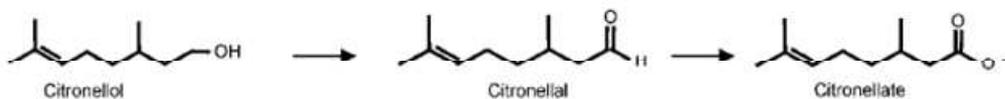
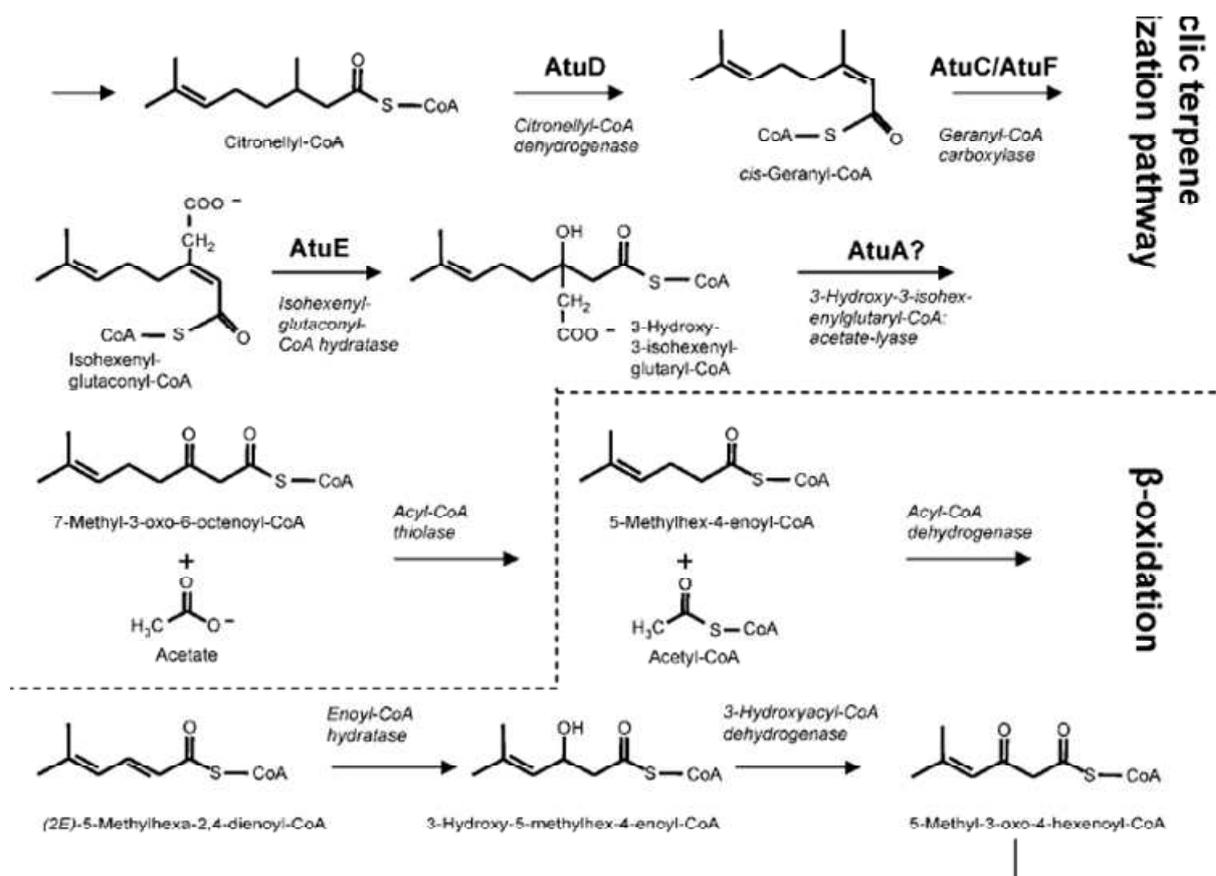


Figure A : Voies métaboliques de dégradation du pristane (Vandecasteele, 2005)





**Figure B:** Voies métaboliques de dégradation du citronellol par *Pseudomonas aeruginosa* et *P. citronellolis*. (Adapté de Forster-Fromme et coll., 2008)

### ✓ Alcanes polyméthylés récalcitrants à la biodégradation

Du fait du mécanisme particulier de dégradation des alcanes  $\beta$ -substitués, la dégradation des alcanes polyméthylés dépend de la capacité à attaquer des branchements méthyles en position 2. Ainsi, (Schaeffer et coll., 1979) <sup>[236]</sup> rapportent que la présence de structures *anteiso* aux deux extrémités de l'hydrocarbure rend la molécule totalement récalcitrante alors que les structures *iso* ralentissent l'oxydation par rapport à la molécule linéaire correspondante. Ces observations basées sur des tests de croissance sur des isomères d'octane disubstitués (diméthyl octanes) et avec des micro-organismes sélectionnés sur octane, ne sont cependant pas généralisables aux micro-organismes dotés de la voie du citronellol. Par exemple, des micro-organismes capables de dégrader des isoalcanes peuvent parfois s'attaquer à des alcanes substitués. C'est le cas de *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2173, isolée pour sa capacité à dégrader l'iso-octane (Solano-Serena et coll., 2000b) <sup>[237]</sup> et qui dégrade totalement de façon similaire les 2,5- et 3,4-triméthylpentane. Cependant, les isoalcanes possédant des atomes de

carbone substitués consécutifs, comme le 2,3,4- triméthylpentane, sont résistants à la biodégradation (Solano-Serena et *coll.*, 1999) <sup>[238]</sup>.

#### ✓ Dégradation du di-2-éthylhexyl phtalate

La dégradation du di-(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) aussi nommé *bis* (2-ethylhexyl) phtalate a fait l'objet d'études récentes. Le *bis* (2-ethylhexyl) phtalate a une structure qui, une fois libérée du groupement phtalate, libère du 2-éthylhexanol dont la structure est proche du 2-EHN.

Les diesters de phtalate comme le DEHP sont largement utilisés pour les productions industrielles de plastiques et bien connus pour causer des perturbations endocriniennes (Nalli et *coll.*, 2006) <sup>[239]</sup>. Ce sont des composés récalcitrants qui s'accumulent dans l'environnement, en l'occurrence dans les eaux usées. Il a été montré que la dégradation des diesters de phtalate se déroule dans l'eau des rivières et dans les boues activées de station d'épuration. Les microorganismes capables d'une telle dégradation appartiennent au genre des *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Micrococcus sp.* et *Gordonia*. Une estérase catalyse l'hydrolyse des diesters de phtalate en monoesters correspondant. Aucune enzyme d'organisme supérieur hydrolysant le monoester n'a été identifiée. En général, la dégradation d'esters du *n*-butyl phtalate a lieu en deux étapes : une estérase forme des mono-esters et une hydrolase forme l'acide phtalique et du 2-ethylhexanol (Nishioka et *coll.*, 2006) <sup>[240]</sup>. Récemment, une souche de *Mycobacterium sp.* capable de dégrader les DEHP en acide 1,2-benzenedicarboxylique ou acide phtalique et en 2-ethylhexanol a été isolée (Nakamiya et *coll.*, 2005) <sup>[241]</sup>. Ces études mettent en évidence la facilité de l'hydrolyse du DEHP et de dégradation de l'acide phtalique et la récalcitrance du 2-éthylhexanol, qui s'accumule dans le milieu, dont la structure est très proche du 2-EHN. Il en est de même pour la dégradation du bis (2-ethylhexyl) adipate (BEHA), un autre additif des plastiques, qui au cours de sa dégradation par *Rhodococcus rhodochrous* accumule du 2-ethylhexanol et de l'acide 2-ethylhexanoïque. Nalli *et al.* ont noté que l'acide 2-ethylhexanoïque accroît la toxicité du milieu et que ce dernier n'est pas dégradé (Nalli et *coll.*, 2002) <sup>[242]</sup>. Cet exemple illustre le caractère récalcitrant de l'entité « 2-éthylhexyl » lors de la dégradation de ce type d'ester.

#### ✓ Systèmes enzymatiques de dégradation d'alcane ramifiés

Les enzymes mises en oeuvre pour la dégradation de composés polluants ont été largement étudiées et recherchées dans les microorganismes issus de sols et de sites pollués (Kloos et *coll.*, 2006) <sup>[243]</sup>; (Penet et *coll.*, 2006) <sup>[244]</sup>. Les études portent surtout sur des oxygénases, catalysant l'étape initiale de dégradation. Les enzymes de la  $\beta$ -oxydation sont très redondantes chez les bactéries des sols et prennent en charge la dégradation des acides carboxyliques. Dans le cas du 2-EHN, les enzymes potentiellement impliquées dans la voie de dégradation seraient des alcane hydroxylases, des estérases, des aldéhyde et alcool déshydrogénases et les enzymes de la  $\beta$ -oxydation.

### ***Les alcane-1 monooxygénases (E.C. 1.14.15.3).***

Les alcanes monooxygénases sont responsables de l'attaque initiale de l'alcane qui est converti en son alcool correspondant par le biais d'une oxydation du carbone à l'extrémité terminale ou subterminale. Le système enzymatique hydroxylase catalysant cette réaction est généralement couplé à un système transporteur d'électrons. En fonction de la longueur de chaîne des alcanes, différents systèmes d'enzymes sont impliqués.

Les enzymes de type méthane monooxygénase oxydent les alcanes composés de 1 à 10 carbones. Deux formes de cette enzyme ont été décrites : la méthane monooxygénase particulaire (pMMO) et la méthane monooxygénase soluble (sMMO). La pMMO est une enzyme membranaire synthétisée chez la plupart des bactéries méthanotrophes qui fonctionne avec un centre fer-cuivre où elle oxyde les alcanes de C1 à C5. Alors que la sMMO est une enzyme soluble oxydant les alcanes de C1 à C10. (Ayala et Torres, 2004) <sup>[245]</sup>; (Deeth et Dalton, 1998) <sup>[246]</sup>. Les alcanes contenant entre 4 et 16 atomes de carbone sont oxydés soit par une alcanehydroxylase trans-membranaire à fer non hémique de type AlkB (Shanklin et *coll.*, 1997) <sup>[247]</sup>, soit par un cytochrome P450 soluble de type CYP153 (Funhoff et *coll.*, 2006) <sup>[248]</sup>.

Les alcanes de longueur de chaîne supérieure à C17 sont aussi oxydés par des monooxygénases nommées LadA (Feng et *coll.*, 2007) <sup>[249]</sup>.

Les alcanes hydroxylases catalysent l'hydroxylation des alcanes linéaires et/ou branchés, des cyclo-alcanes simples ou *n*-alkylés. Dans le cadre de la dégradation du 2-EHN, nous ne nous intéresserons qu'aux alcanes hydroxylases dégradant les alcanes linéaires et/ou branchés de longueurs de chaîne comprises entre C5 et C16 chez les bactéries. Il s'agit des méthanes monooxygénases solubles (sMMO), des hydroxylases membranaires de type AlkB et de cytochromes P450 de la famille des CYP153.

## VII-2- Biodégradation des dérivés phénoliques

A côté des traitements photochimiques des eaux, l'action des microorganismes paraît être très intéressante dans l'étude de la dégradation des micropolluants organiques. Effectivement c'est une méthode simple et moins coûteuse. Beaucoup de chercheurs se sont penché sur la biodégradation de quelques micropolluants organiques, notamment les dérivés phénoliques.

- ◆ Parmi les travaux effectués dans différents laboratoires nous pouvons citer en exemple :

-M.Hofrichter et coll (1995)<sup>[250]</sup> ont montré dans leur travail que l'*o*-crésol a induit le restant d'une culture glucosée du mycélium de *Penicillium frequentans* Bi 7/2 (ATCC numéro: 96048) qui a immédiatement oxydé l'*o*-crésol et d'autres phénols. Après une pré-culture au glucose et phénol, la dégradation a commencé avec un décalage de phase de 24 heures. Les métabolites du *o*-crésol sont la méthylhydroquinone, le méthyl-*p*-benzoquinone, le 2-méthyl-5-hydroxyhydroquinone et le 2-méthyl-5-hydroxy-*p*-benzo-quinone. La première réaction est probablement catalysée par une NADPH dépendante de l'hydroxylase, qui est spécifique pour l'*o*-crésol. Le métabolisme du 2,6-diméthylphénol (2,6-xylénol) a eu lieu via 2,6-diméthylhydroquinone, 2,6-diméthyl *p*-benzoquinone, 2,6-diméthyl-3-hydroxyhydroquinone, 2,6-diméthyl - 3-hydroxy-*p*-benzoquinone et de 3-méthyl-2-hydroxybenzoïque.

-La dégradation anaérobie du *méta*-crésol par une bactérie dénitrifiante a été étudiée par Cornelus F.C. Bonting et coll (1995)<sup>[251]</sup>. Dans des études préliminaires, les produits intermédiaires supposés lors de la dégradation du *méta*-crésol ont été testés dans des expériences de croissance de cellules en suspension à forte densité. Les résultats suggèrent une dégradation du *m*-crésol via 3-hydroxybenzoate. Pour vérifier cela, la dégradation du *méta* -crésol a été suivie dans des solutions en suspension cellulaire concentrées, en présence d'inhibiteurs du métabolisme. Le traitement par le fluoroacétate a abouti à l'accumulation transitoire d'importantes quantités de 3-hydroxybenzoate. En présence de Iodoacetamide, non seulement le 3-hydroxybenzoate a été transitoirement formé, mais il y a eu également accumulation de benzoate. Ces résultats confirment une dégradation du *méta*-crésol par le biais de l'oxydation anaérobie de méthyle 3-hydroxybenzoate, suivie

par la déshydroxylation réductrice du benzoate ou benzoyl-CoA. Les études avec des extraits de cellules en croissance sur le *mé*ta-crésol ont montré la présence de plusieurs activités enzymatiques à proposer pour cette voie. Aucune preuve n'a été trouvée pour confirmer une carboxylation, une hydroxylation du noyau aromatique, ou une réduction directe du cycle benzénique comme dans la première étape du métabolisme du *mé*ta-crésol.

-A.Mutzel et coll (1996)<sup>[252]</sup> ont travaillé sur l'isolation et la caractérisation des souches de *Bacillus Thermophylic* qui dégrade les phénols et les crésols comme seule source de carbone à 70°C. la souche *Bacillus Thermophylic* Sp.A<sub>2</sub> a été isolée à partir d'eau et de boues des sources chaudes en Islande. L'isolat en aérobie donne une croissance optimale (85%) à 70°C lorsqu'il est cultivé sur du phénol. Les *Bacillus Thermophylic* Sp.A<sub>2</sub> (Gram +, spore formant des racines, type 16S rDNA) catabolisent les crésols. La dégradation de ces composés montre une rupture du cycle aromatique en position *mé*ta.

-P.Y Aneez Ahamad et coll (1996)<sup>[253]</sup> ont montré effectivement que les crésols sont facilement dégradés à de fortes concentrations (1,4 g.l<sup>-1</sup>, 1,1 g.l<sup>-1</sup> et 2,2 g.l<sup>-1</sup> par *Pseudomonas* Sp. CP<sub>4</sub>) comme seule source de carbone. Cette étude montre en effet que la vitesse de dégradation des crésols est dans l'ordre de *o-p-m* et confirme une scission du cycle benzénique en position *mé*ta lors du métabolisme de ces composés.

-L'étude de la dégradation des crésols a fait l'objet de travaux en milieu anaérobie . J.A.Muller et coll (1999)<sup>[254]</sup> montrent que le m-crésol est dégradé par *Desulfobacterium cetonicum* avec formation du 3-hydroxybenzylsuccinate en présence de sulfates comme accepteurs d'électrons. Cette dégradation nécessite du fumarate pour former le 3-hydroxybenzylsuccinate qui par une thioésterification (HSCoA) va donner le 3-hydroxybenzoil-CoA comme étape ultérieure dans le métabolisme.

◆ D'autres travaux beaucoup plus récents ont été effectués :

-*Trichosporon Cutaneum* R57 est connu pour son efficacité dans la dégradation un certain nombre de composés aromatiques toxiques de l'environnement. Z. Alexieva et coll(2008)<sup>[255]</sup> ont fait une étude sur la dynamique des processus de dégradation des produits dérivés du phénol monohydroxylés (résorcinol, catéchol et hydroquinone) dans des concentrations allant jusqu'à 1,6 g / l. Les constantes d'inhibition (K<sub>i</sub>) de ces composés ont

été déterminées respectivement 0,58, 0,55, et 0,6 g / l. La biodégradation des composés aromatiques 2,6-dinitrophénol ( $k_i = 0,13$  g / l),  $\alpha$ -méthylstyrène ( $k_i = 0,25$  g / l) et acétophénone ( $k_i = 0,15$  g / l), significativement plus toxiques, a également été décrite. Un modèle prévoyant la possibilité d'estimation de la qualité du processus de biodégradation a été proposé.

-Y. Jiang et coll (2008)<sup>[256]</sup> ont étudié la biodegradation du phénol et du 4-chlorophénol (4-CP) en utilisant la souche mutante CTM 2 obtenue par irradiation laser (He-Ne) sur les phénotypes sauvages *Candida tropicalis*. Les résultats ont montré que la capacité de la marque communautaire CTM 2 à biodégrader le 4-CP a été augmentée jusqu'à 400 mg.l<sup>-1</sup> en 59,5 h. Lors de la biodégradation des deux substrats, la vitesse et la capacité de CTM 2 à dégrader le 4-CP ont augmentées à faible concentration de phénol. Un taux de 400 mg.l<sup>-1</sup> du 4-CP a été complètement dégradé en 50,5 h en présence de 300 mg.l<sup>-1</sup> de phénol. Le taux maximal de biodégradation du 4-CP pourrait atteindre 440 mg.l<sup>-1</sup> en présence de 120 mg.l<sup>-1</sup> de phénol. Une faible concentration de 4-CP provoque une grande inhibition de la CTM 2 à dégrader le phénol.

-Dans cette étude, M. Bajaj et coll (2008a)<sup>[257]</sup> ont procédé au traitement des eaux usées synthétisées contenant du 2-chlorophénol (2-CP), en continu dans un réacteur anaérobie à lit fixe par augmentation des concentrations du polluant jusqu'à 2600 mg.l<sup>-1</sup>. Ils ont utilisé, comme source de micro-organismes, des boues d'épuration municipales nourries par 3 ajouts successifs de 2-CP avec un maximum de 50 mg.l<sup>-1</sup> pendant 1,5 mois. Le réacteur anaérobie à lit fixe a été inoculé avec cette boue et a été exploité pendant 318 jours au cours desquels la concentration du 2-CP a été augmentée par étapes de 50 à 2600 mg.l<sup>-1</sup> pendant les 265 premiers jours. En 2,2 jours, temps de rétention hydraulique (HRT) du 2-CP, et avec un ajout de 2 g.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>, la moyenne du taux d'élimination du 2 CP a été de 0,87 g.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (73%). Il s'agit la, du plus haut taux d'élimination du 2 CP jamais signalé. Un effet négatif a été signalé lorsque le taux de chargement du 2-CP est en dessous de 1,36 g.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> (par exemple, 0,76 g.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>). La moyenne de libération des ions chlorures par unité de 2-CP dégradé a été de 0,24, ce qui se rapproche de la valeur théorique de 0,28. Dans un lot d'essai, réalisé avec un effluent du réacteur relativement clair, le plus haut taux d'élimination du 2-CP est de 175 mg.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>.

Au moment de l'extinction du réacteur au jour 318, le taux d'élimination du 2-CP par le biofilm dans le réacteur était de 0,61 g.l<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup>, correspondant à un HRT de 3,4 jours pour un

taux de chargement (2-CP) de  $0,76 \text{ g.l}^{-1}.\text{j}^{-1}$ . Dans ces conditions très stables, l'élimination du 2-CP est de 81% (DCO 84%).

-D'après M. Bajaj et coll (2008b) <sup>[258]</sup>, La dégradation aérobie du phénol mélangé avec des eaux usées synthétiques a été facilement réalisable en continue sur une période de 400 jours à la température  $25 \pm 5 \text{ }^\circ \text{C}$  dans un réacteur à lit fixe utilisant un biofilm d'argile 'Liapor'. Une augmentation progressive du phénol dans les eaux usées, a été réalisée en variant la concentration du phénol ajouté de 0,19 à 5,17 g/l, ce qui implique ainsi, une adaptation de la flore microbienne à différentes concentrations du contaminant. Un taux d'élimination maximale de  $2,92 \text{ g.l}^{-1}$  de phénol pour un temps de rétention hydraulique (HRT) de 0,95 jours et un taux total de la charge organique (OLR) de  $15,3 \text{ g.l}^{-1}$  de DCO/(dl), avec une concentration de phénol de 4,9 g/l ont été observés. Cependant, le taux d'élimination du phénol n'est pas stable. À la fin de l'exploitation du réacteur (405 jours), ce taux a été de  $2,3 \text{ g/(dl)}$ , pour une concentration de phénol ajouté de 4,9 g/l. Aucun produit intermédiaire du phénol présent dans le réacteur, n'a été détecté comme le montre la DCO correspondante.

La dégradation du phénol étudiée dans des flacons shake a été plus lente et a indiqué la présence d'un acétate comme produit intermédiaire. Le plus haut taux d'élimination observé lors de la dégradation du phénol dans les différents cas a été de  $3,54 \text{ g/(dl)}$ .

-R.J.Varma et coll (2008) <sup>[259]</sup> ont élaboré 19 cultures des cellules de levure, appartenant au genre *Candida*, pour la biodégradation du phénol. Les cultures obtenues ont été sélectionnées de manière à contenir un représentant des diverses souches de l'espèce. Celles-ci ont été cultivées dans un milieu MGYP (Mannitol Glucose Yeast :extrait lytique de levures Peptones) et testées pour la biodégradation du phénol. *C. tropicalis* (CT) nos. 3118, 3556 et 3472 *C. lipolytica* dégradent efficacement ( plus de 90% ) le phénol à  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . La souche de *C. tropicalis* 3556 a été sélectionnée pour de nouvelles études car elle a métabolisé plus de 95% de phénol en seulement 16 h par rapport aux deux autres qui l'ont fait en 48 heures. La concentration maximale de substrat qui peut être complètement dégradée a été de  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . Une étude de l'induction de différentes concentrations de phénol dans le milieu de croissance a montré que la toxicité pour la croissance des cellules a augmenté avec l'augmentation des concentrations de phénol. La biodegradation des dérivés phénoliques (o-crésol, m-cresol, 2,6-diméthyl phénol,  $\alpha$ -naphthol, *ortho*-chlorophénol

et *para*-nitrophénol) par les trois souches sélectionnées a indiqué que la spécificité de chaque culture varie pour les différents substrats.

-P. Saravanan et coll (2008) <sup>[260]</sup> ont élaboré un bioréacteur pour la biodégradation du phénol et du *m*-crésol en batch (procédé discontinu) et en fed-batch (procédé semi-continu ou continue) par un mélange autochtone de souche microbienne, notamment la *Pseudomonas sp.* Les résultats ont montré que la culture peut dégrader complètement le phénol et le *m*-crésol respectivement à la concentration maximale de 600 mg l<sup>-1</sup> et 400 mg l<sup>-1</sup>. Le phénol a été préférentiellement dégradé par l'activité microbienne plutôt que le *mé*ta-crésol probablement en raison de l'effet toxique de ce dernier.

-V.L. dos Santos et coll (2009) <sup>[261]</sup> ont isolé des cellules *Aureobasidium pullulans* FE13 libres et des cellules immobilisées par alginate à partir de l'acier inoxydable des effluents pour dégrader le phénol (2-30 mM) par des cultures en batch en présence d'une solution saline non enrichie (sans éléments nutritifs ni extraits de levure). Pour une concentration de phénol supérieure à 16 mM, la vitesse de dégradation par les cellules immobilisée est similaire à celle des cellules libres en suspension. Le taux maximal de la dégradation du phénol (16 mM) est de 18,35 mg.l<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> lors des essais avec les cellules libres et de 20,45 mg.l<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> avec les cellules immobilisées par alginate, 18 mM de phénol et de concentration cellulaire de 0,176 g l<sup>-1</sup>.

A des concentrations plus importantes, un effet inhibiteur est observé, entraînant la baisse des vitesses de dégradation du phénol. L'ajout de glucose, de lactate, du succinate et de benzoate réduit la vitesse de dégradation du phénol car ils sont consommés par les cellules. Les résultats obtenus par ces auteurs suggèrent que les inoculums à base de cellules immobilisées de *A. pullulans* FE13 ont un potentiel d'application dans la biodégradation du phénol et éventuellement dans la dégradation des autres composés aromatiques.

-La toxicité du 4-chlorophénol (4-CP) et du 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) sur la croissance de *Chlorella vulgaris* a été étudiée par E.Sahinkaya et coll (2009) <sup>[262]</sup> dans un réacteur en batch. Les résultats ont montré que le 4-CP n'a pas d'incidence négative sur la croissance des algues jusqu'à 20 mg/l, mais des concentrations plus élevées ont sensiblement entravé la croissance tandis qu'aucune croissance n'a été détectée à 100 mg/l. Le 4-CP a aussi causé certains changements physiologiques dans les cellules des algues. L'augmentation de la concentration initiale du 4-CP a provoqué une diminution linéaire de

la chlorophylle a (chl-a) contenue dans la cellule. Le 2,4-DCP (jusqu'à 20 mg/l) n'a pas exercé d'effet toxique sur la croissance de *C. vulgaris*, il a, plutôt, été noté un effet d'induction. Contrairement à la diminution linéaire de chl-a provoquée par le 4-CP, aucune corrélation exacte entre la concentration du 2,4-DCP et chl-a contenu dans la cellule n'a été observée, mais il est certain que la présence de 2,4-DCP a quant même causé certains changements physiologiques dans la cellule de *C. vulgaris*. Aucune biodégradation du 4-CP ni de celle du 2,4-DCP n'a été observée au cours d'une incubation de 30 jours.

-J. Zhang *coll*(2009)<sup>[263]</sup> a utilisé *Rhodococcus sp.* CN6, isolée à partir des sédiments d'un effluent de l'industrie des pesticides, pour la dégradation complète du *para*-nitrophénol (100 mg .l<sup>-1</sup>) comme source de carbone. La dégradation 4-NP par la souche *Rhodococcus sp.* CN6 a été complétée par une dextrine (glucide soluble et amorphe connue comme étant la meilleure source de carbone). L'ajout de nitrate d'ammonium pourrait également augmenter le taux de dégradation du 4-nitrophénol. Des études préliminaires des caractères de *Rhodococcus sp.* CN6 ont été entreprises pour examiner sa haute efficacité énergétique sur la dégradation de la 4-NP.

-La pile à combustible microbienne (MFC) a acquis une grande attention attribuable à sa capacité de produire de l'électricité directement à partir de l'amélioration potentielle de la biodégradation des contaminants. Dans cette étude, H. Luo et *coll* (2009) <sup>[264]</sup> ont conçu une pile à combustible microbienne MFC en présence de mélange de glucose-phénol ou de phénol comme carburant pour étudier la biodégradation de phénol (400 mg.l<sup>-1</sup>). L'électricité a été produite au cours de la dégradation du phénol et la vitesse de dégradation du phénol dans la MFC a augmenté d'environ 15% par rapport à l'ouverture du circuit de contrôle. D'autres expériences ont été réalisées à l'aide d'une MFC garnie de graphite avec un ferricyanure comme cathode. Lorsque le phénol a été utilisé seul comme combustible, le maximum de tension à la sortie a été obtenu lorsque 90% du phénol se sont épuisés. Un modèle unique de deux pics de tension a été observé lorsque le mélange phénol-glucose a été utilisé comme carburant.

# **Chapitre II**

## **Partie Expérimentale**



## I- Réactifs

### I-1 Caractéristiques des produits commerciaux

Notre étude est basée sur la phototransformation du phénol et de quelques dérivés phénoliques en présence d'ions nitrates en solutions aqueuses. Les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée et filtrée sur filtre millipore (0,45  $\mu\text{m}$ ).

Les caractéristiques des différents substrats ainsi que ceux des produits de référence utilisés pour les analyses chromatographiques sont présentées ci-dessous :

Nitrate de Potassium	Merck pro analysi > 99%
Phénol	Merck pro analysi > 99,5%
Pyrocatechol	Merck pro analysi > 99%
Résorcinol	Merck pro analysi > 99%
4-nitrosophénol	Aldrich > 99%
2-Chlorophénol	Rhône-Poulenc > 99%
4-Nitropyrocatechol	Fluka purum > 98%
2-Nitrophénol	Flucka puriss > 99%
4-Nitrophénol	Flucka puriss > 99%
2-Méthylphénol	Flucka puriss > 99,5%
3-Méthylpyrocatechol	Merck pro analysi > 99%
Méthanol	Acros Organics pour HPLC

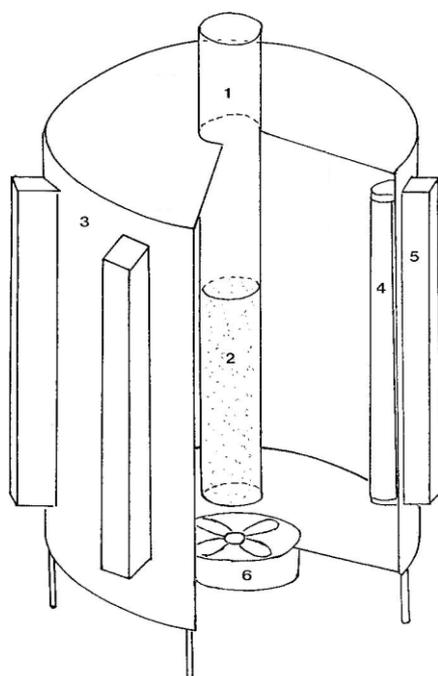
### I-2 Synthèse des produits non commerciaux

- La Nitrohydroquinone a été synthétisée au laboratoire. On l'obtient par oxydation du 2-Nitrophénol par le peroxodisulfate de sodium (Baker) <sup>[265]</sup>. On peut aussi l'obtenir par nitration de l'hydroquinone par l'acide nitreux, mais le rendement chimique est faible.
- Le 3-Nitropyrocatechol a été obtenu par réaction du pyrocatechol avec l'acide nitrique dans l'éther (Beilstein) <sup>[266]</sup>. Le mélange réactionnel est lavé à l'eau, puis l'éther est évaporé. Le 3-nitropyrocatechol est alors séparé du pyrocatechol et du 4-nitropyrocatechol par extraction à l'hexane où il est beaucoup plus soluble.

- Le 3-chloropyrocatechol a été préparé à partir du pyrocatechol et du chlorure de sulfuryle dans l'éther (Beilstein)<sup>[267]</sup>, puis séparé par HPLC préparative.
- L'hydroxyméthylbenzoquinone a été préparé par irradiation du méthylhydroquinone à 320 nm, on obtient le méthylbenzoquinone et l'hydroxyméthylbenzoquinone qui existe sous forme de trois isomères.

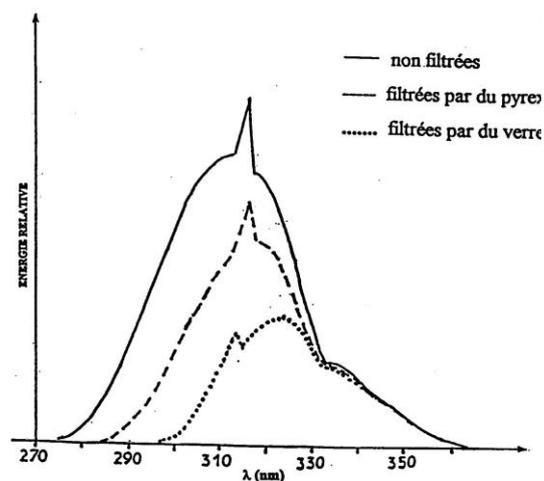
## II- Dispositif d'irradiation

L'excitation des ions nitrates nécessite un système émettant à plus courtes longueurs d'onde. Les solutions ont été irradiées dans un réacteur cylindrique en pyrex, placé selon l'axe d'un miroir cylindrique, à l'intérieur duquel sont disposés trois tubes fluorescents de type DUKE Su Lamp GL 20 W, et ayant un maximum d'émission vers 310 nm.



**Figure 10** : Dispositif d'irradiation à 310 nm.

- 1 Réacteur en pyrex
- 2 Solution
- 3 Miroir cylindrique
- 4 Tubes fluorescents
- 5 Alimentation des tubes fluorescents
- 6 Ventilateur



**Figure 9** : Spectre d'émission des tubes fluorescents ( Duke Sun Lamp GL 20W)

### III- Techniques d'analyse

Pour le suivi des cinétiques de photodégradation et l'identification des intermédiaires réactionnels, nous avons utilisé plusieurs techniques :

#### III-1 pH – métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type "HANNA Instruments" à microprocesseur (HI8521) sous agitation magnétique et équipé d'une électrode de verre combiné. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4 et 7 ou 7 et 10).

#### III-2 Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre "SECOMAM 1000 PC" informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures d'absorbance ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

#### III-3 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'HPLC est une technique qui permet de séparer les constituants d'un mélange liquide en fonction de leur différence de solubilité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Dans les études de photodégradation, elle permet de suivre qualitativement et quantitativement l'évolution de la composition de la solution, en particulier, la concentration du réactif et des principaux intermédiaires de réaction en fonction du temps d'irradiation. En phase inverse, la phase mobile (ou éluant) est polaire et la phase stationnaire, formée d'un matériau poreux constitué de petites particules, est apolaire. Afin d'optimiser les séparations, on varie la composition de l'éluant généralement par ajout d'un modificateur organique tel que l'acétonitrile ou le méthanol à de l'eau distillée en proportions plus ou moins grandes. Le choix est guidé par la polarité, la viscosité, la solubilité et le pH de l'échantillon.

L'analyse de la composition des solutions irradiées a donc été réalisée en phase inverse au moyen d'une HPLC de type "WATERS". Le système chromatographique utilisé est constitué d'un injecteur à boucle de 20 µl d'une pompe "Model 510", d'un détecteur UV à longueur d'onde variable "LC spectrophotometer Lambda-Max Model 481", d'un intégrateur "Philips PU 4810" et une colonne "µ BONDAPAK" C18, de diamètre intérieur 4,6 mm et de

longueur 25 cm . L'éluant utilisé est un mélange volumique de 40% de méthanol et de 60% d'eau bidistillée, acidifiée avec de l'acide *orthophosphorique*. Le débit utilisé dans la colonne est de  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La Longueur d'onde de détection a été fixée à 280 nm.

### III-4 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la masse (GC-MS)

Les solutions des différents dérivés phénoliques ont été irradiées chacune pendant 12 heures. Après filtration, le volume de chaque solution est réduit au rotavapeur, sous vide et à température modérée ( $40^\circ\text{C}$ ), jusqu'à environ 20 ml, puis extrait avec de l'éther diéthylique.

Les extraits à l'éther sont débarrassés de leur solvant grâce au souffle d'un courant d'azote sous faible pression effleurant la surface de la solution.

*I- L'identification des photoproduits a été réalisée sur un ensemble chromatographique "HP 5840 A" couplé à un spectromètre de masse "HP 5985" équipé d'une colonne capillaire. Ses caractéristiques et ses conditions d'utilisation sont les suivantes :*

**Gaz vecteur :** Hélium

**Injecteur :** Splitless

- Température injecteur:  $280^\circ\text{C}$
- Température ligne de transfère:  $280^\circ\text{C}$

**Colonne :** Machery-nagel

- Longueur: 25 m
- Diamètre intérieure: 0,25 mm
- Epaisseur de film: 0,25 mm
- Température initiale:  $50^\circ\text{C}$  (1min)
- Température gradient:  $12^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- Température finale:  $250^\circ\text{C}$  (3min)

**Volume injecté:** 1 à 2  $\mu\text{l}$

### III-5 Actinométrie chimique

#### III-5-1 Actinométrie au ferrioxalate

##### *1-Préparation des solutions*

- Ferrioxalate ( $6\cdot 10^{-3}\text{ M}$ )

Une solution de ferrioxalate de potassium de concentration  $6.10^{-3}$  M a été préparée par la dissolution de 2,947 g du  $K_3 Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$  dans 800 ml d'eau, en ajoutant 100 ml de  $H_2SO_4(1N)$  et en complétant à 1 L avec de l'eau.

- Tampon acétate

Un tampon acétate a été préparé en mélangeant 600 ml d'une solution 1 N de  $CH_3COONa$  et 360 ml d'une solution de  $H_2SO_4$  (1 N) et en complétant à 1 L avec de l'eau.

- *o*- phénanthroline à 0,1 %

0,1 g d'*o*- phénanthroline a été dissous dans 100 ml de solution aqueuse.

### 2-Détermination de l'intensité de la lumière incidente :

Un volume  $V_1$  égal à 20 ml de la solution de ferrioxalate a été irradié à 365 nm dans les mêmes conditions que les essais de photocatalyse pendant 4 secondes (1<sup>er</sup> essai) et 19 secondes (2<sup>ème</sup> essai). Un volume  $V_2 = 4$  ml de la solution irradiée a été prélevé et transféré dans une fiole jaugée de 10 ml renferment 2 ml du tampon acétate et 1 ml de la solution d'*o*-phénanthroline. Le volume a été complété avec de l'eau à  $V_3 = 10$  ml.

Un blanc a été préparé de manière identique mais en remplaçant les 4 ml de la solution irradiée de ferrioxalate par 4 ml de la solution non irradiée. Après une heure de repos, la DO de la solution a été mesurée à 510 nm.

L'intensité  $I_0$  de la lumière incidente est calculée par la relation :

$$I_0 = \frac{6,02310^{20} V_3 \cdot DO_{510}}{V_2 I_{510} \cdot \epsilon_{510} \cdot t \cdot \phi_{Fe(II)} \cdot (1 - 10^{-DO})} \text{ photons/cm}^3 \cdot \text{sec}$$

avec  $\epsilon_{510} = 1,118 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$$\phi_{Fe(II)} = 1,235.$$

$$l_{510} = \text{trajet optique à 510 nm} = 1 \text{ cm}.$$

## III-5-2 Actinométrie à l'oxalate d'uranyle :

### 1- Préparation de la solution actinométrique :

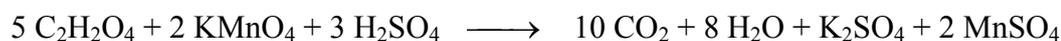
L'oxalate d'uranyle a été préparé en mélangeant une solution chaude de nitrate d'uranyle avec un excès d'acide oxalique. Le produit obtenu a été recristallisé 3 fois.

Une solution de l'actinomètre a été préparée en faisant dissoudre 3,761 g d'oxalate d'uranyle et 6,302 g d'acide oxalique dihydraté dans l'eau et en complétant jusqu'à 1 litre avec de l'eau.

La solution obtenue est 0,01 M en oxalate d'uranyle et 0,05 M en acide oxalique.

## 2- Détermination de l'intensité de la lumière incidente

Un volume de la solution d'oxalate d'uranyle, égal au volume utilisé dans les essais de photodécomposition des substrats, a été irradié à 365 nm et à 254 nm respectivement pendant 10 minutes. Le dosage des ions oxalate restant en solution a été effectué par manganimétrie en milieu acide, à 60-70°C :



Le dosage a été effectué dans un erlenmeyer, avec un volume  $V_0$  d'une solution d'ions oxalate acidifiée avec 3 gouttes d'acide sulfurique 36 N. Cet erlenmeyer est ensuite placé dans un bain marie chauffé à 60-70 °C pendant 15 minutes. Après refroidissement, la solution a été titrée par du  $\text{KMnO}_4$ . Le nombre de molécules de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  transformés, a été calculé par la relation suivante :

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = C_0 (1 - V' / V_0) \cdot V \cdot N$$

avec  $C_0$  : concentration de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  initiale (avant irradiation).

$V_0$  : volume de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour le dosage du  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  initial.

$V'$  : volume de  $\text{KMnO}_4$  nécessaire pour le dosage du  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  irradié.

$V$  : volume de la solution irradiée.

$N$  : nombre d'Avogadro.

L'intensité de la lumière incidente est calculée en utilisant la relation suivante :

$$I_0 = C_0 (1 - V' / V_0) \cdot V \cdot N / \phi \cdot t \quad (\text{photons / sec})$$

## 3-Détermination du rendement quantique :

Le rendement quantique initial de disparition des substrats a été calculé par la relation :

$$\phi = \frac{\Delta C \cdot V \cdot N}{I_a \cdot t}$$

avec  $\Delta C$  : Différence entre la concentration initiale des substrats et la concentration après un temps  $t$  d'irradiation, exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ .

$N$  : nombre d'Avogadro.

$V$  : volume de solution irradiée (en litre).

$t$  : temps d'irradiation (en secondes).

$I_a$  : nombres de photons absorbés par la solution.  $I_a = I_0 (1 - 10^{-D_0})$ .

# **Chapitre III**

## **Caractéristiques Spectrophotométriques**



## I-Propriétés spectrophotométriques des dérivés phénoliques

Les propriétés spectrophotométriques des ions nitrates ainsi que celles des formes acides et basiques des différents dérivés phénoliques étudiés sont mentionnées dans le tableau (3).

**Tableau 3:** Propriétés spectrophotométriques des dérivés phénoliques en solution aqueuse.

Substrat	pK <sub>a</sub>	ABSORPTION (Transition $S_0 \longrightarrow S_1$ )	
		Forme acide	Forme basique
Phénol	10	$\lambda_{\max} = 270 \text{ nm} ; \epsilon = 1500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 285 \text{ nm} ; \epsilon = 2500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
2-Chlorophénol	8,1	$\lambda_{\max} = 272 \text{ nm} ; \epsilon = 1920 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 292 \text{ nm} ; \epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\max} = 235 \text{ nm} ; \epsilon = 8800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
2-Méthylphénol	10,3	$\lambda_{\max} = 270 \text{ nm} ; \epsilon = 1650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 289 \text{ nm} ; \epsilon = 3100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
2-Nitrophénol	7,2	$\lambda_{\max} = 278 \text{ nm} ; \epsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm} ; \epsilon = 1900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 287 \text{ nm} ; \epsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm} ; \epsilon = 4300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Pyrocatechol	9,1	$\lambda_{\max} = 275 \text{ nm} ; \epsilon = 2300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 289 \text{ nm} ; \epsilon = 3700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
4-Nitrosophénol	6,2	$\lambda_{\max} = 300 \text{ nm} ; \epsilon = 17200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max} = 395 \text{ nm} ; \epsilon = 26400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )		$\lambda_{\max} = 302 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 7,2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	

## II- Spectres d'absorption des substrats

En solution aqueuse, le spectre d'absorption des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) présente une faible bande  $n \rightarrow \pi^*$  dont le maximum est à  $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$ . Le phénol, le 2-chlorophénol, le 2-méthylphénol et le 2-nitrophénol sont modérément photostables en solution aqueuse dans l'intervalle de longueurs d'ondes 300 - 400 nm. Les spectres d'absorption des ions ( $\text{NO}_3^-$ ) ainsi que celui des substrats (Ph, 2-CP, 2-MP, 2-NP) sont présentés sur les figures 11. Le phénol, le 2-chlorophénol, le 2-méthylphénol et le 2-nitrophénol absorbent fortement en dessous de 300 nm, alors que les nitrates présentent une forte absorption au dessus de cette longueur d'onde. A 313 nm, la photolyse directe du phénol, 2-chlorophénol, 2-méthylphénol et 2-nitrophénol est très faible.

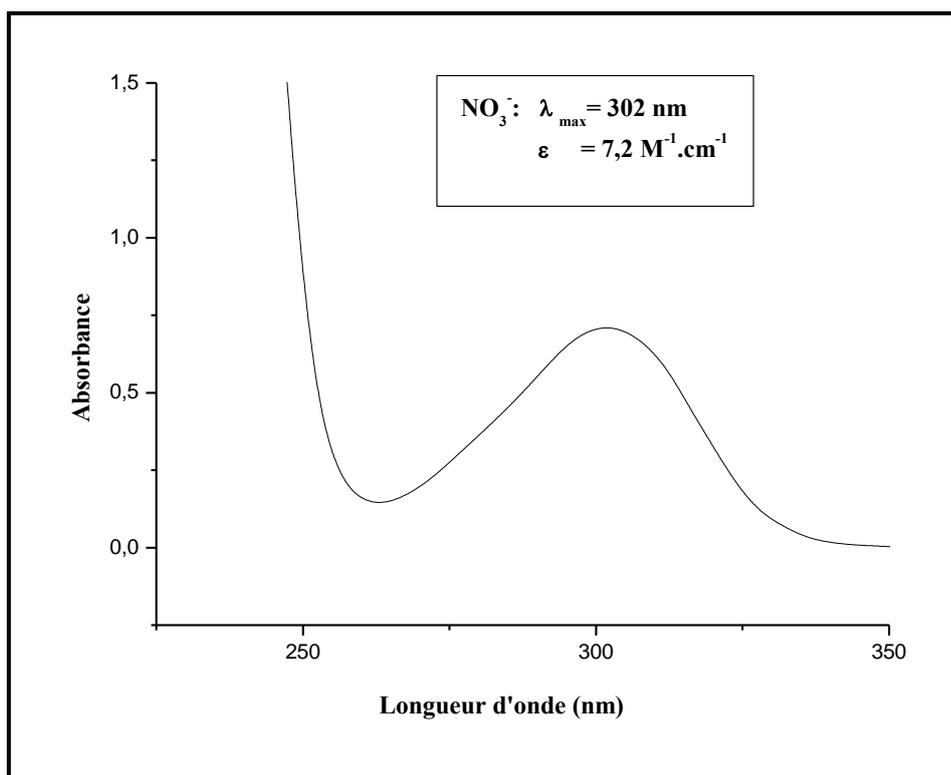


Figure 11a : Spectre d'absorption des ions nitrates ( $\text{KNO}_3$   $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )

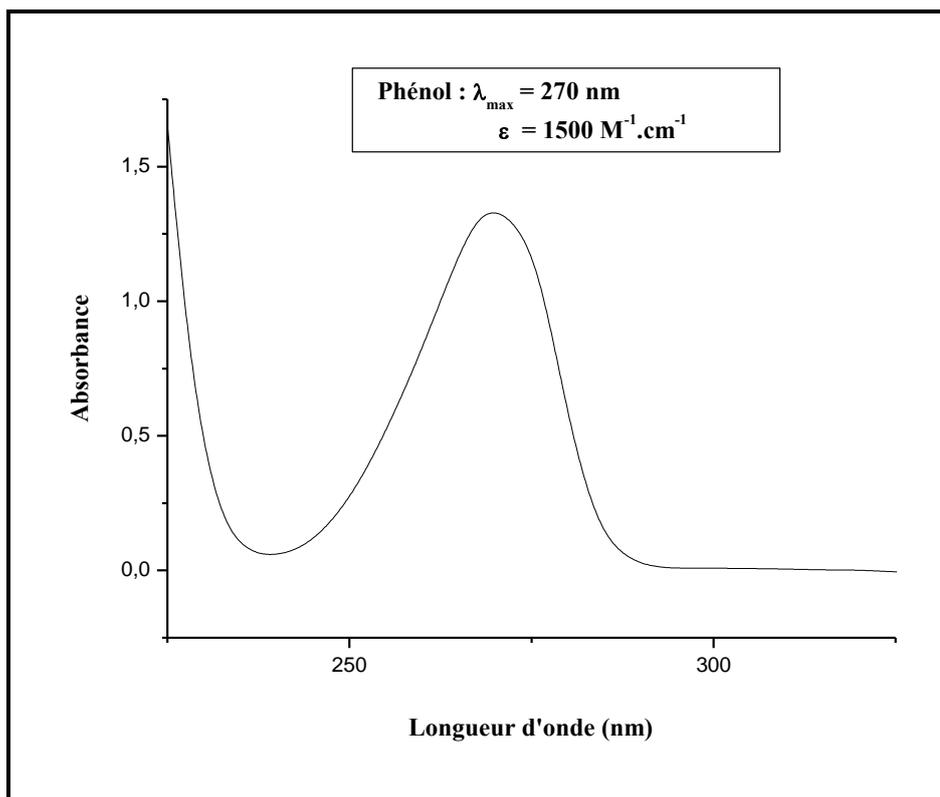


Figure 11b : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4}$  M de Phénol

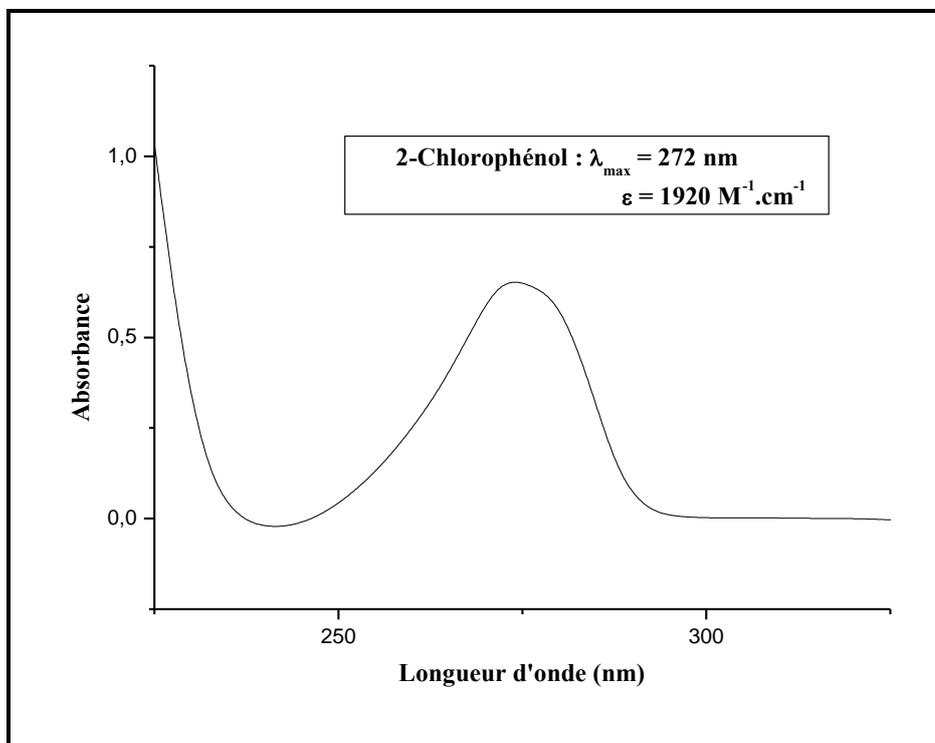


Figure 11c : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4}$  M de 2-Chlorophénol

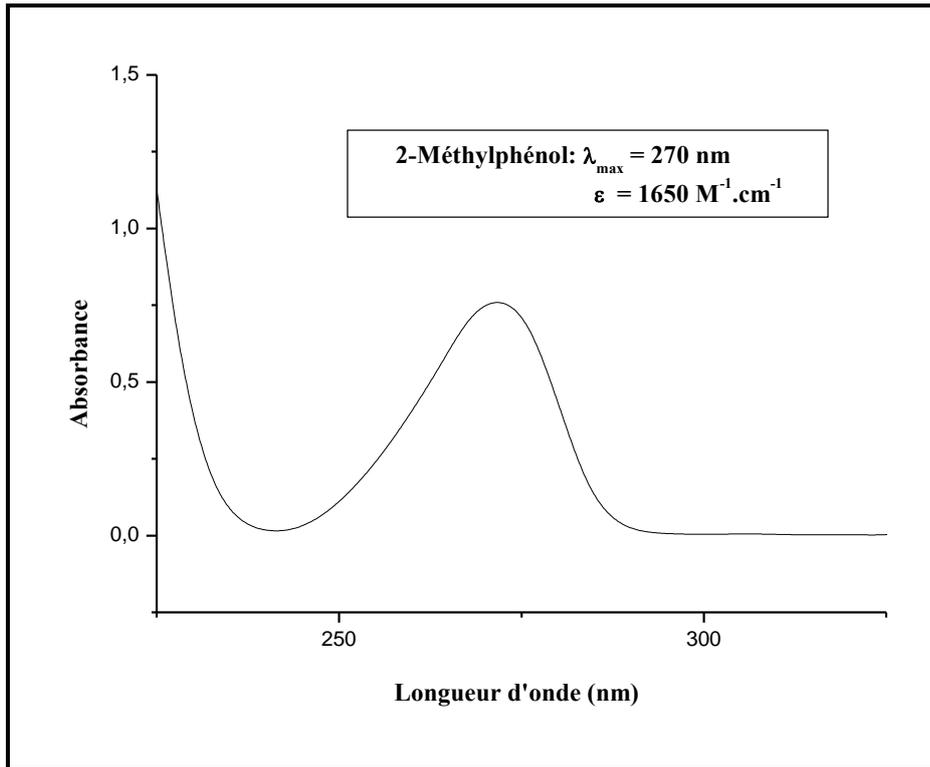


Figure 11d : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de 2-Méthylphénol

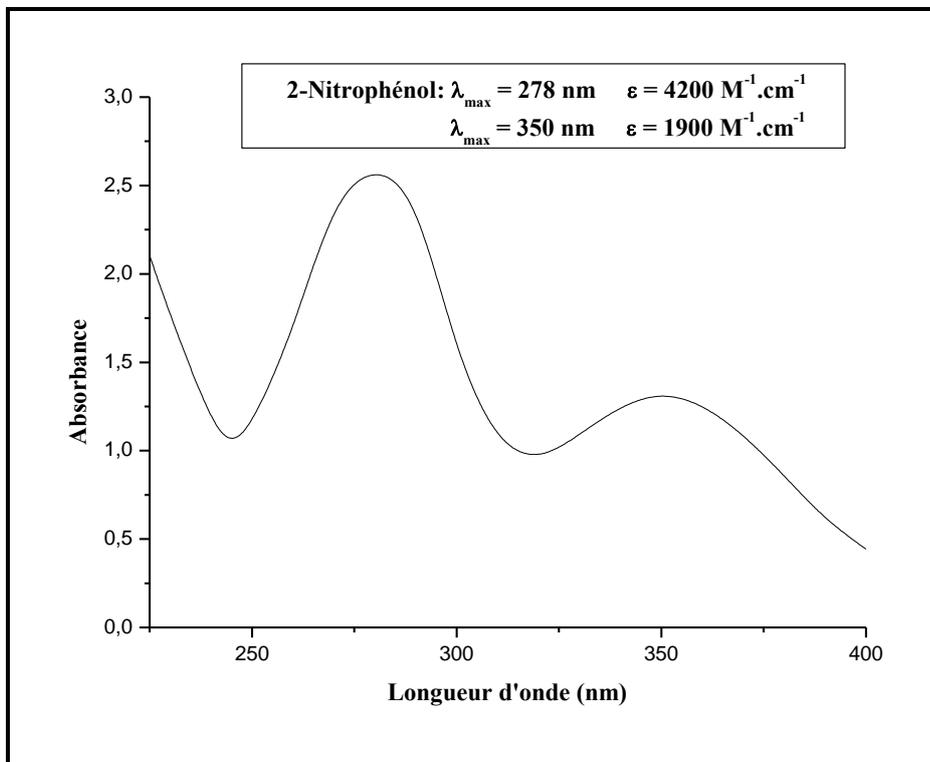


Figure 11e : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de 2-Nitrophénol

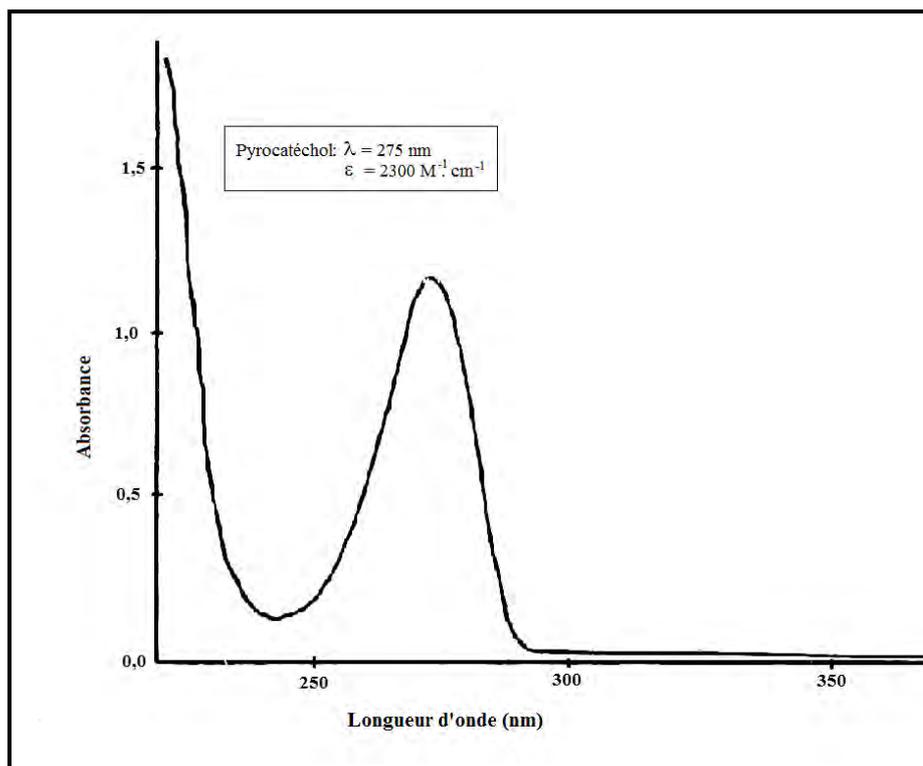


Figure 11f : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4}$  M de Pyrocatechol

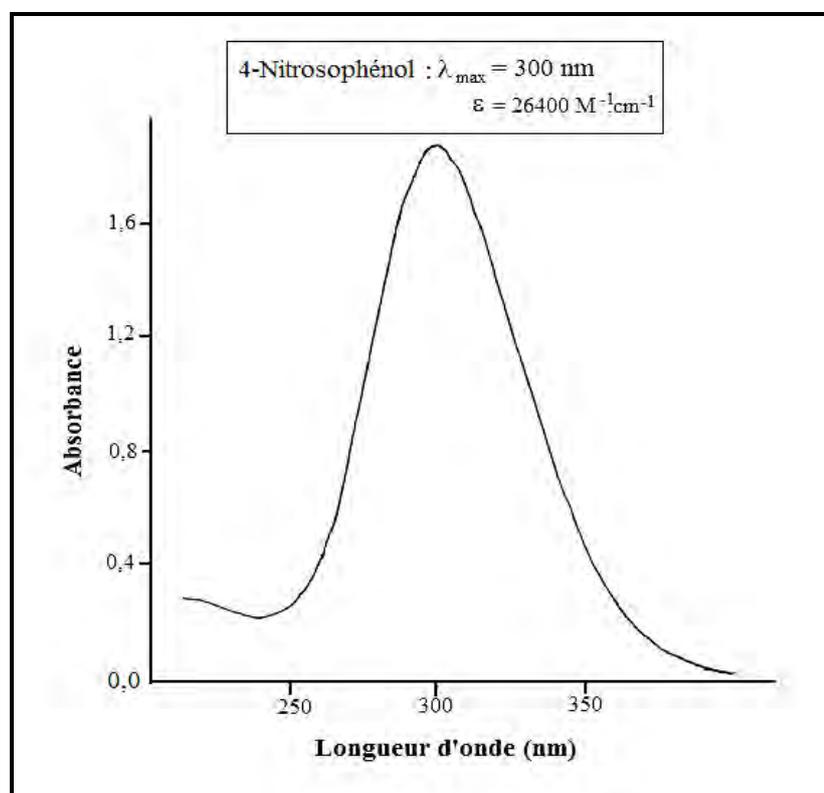
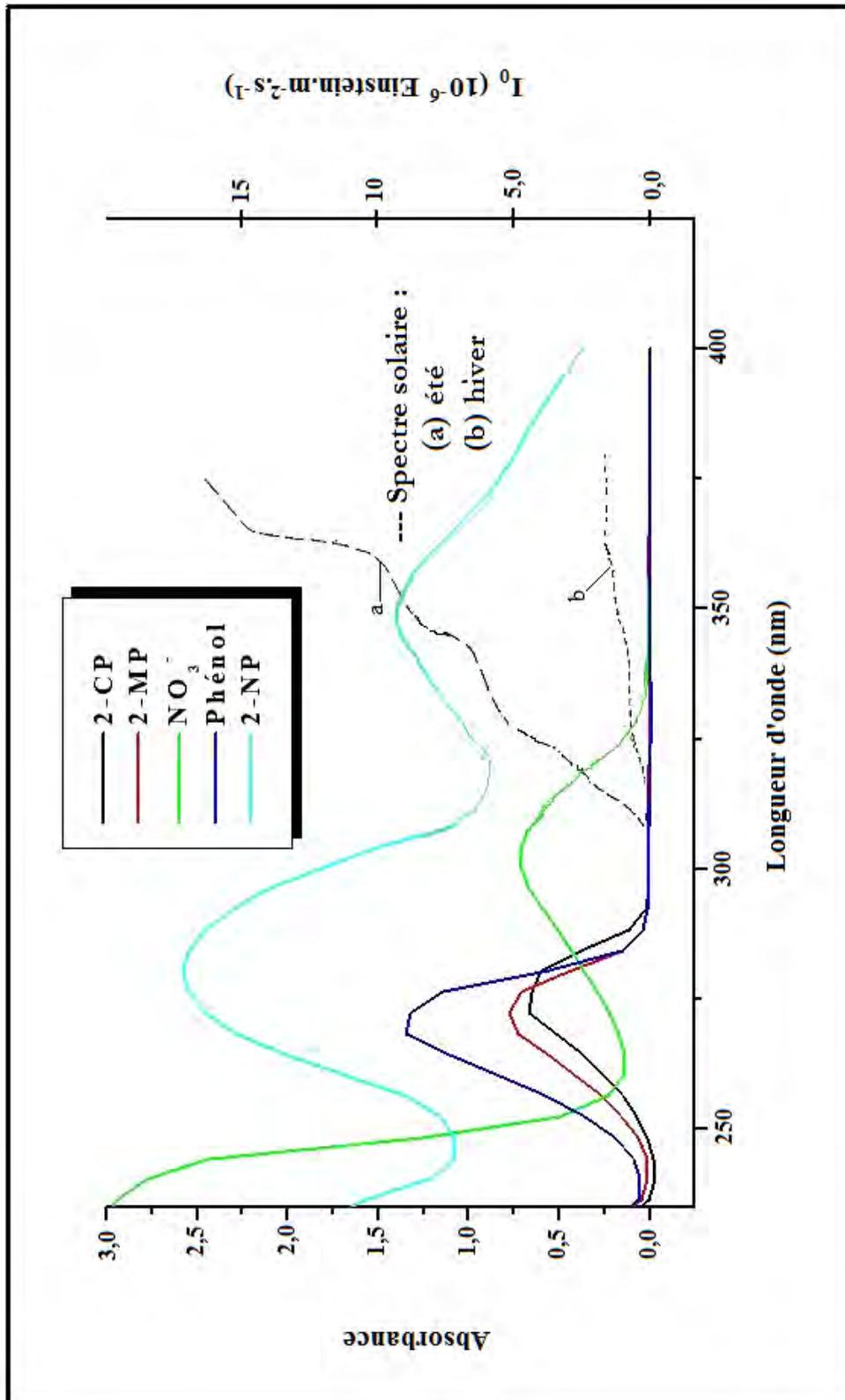


Figure 11g : Spectre d'absorption d'une solution  $5 \cdot 10^{-4}$  M de 4-Nitrosophenol



**Figure 11h :** Recouvrement du spectre solaire avec les différents spectres d'absorption des substrats et des ions nitrates.

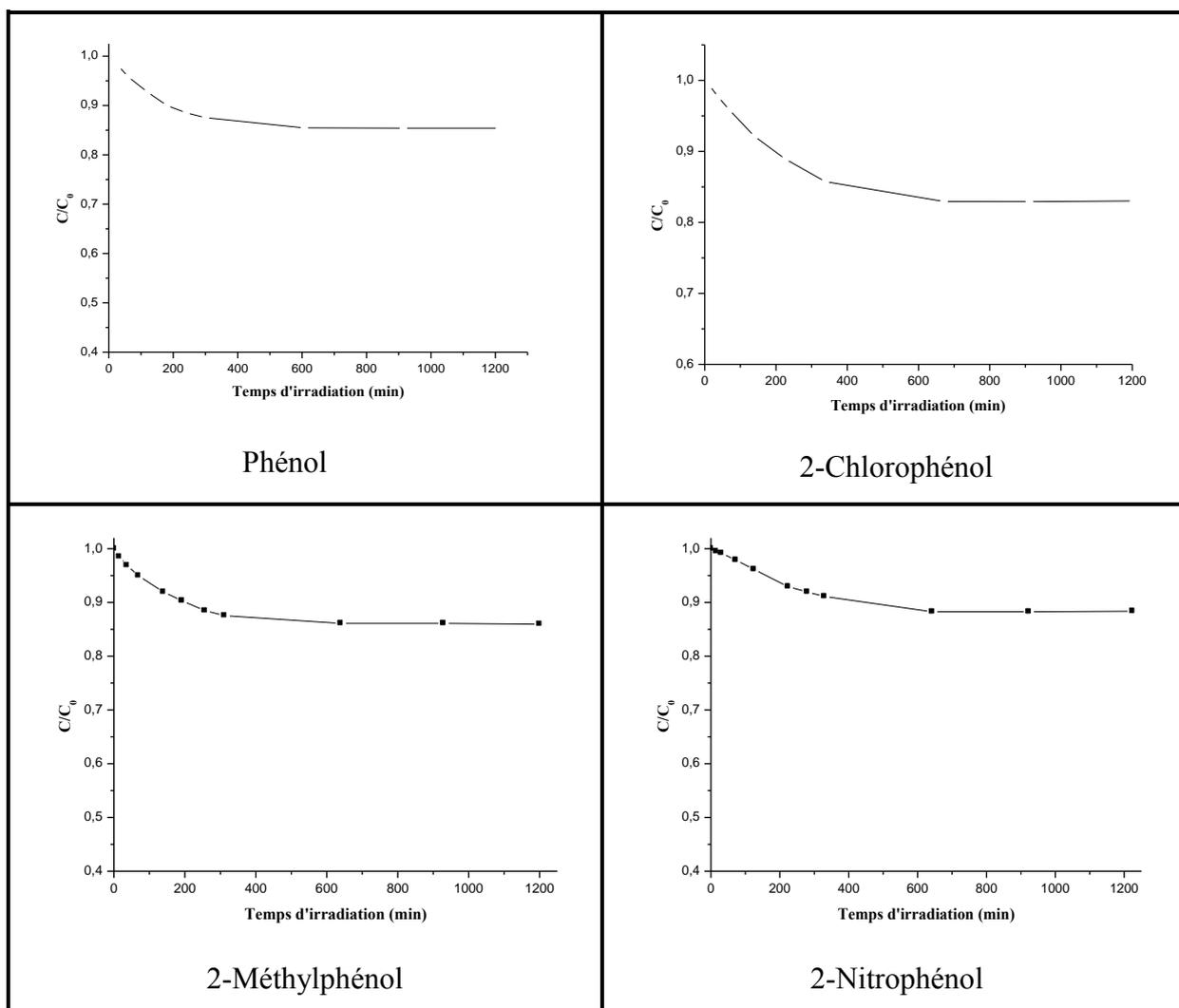
# **Chapitre IV**

## **Résultats et Discussions**



## I-Photolyse directe des substrats à 310 nm

À 310 nm, la photolyse des solutions aqueuses ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) du phénol et de ses dérivés (2-CP, 2-MP ou 2-NP) se traduit par une dégradation très lente. Le taux d'avancement de la réaction se stabilise aux alentours de 15% après 12 heures d'irradiation (figure 12), ce qui s'explique par la très faible absorption des substrats à cette longueur d'onde. Aucun photoproduit n'a été détecté par HPLC. Nous avons donc pensé à induire la réaction de dégradation par excitation des ions nitrates à la même longueur d'onde.



**Figure 12:** Cinétique de disparition des substrats ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par photolyse directe à 310 nm en solution aqueuse.

## II- Photolyse des substrats par excitation des ions nitrates à 310 nm

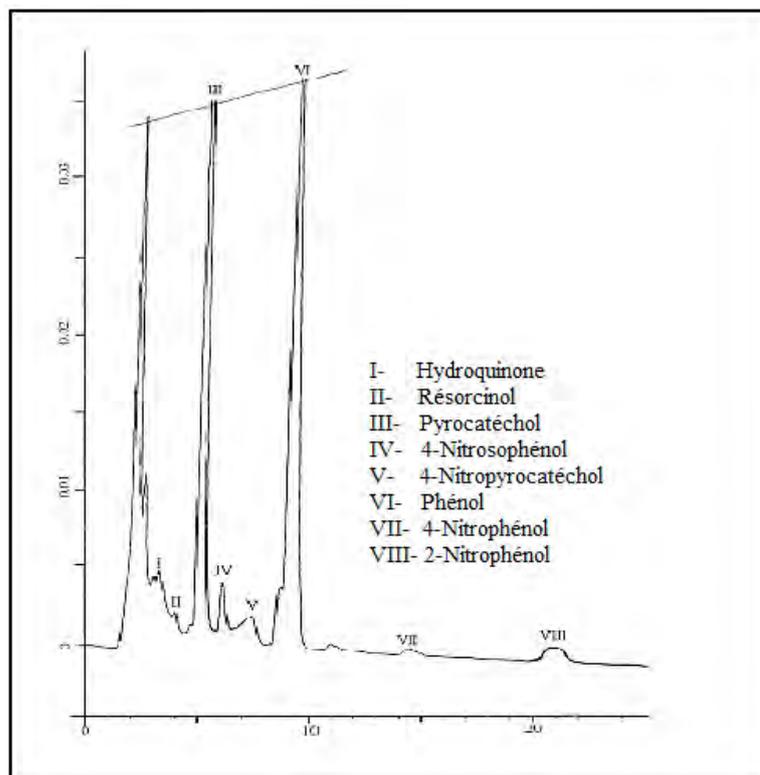
### II-1 Réaction photoinduite sur le phénol

**Etude analytique:**

La phototransformation du phénol en présence des ions nitrates a été étudiée par Niessen et coll<sup>[105]</sup> puis complétée par Machado et coll<sup>[166]</sup> ainsi que par Matykiewiczová et coll<sup>[190]</sup> pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel. L'irradiation d'un mélange de phénol

( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) à 310 nm conduit à un mélange complexe de photoproduits qui ont été identifiés par HPLC en comparant leurs temps de rétention avec ceux des produits de référence. Les photoproduits (Figure 13) obtenus après 12 heures d'irradiation sont :

- des produits d'oxydation : l'hydroquinone (I), le résorcinol (II) et le pyrocatechol (III)
- des produits de nitrosation : le 4-nitrosophénol (IV)
- des produits de nitration : le 4-nitropyrocatechol (V), le 4-nitrophénol (VII) et le 2-nitrophénol (VIII).



**Figure 13:** Chromatogramme d'une solution de Phénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{detec}} = 280$  nm. (pH = 6,5)

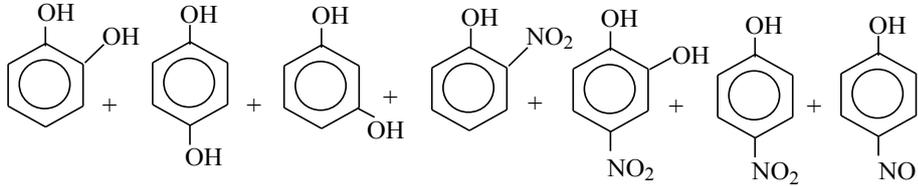
- Les photoproduits primaires apparaissent sous différentes formes :
  - Le pyrocatechol est majoritaire.
  - L'hydroquinone et le 4-nitrosophénol sont minoritaires.
  - Le résorcinol, le 2-nitro et 4-nitrophénol apparaissent sous forme de traces.

- Le 4-nitropyrocatechol est un produit secondaire qui résulte de la nitration du pyrocatechol formé par hydroxylation du phénol en position *ortho*.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux cités dans la littérature [105, 166, 190].

Le processus de photonitration a montré une sélectivité apparente par rapport à la position du groupement OH, seuls les isomères *ortho* et *para* ont été obtenus. La nature des intermédiaires est résumée dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** Photoproduits obtenus par irradiation d'une solution de Phénol ( $5.10^{-4}$  M) en présence des ions Nitrates ( $2.10^{-2}$  M), pendant 12 heures à 310nm.

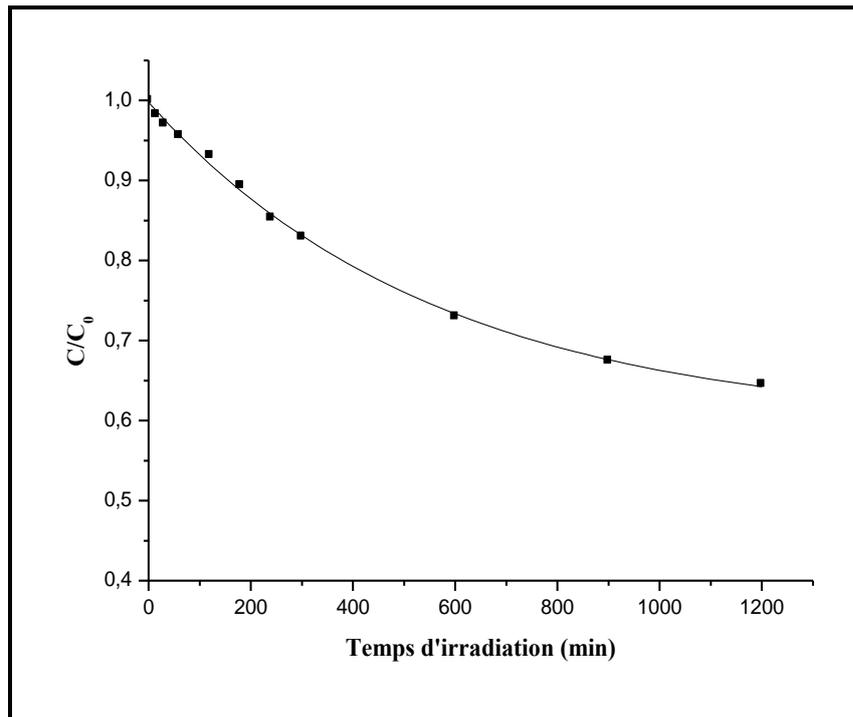
Phénol pH = 6,5	Photoproduits
	

**Etude cinétique:**

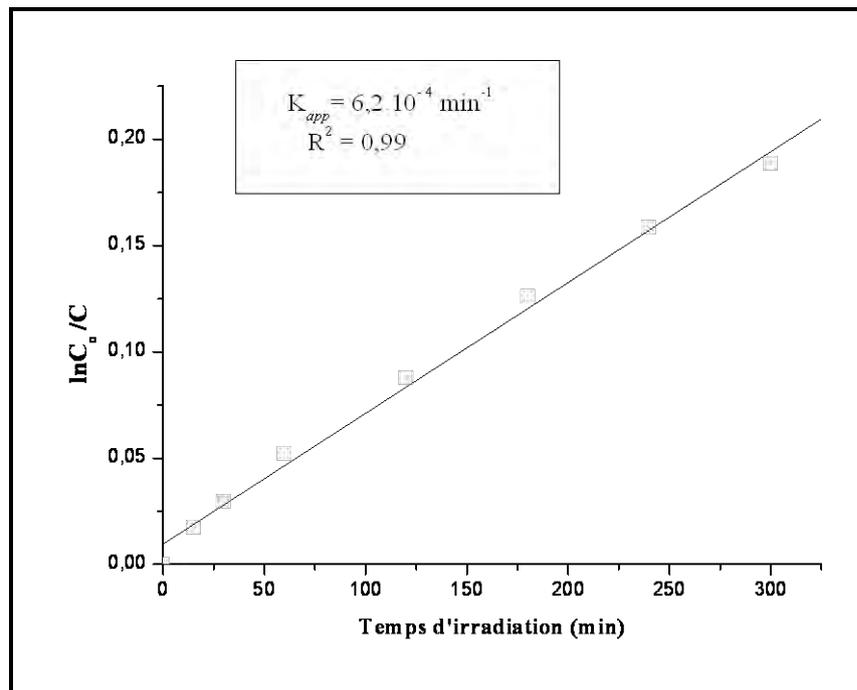
En présence des ions nitrates ( $2.10^{-2}$ M) pendant vingt heures d'irradiation, la dégradation du phénol est plus importante qu'en photolyse directe. En effet, 30% de phénol disparaissent au bout de 12 heures d'irradiation. Le rendement quantique de transformation du phénol ( $5.10^{-4}$ M) à 310 nm est de  $4,4.10^{-3}$  [166] en présence des ions nitrates.

La figure (14-a) présente la cinétique de phototransformation du phénol en présence des ions nitrates. Elle suit une cinétique de premier ordre avec une constante apparente :

$k_{app} = 6,2.10^{-4} \text{ min}^{-1}$  avec un coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,99$  (figure 14-b).



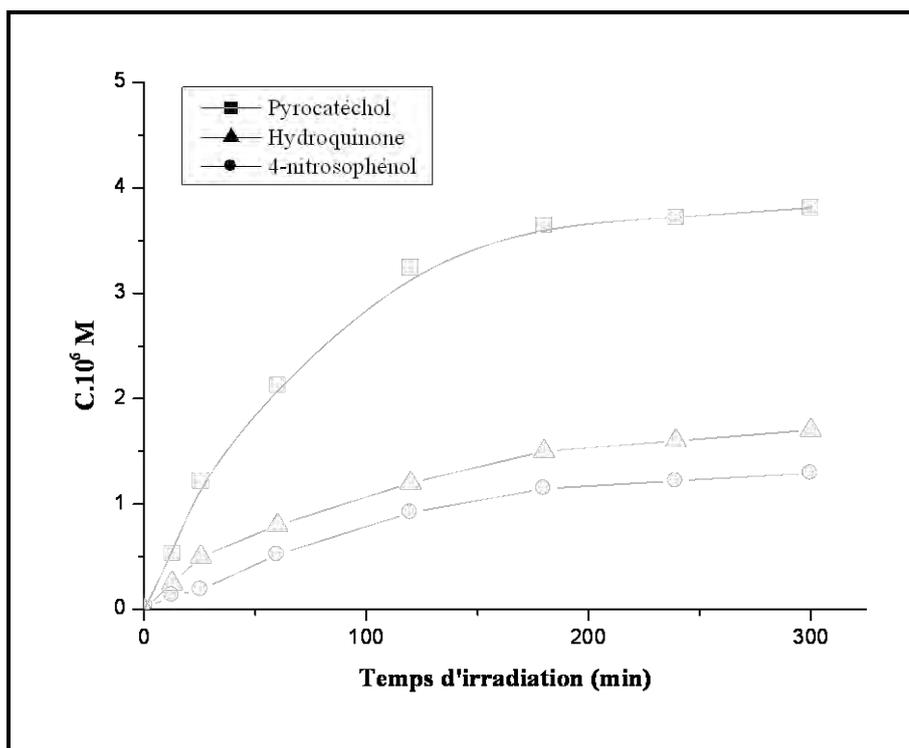
**Figure 14-a:** Cinétique de disparition du phénol en solution aqueuse ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) à 310 nm.



**Figure 14-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du phénol en solution aqueuse ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) à 310 nm.  $k_{app} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99$ ).

L'évolution cinétique des photoproduits est donnée sur la figure 14-c. On voit que le pyrocatechol (produit primaire majoritaire) s'accumule fortement lors de la dégradation du phénol par excitation des ions nitrates et atteint un palier au bout de 5 heures.

Les photoproduits minoritaires (hydroquinone et 4-nitrosophénol) évoluent plus lentement. Quant aux autres photoproduits, détectés sous forme de traces, présentent des signaux de très faible amplitude. Nous n'avons donc pas pu faire de mesures quantitatives.



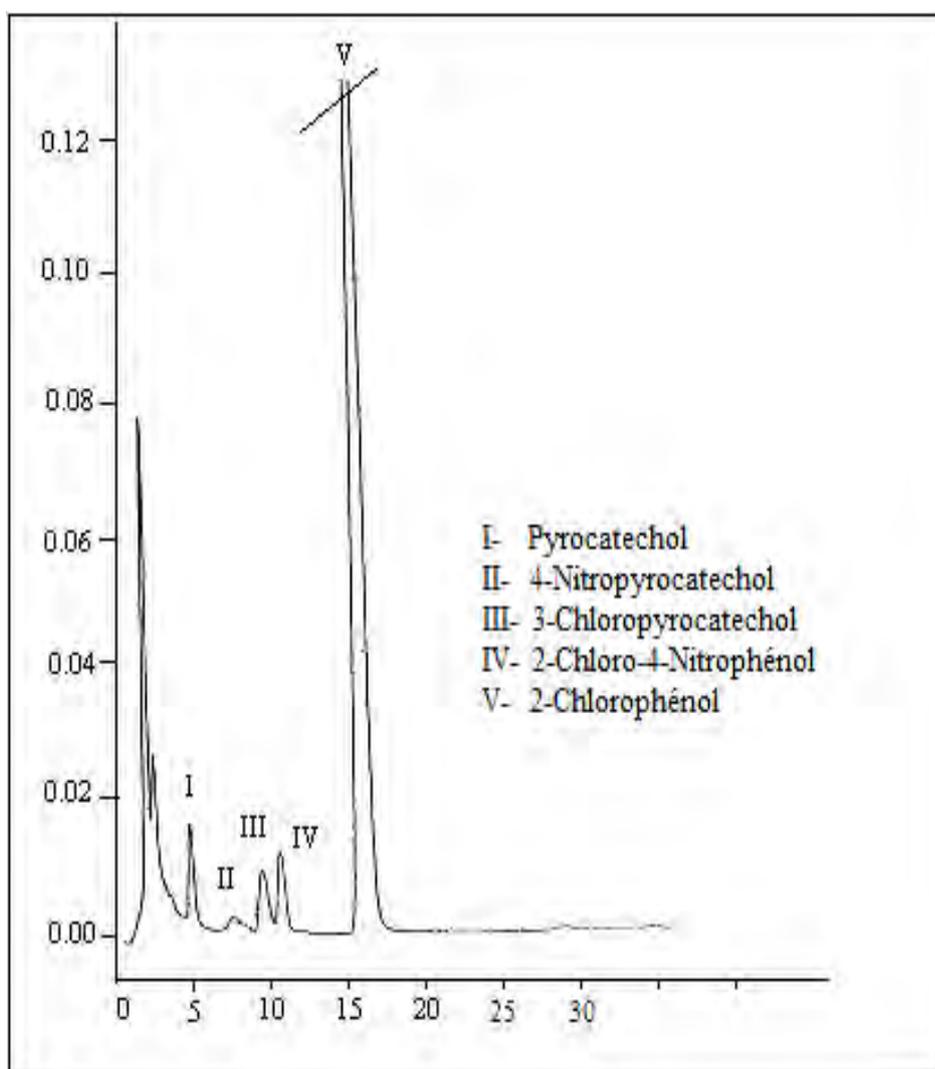
**Figure 14-c:** Cinétique de formation des photoproduits obtenus par irradiation du phénol en solution aqueuse ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) à 310 nm.

## II-2 Réaction photoinduite sur le 2-Chlorophénol

### Etude analytique :

L'étude de la réaction photoinduite par excitation des ions nitrates dans le cas du

2-chlorophénol est complexe, car il se forme une grande diversité de photoproduits. Un mélange de solutions de 2-Chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) a été irradié pendant 12 heures à 310 nm. L'analyse par HPLC fait apparaître un grand nombre de photoproduits (Figure 15) qui ont été identifiés par HPLC par comparaison des temps de rétention avec ceux des produits de référence et par GC-MS.



**Figure 15:** Chromatogramme d'une solution de 2-Chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{detec}} = 280$  nm. (pH = 5,5)

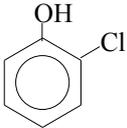
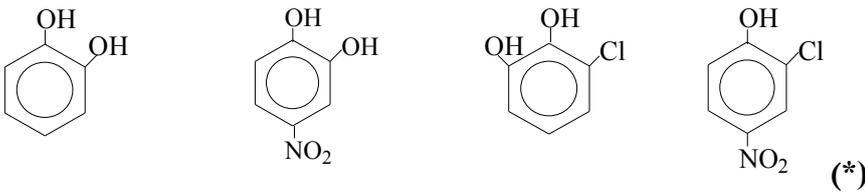
Les principaux photoproduits détectés sont: le pyrocatechol(I), le 4-Nitropyrocatechol(II), le 3-Chloropyrocatechol(III) et le 2-Chloro-4-Nitrophenol(IV), ce dernier n'a pu être détecté qu'en milieu acidifié (pH = 4).

Le pyrocatechol, le 3-chloropyrocatechol se forment majoritairement.

Le 4-nitropyrocatechol est détecté sous forme de traces.

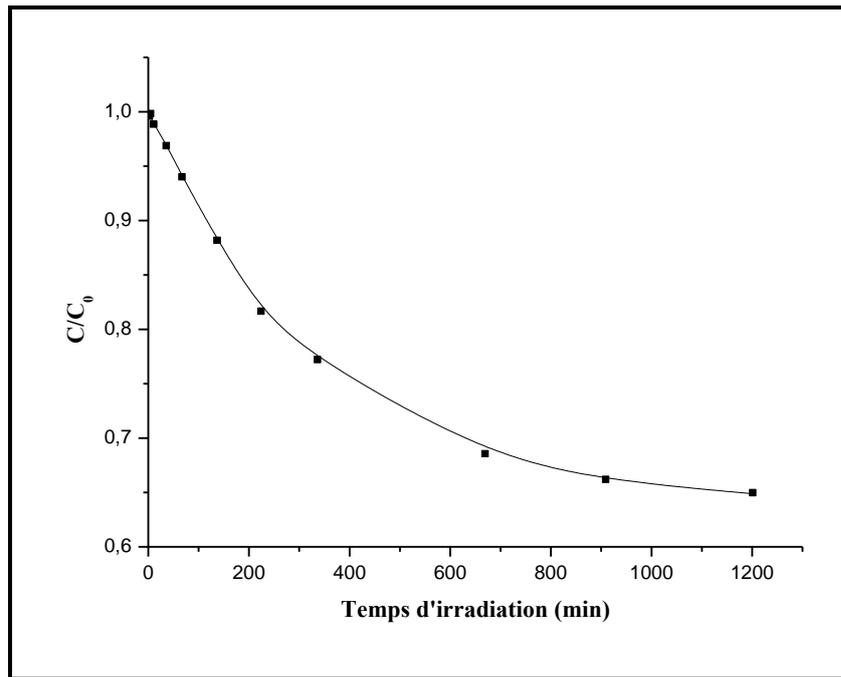
Le 2-chloro-4-nitrophenol est détecté (en milieu acide) sous forme majoritaire.

**Tableau 5 :** Photoproduits obtenus par irradiation du 2-Chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions nitrate ( $2 \cdot 10^{-2}$  M), pendant 12 heures à 310 nm.

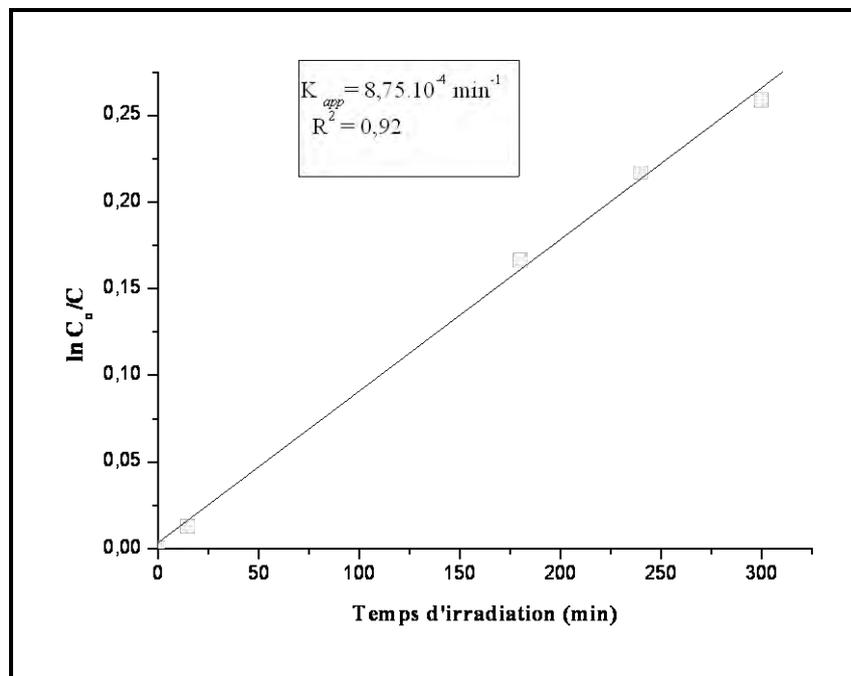
2-chlorophénol pH = 5,5	Photoproduits (*): milieu acide pH = 4; tampon: phthalate
	

**Etude cinétique:**

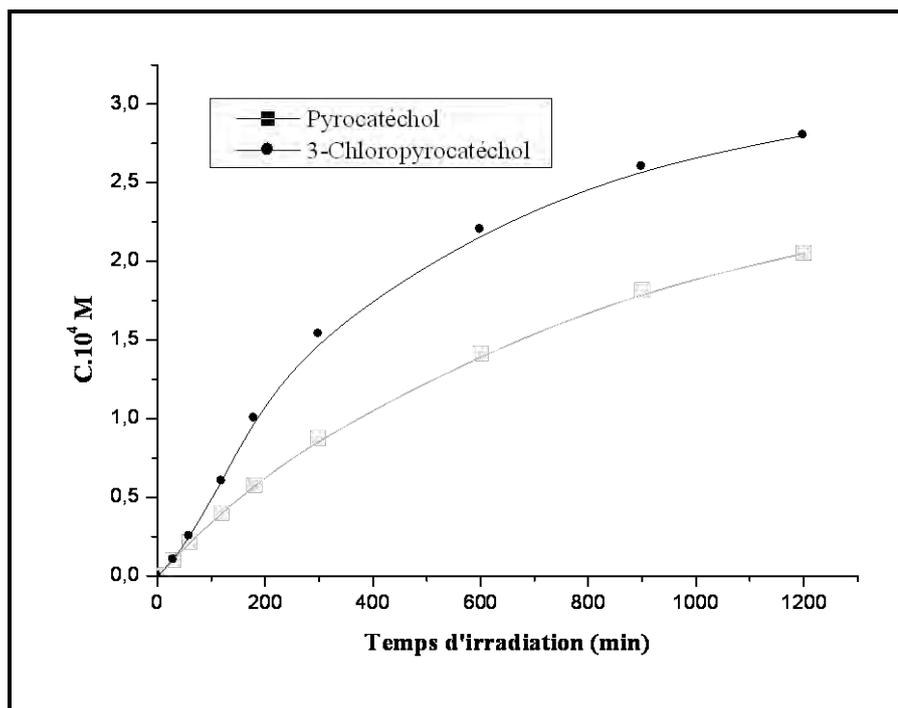
L'étude de la disparition du 2-chlorophénol a été faite dans les mêmes conditions que l'étude qualitative. Compte tenu de la faible valeur du coefficient d'extinction molaire des ions nitrates à 310 nm ( $\epsilon = 5,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), il est nécessaire de travailler avec des concentrations élevées afin de pouvoir observer par HPLC une évolution pour des temps d'irradiation raisonnables. Dans ces conditions, environ 35% de 2-chlorophénol disparaissent en 12 heures. La cinétique de disparition du 2-Chlorophénol en présence des ions nitrates est représentée sur la figure 16-a, elle est du premier ordre et présente une constante apparente  $k_{app} = 8,75 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  avec un coefficient de corrélation :  $R^2 = 0,92$  (figure 16-b).



**Figure 16-a :** Cinétique de disparition du 2-chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse à 310 nm.



**Figure 16-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du 2-chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.  $k_{app} = 8,75 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . ( $R^2 = 0,92$ )



**Figure 16-c:** Cinétique de formation de deux photoproduits obtenus par irradiation du 2-chlorophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.

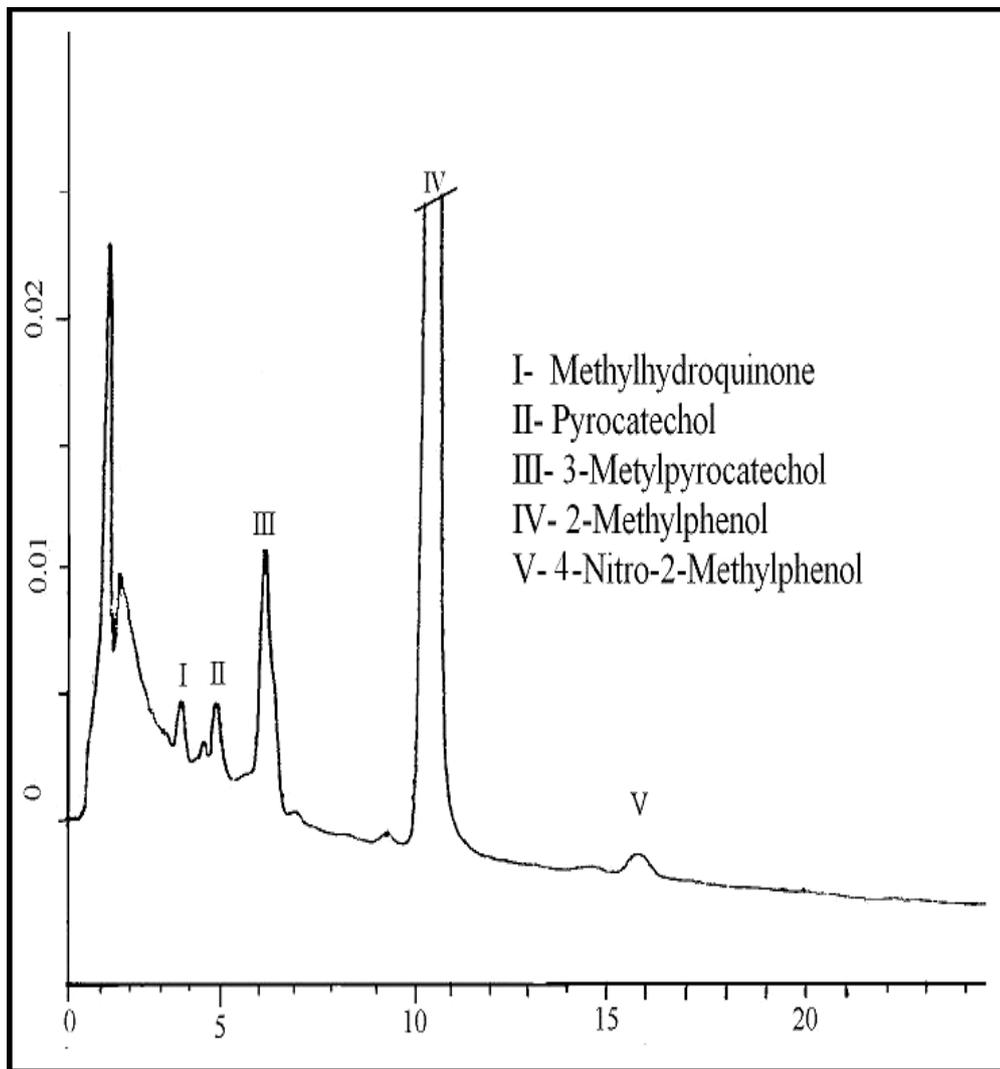
A pH initial (pH= 5,5) de la solution, la formation des deux photoproduits primaires et majoritaires évolue au cours de la disparition du 2-chlorophénol, mais on remarque que l'accumulation du pyrocatechol est plus rapide que celle du 3-chloropyrocatechol. Le 4-nitropyrocatechol est détecté sous forme de traces, il nous a donc été impossible de suivre son évolution. Quant au

2-chloro-4-nitrophénol, il n'est détecté qu'en milieu acide (pH = 4).

### II-3- Réaction photoinduite sur le 2-Méthylphénol

#### Etude analytique

L'étude de la réaction induite par excitation des ions nitrates est complexe. Une solution de 2-méthylphénol ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) a été irradiée pendant 12 heures à 310 nm. L'analyse par CLHP fait apparaître un grand nombre de photoproduits (figure 16) qui ont été identifiés par comparaison des temps de rétention avec des produits de référence et par GC-MS.

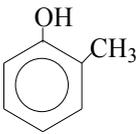
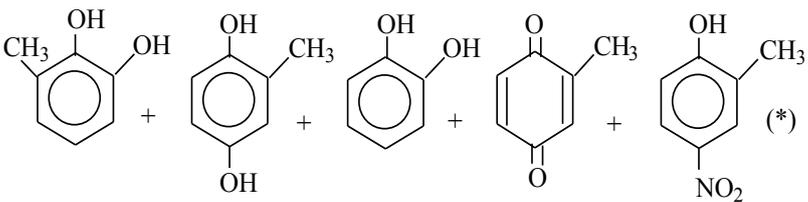


**Figure 17:** Chromatogramme d'une solution de 2-méthylphénol ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{détec.}} = 280 \text{ nm}$ . (pH = 6.8)

La figure 17 représente le chromatogramme du 2-MP après 12 heures d'irradiation, le 3-méthylpyrocatechol apparaît comme photoproduit primaire majoritaire, le pyrocatechol et la méthylhydroquinone sont détectés sous forme de traces.

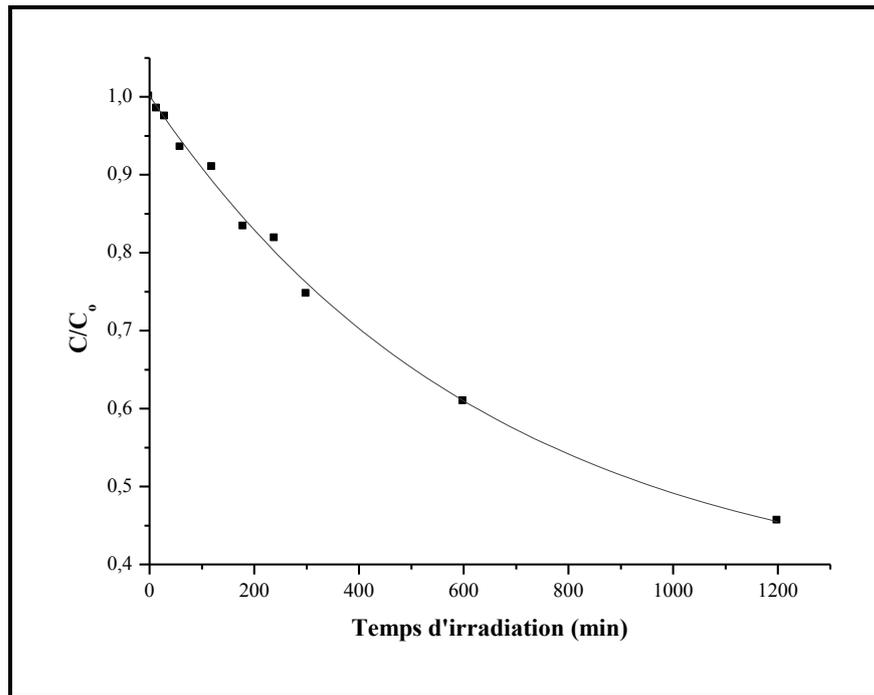
L'hydroxylation a été le plus souvent observée en position *ortho* et *para* de la fonction phénol, aucun dérivé nitré ou nitrosé n'a été détecté. La méthylbenzoquinone apparaît comme photoproduit secondaire. Le 4-nitro-2-méthylphénol apparaît en milieu acide. Le même phénomène a été observé avec le 2-chlorophénol. La nature des produits intermédiaires est résumée dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Photoproduits obtenus après irradiation du 2-MP ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M).  $\lambda_{\text{detec}}=280\text{nm}$ .

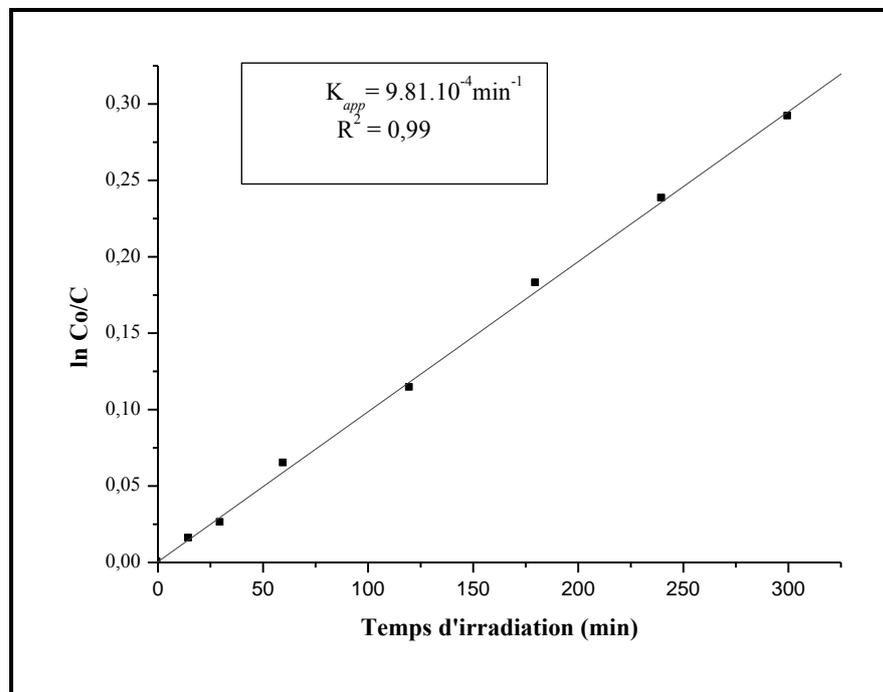
2-MP (pH = 6.8)	Photoproduits (*): milieu acide pH = 4; tampon: phtalate
	

### Etude cinétique

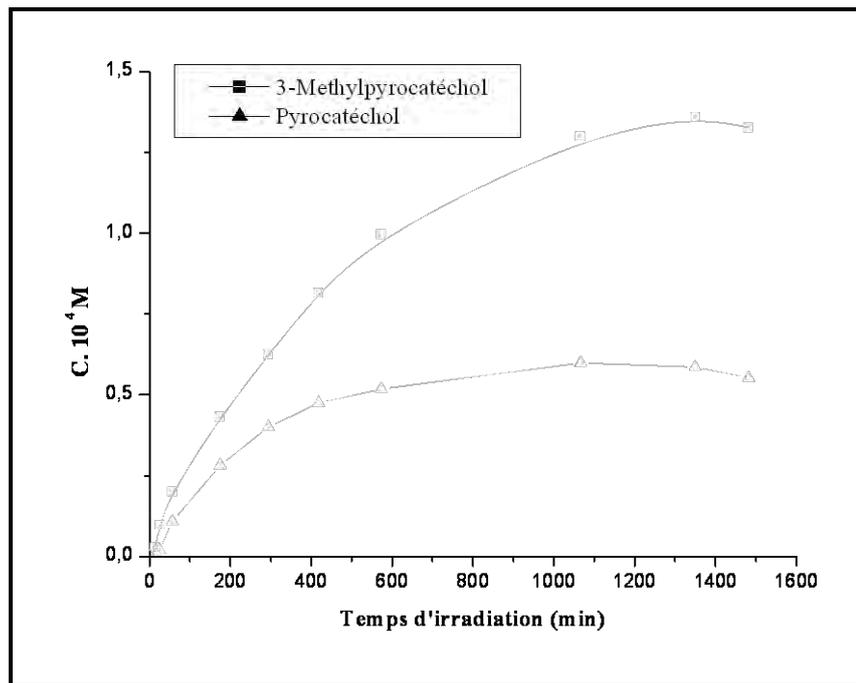
L'étude cinétique du 2-méthylphénol par excitation des ions nitrates a été réalisée dans les mêmes conditions que l'étude qualitative. 42% du 2-méthylphénol disparaissent en 12 heures d'irradiation. La transformation présente une cinétique de premier ordre (figure 18-a) avec une constante apparente  $k_{app} = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{mn}^{-1}$  avec  $R^2 = 0,99$  (figure 18-b).



**Figure 18-a:** Cinétique de disparition du 2-méthylphénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse à 310 nm.



**Figure 18-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du 2-méthylphénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.  
 $k_{app} = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . ( $R^2 = 0,99$ )



**Figure 18-c:** Cinétique de formation de deux photoproduits obtenus par irradiation du 2- méthylphénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.

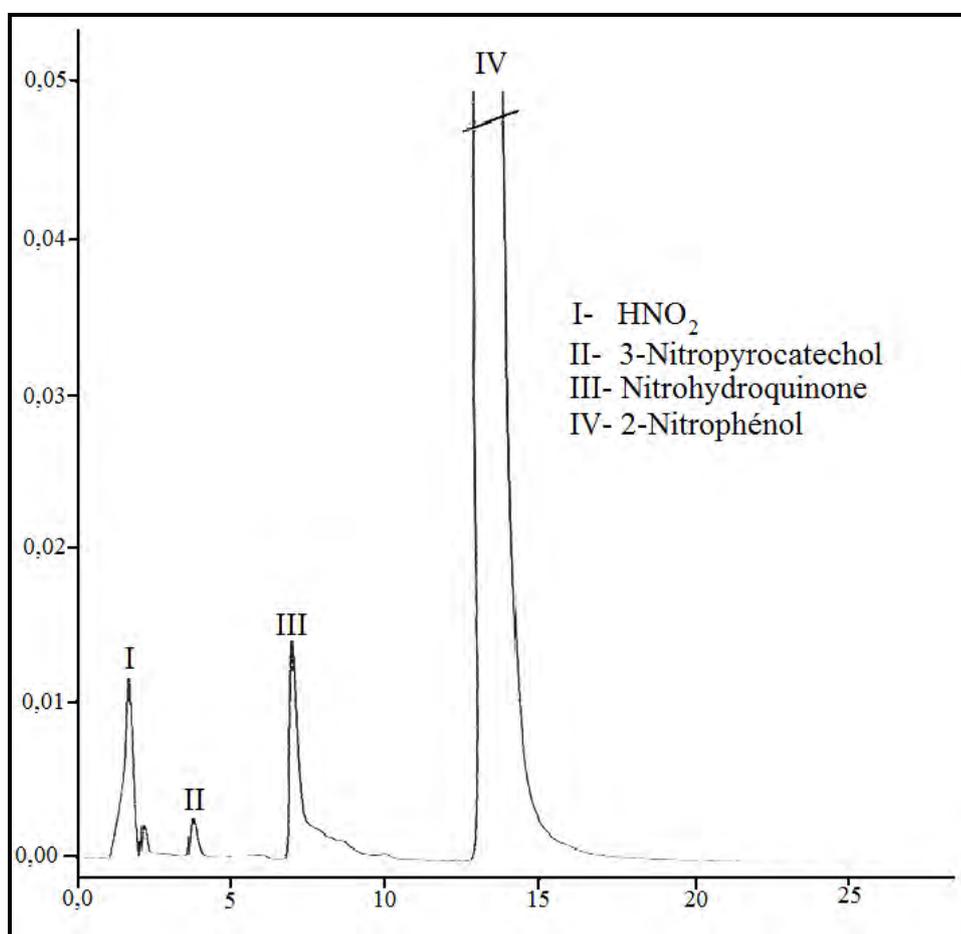
Lors de la dégradation du 2-méthylphénol en présence des ions nitrates, on remarque que le 3-méthylpyrocatechol s'accumule rapidement au cours des 10 premières heures. Puis il évolue lentement pour atteindre son maximum au bout de 23 heures. Le pyrocatechol évolue de la même manière mais de façon plus atténuée.

## II-4-Réaction photoinduite sur le 2-Nitrophénol

### Etude Analytique

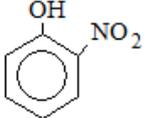
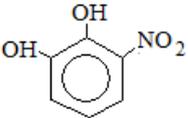
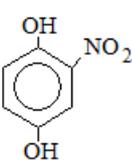
La dégradation du 2-nitrophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence de nitrate de potassium ( $2 \cdot 10^{-2}$  M), a été suivie pendant 12 heures d'irradiation à 310 nm. Le chromatogramme obtenu (Figure 19) fait apparaître deux photoproduits : la Nitrohydroquinone(III) et le 3-Nitropyrocatechol(II). L'hydroxylation en position *para* de la fonction phénol (nitrohydroquinone) est majoritaire.

Les photoproduits ont été identifiés par comparaison des temps de rétention avec ceux des produits de référence et par GC-MS (tableau 7).



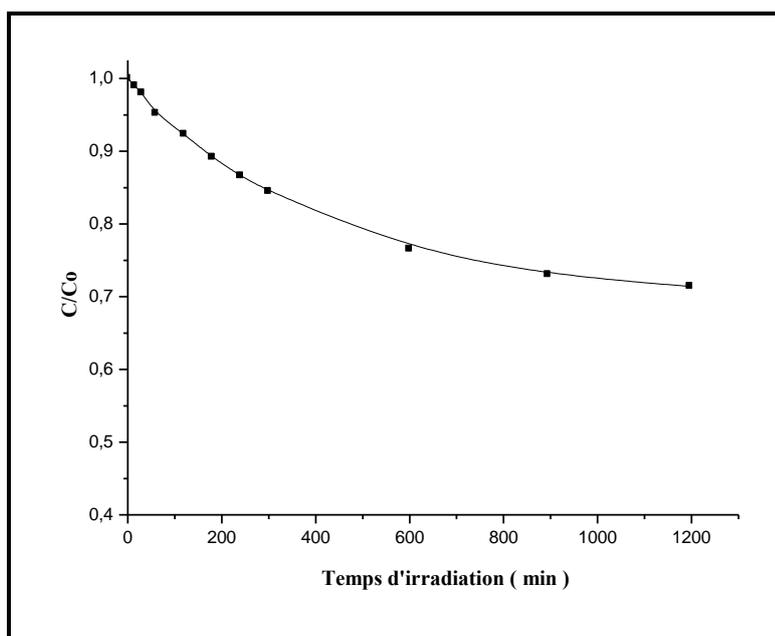
**Figure 19:** Chromatogramme d'une solution de 2-Nitrophénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{detec}} = 280\text{nm}$ . (pH = 5,15)

**Tableau 7** : Photoproduits obtenus par irradiation du 2-Nitrophénol ( $5.10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M).

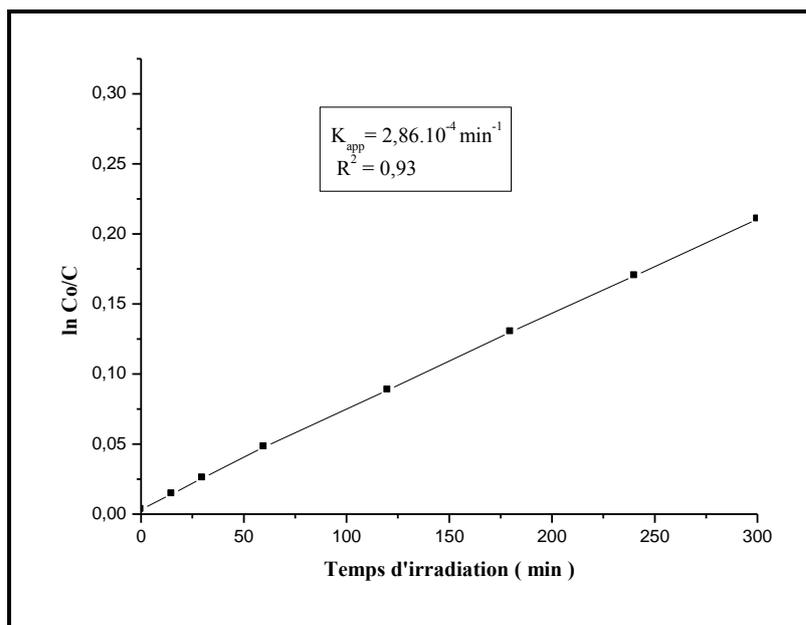
2-NP (pH = 5.15)	Photoproduits	
		

**Etude cinétique**

Compte tenu de la largeur de la bande d'absorption UV du 2-Nitrophénol aussi bien sous forme moléculaire ( $\lambda_{\max} \leq 400$  nm) que sous forme anionique ( $\lambda_{\max} \leq 500$ nm), il n'est pas possible d'exciter sélectivement les ions nitrates sans exciter le 2-nitrophenol. La photodégradation du 2-nitrophénol en présence des ions nitrates atteint un taux de disparition de 30% en 12h d'irradiation à 310 nm. La figure (20-a) présente une cinétique de disparition de premier ordre avec une constante apparente  $k_{app} = 2.86.10^{-4} \text{mn}^{-1}$  (figure 20-b) et un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,93$ .



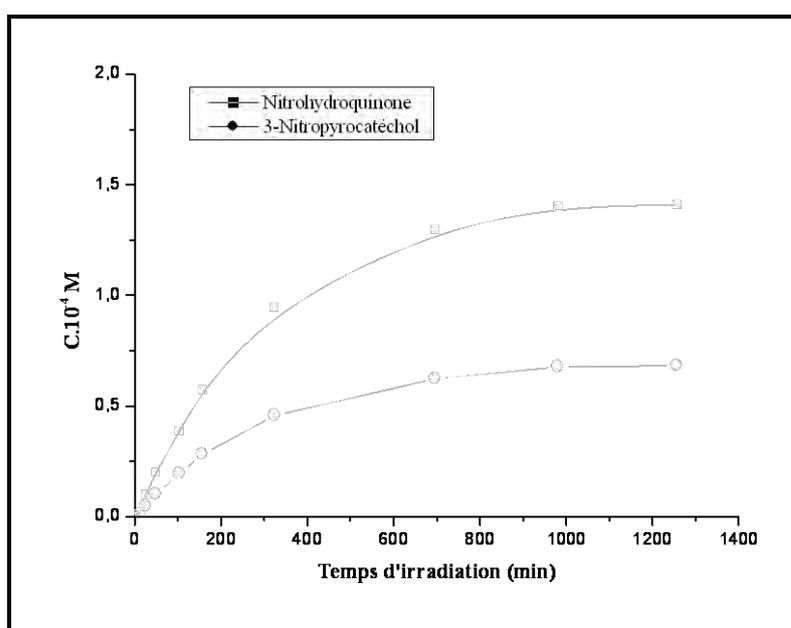
**Figure 20-a**: Cinétique de disparition du 2-nitrophénol ( $5.10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M) en solution aqueuse à 310 nm.



**Figure 20-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du 2-nitrophénol ( $5.10^{-4}M$ ) par excitation des ions nitrates ( $2.10^{-2}M$ ) en solution aqueuse.  $k_{app}= 2.86.10^{-4}min^{-1}$ . ( $R^2 = 0,93$ )

Au cours de la photodégradation du 2-nitrophénol, nous avons pu suivre l'évolution de deux photoproduits qui sont la nitrohydroquinone et le 3-nitropyrocatechol (figure 18-c).

Dès les trois premières heures, on constate la formation rapide des photoproduits. La nitrohydroquinone s'accumule fortement par rapport au 3-nitropyrocatechol.

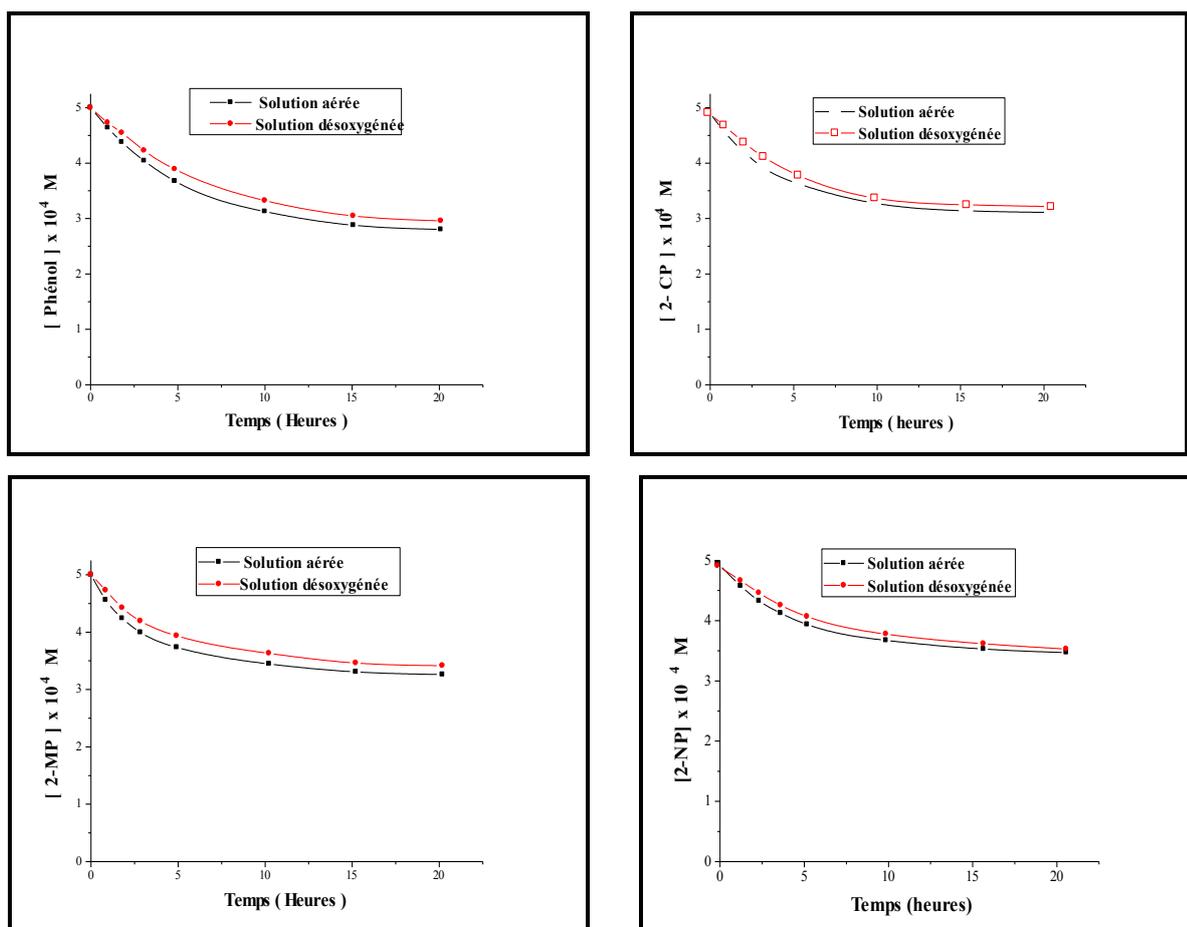


**Figure 20-c :** Cinétique de formation des photoproduits obtenus par irradiation du 2-nitrophénol ( $5.10^{-4}M$ ) en présence des ions nitrates ( $2.10^{-2}M$ ) en solution aqueuse.

### III-Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la transformation des substrats étudiés

#### III-1 Influence de la concentration en oxygène

L'influence de la concentration de l'oxygène moléculaire sur la transformation du phénol et des autres substrats a été étudiée par comparaison des cinétiques de transformation dans différentes conditions. Des expériences ont été faites sur le phénol ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) en présence de nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) en faisant varier la teneur en oxygène (en aéré, en présence de l'oxygène, ou de l'azote dans la solution). La transformation du phénol est plus rapide en solution aérée qu'en solution dégazée. La diminution du taux de dégradation en barbotant de l'azote indique que l'oxygène est impliqué dans le processus de phototransformation induite par les ions nitrates. L'oxygène n'a pas d'influence sur ce processus. Des résultats similaires ont été obtenus avec le 2-CP, le 2-MP et le 2-NP (figure 21). Les constantes de vitesse apparentes sont reportées sur le tableau 8.



**Figure 21:** Influence de l'oxygène sur la cinétique de disparition des substrats ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

**Tableau 8** : Constantes de vitesses apparentes ( $k_{app}$ ) des disparitions du phénol et de ses dérivés *ortho*-substitués ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M).

Substrats	Constantes de vitesses apparentes $k_{app}$ ( $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ )		
	Azote	Air	Oxygène
Phénol	4,8	6,2	6,4
2-Chlorophénol	7,2	8,7	8,8
2-Méthylphénol	8,2	9,8	10,2
2-Nitrophénol	1,2	2,8	3,0

### III-2 Influence du pH

L'influence du pH sur la photodégradation induite par les ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) a été étudiée dans un intervalle de pH 4,0 - 8,0. Les constantes de vitesses apparentes augmentent lorsque les solutions de phénol, de 2-chlorophénol, de 2-méthylphénol et de 2-nitrophénol sont acidifiées à pH = 4,0 (tableau 9). Le taux de nitration est plus élevé en milieu acide que neutre. Ce phénomène peut être attribué à une nitration par  $\text{HNO}_2$  ( $\text{pK}_a = 3,4$ ).



En solution acide, la formation du 4-nitrosophénol peut être attribuée à une réaction entre  $\text{HNO}_2$  et le phénol.  $\text{HNO}_2$  peut aussi provoquer la nitration de phénol dans l'obscurité (Vione et coll) [268] en présence de laquelle des procédés de nitration et d'oxydation de composés aromatiques peuvent avoir lieu (Lemercier et coll) [269]. La photolyse de l'acide nitreux, sous l'action de l'irradiation UV, génère des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{NO}\cdot$  avec en moyenne un rendement quantique près de 0,4 dans la gamme de longueurs d'onde 280-385 nm [102,270,271].

Il a été observé que la nitration et la nitrosation sont favorisées par la baisse du pH. Cette influence peut être attribuée à l'acide nitreux formé dans la photolyse des ions nitrates.

La tendance de la nitration du phénol par la photolyse des nitrates se fait dans la gamme de pH acides. En effet de nombreux auteurs conviennent que la formation du 2- et 4-nitrophénol est favorisée par la diminution du pH [166, 268, 272].

**Tableau 9** : Constantes de vitesses apparentes ( $k_{app}$ ) des disparitions du phénol et de ses dérivés *ortho*-sustitués ( $5.10^{-4}$  M) en présence d'ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M, à différents pH.

Substrats	Constantes de vitesses apparentes $k_{app}$ ( $10^{-4}$ min $^{-1}$ )			
	pH non tamponnés	pH = 4	pH = 6.0	pH = 8.0
Phénol	6,2	10,4	6,0	4,3
2-Chlorophénol	8,7	12,2	7,6	6,2
2-Méthylphénol	9,8	14,0	10,6	7,2
2-Nitrophénol	2,8	6,0	2,6	2,0

pH 4,0 (tampon : phthalate)  
 pH 6,0 (tampon : phosphate)  
 pH 8,0 (tampon : borate)

### III-3 Influence de la concentration des ions nitrates

Pour évaluer l'influence de la concentration des ions nitrates sur la cinétique de disparition du Phénol, du 2-Chlorophénol, du 2-Méthylphénol, et du 2-Nitrophénol plusieurs expériences ont été réalisées en variant la concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  dans un intervalle de  $5.10^{-4}$  M à  $2.10^{-2}$  M. (tableau 10).

**Tableau 10** : Constantes de vitesse apparentes ( $k'$ ) et taux de disparition ( $k'C_0$ ) du phénol et de ses dérivés *ortho*-sustitués ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M).

[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (10 <sup>-3</sup> M)	Constantes de vitesse apparentes $k'$ (10 <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup> )				Taux de disparition $k'C_0$ (10 <sup>-7</sup> M min <sup>-1</sup> )			
	Ph	2-CP	2-MP	2-NP	Ph	2-CP	2-MP	2-NP
0,5	0,86	1,2	1,6	0,34	0,43	0,6	0,8	0,17
1,0	4,2	5,2	5,8	1,7	2,1	2,6	2,9	0,8
5,0	4,6	5,8	6,4	1,8	2,3	2,9	3,2	0,9
10	5,8	8,2	8,9	2,4	2,9	4,1	4,4	1,2
20	6,6	8,6	9,3	2,9	3,3	4,3	4,7	1,5

D'après les résultats obtenus sur le tableau 10, ci-dessus, on remarque que lorsque la concentration en ions nitrates est faible ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  M), plus de 10% de dégradation du phénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) sont atteints au bout de 12 h d'irradiation. Le taux de dégradation augmente en fonction de la concentration en ions nitrates. En effet, il est multiplié par environ un facteur 5 quant la concentration des nitrates est doublée puis il continue encore à augmenter, mais avec moins d'intensité. Cependant, la proportionnalité n'a pas été remarquée dans la gamme de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M à  $20 \cdot 10^{-3}$  M des ions nitrates pour la concentration  $5 \cdot 10^{-4}$  M de phénol, 2-CP, 2-MP et de 2-NP. Compte tenu de l'effet de [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] dans l'ensemble de ces expériences, le radical <sup>•</sup>OH constitue la principale espèce active générée après irradiation. Lorsque la concentration de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est passé de  $5 \cdot 10^{-3}$  M à  $2 \cdot 10^{-3}$  M, le rapport des taux de dégradation des substrats a augmenté dans une certaine mesure, ce qui est en accord avec l'observation faite par Vione et coll <sup>[273]</sup> qui confirme que le phénol est efficacement compétitif avec le nitrite pour la réaction avec les <sup>•</sup>OH, en réduisant ainsi le rendement de NO<sub>2</sub><sup>•</sup>. La production d'une petite quantité de nitrites par les nitrates a été observée en même temps, ce qui est en accord avec les résultats précédents <sup>[274-277]</sup>. Pour les concentrations plus élevées de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $2 \cdot 10^{-2}$  M), les dérivés nitrés du phénol ont augmenté. En effet, lors de l'irradiation du phénol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $2 \cdot 10^{-2}$  M), nous avons observé une accumulation progressive mais faible des dérivés nitrés (2-nitrophénol et 4-nitrophénol) au début de la réaction. Après 12 h d'irradiation le taux de dégradation du phénol passe à 28%.

### III-4. Influence de la nature des substrats sur la cinétique de dégradation

L'influence de la nature des substrats sur la photodégradation des dérivés phénoliques *ortho* substitués a été étudiée en comparant leur taux de disparition ( $k'C_0$ ) après 12 heures d'irradiation. Dans les différentes expériences réalisées, la concentration initiale en composés phénoliques est :  $[C_0] = 5.10^{-4}$  M et la concentration des ions nitrates est :  $[NO_3^-] = 2.10^{-2}$  M. Le tableau 11 présente les taux de dégradation du phénol et de ses dérivés *ortho*-substitués. Ces valeurs sont calculées et comparées au phénol, qui est considéré comme un composé de référence.

Les taux de disparition augmentent dans l'ordre 2-nitrophénol – phénol – 2chlorophénol – 2méthylphénol. La dégradation photoinduite du phénol et de ses dérivés en présence de  $NO_3^-$  suit une cinétique d'ordre 1, montrant que les constantes de vitesses apparentes sont :

$$K_{app} (2\text{-méthylphénol}) > K_{app} (2\text{-chlorophénol}) > K_{app} (\text{phénol}) > K_{app} (2\text{-nitrophénol})$$

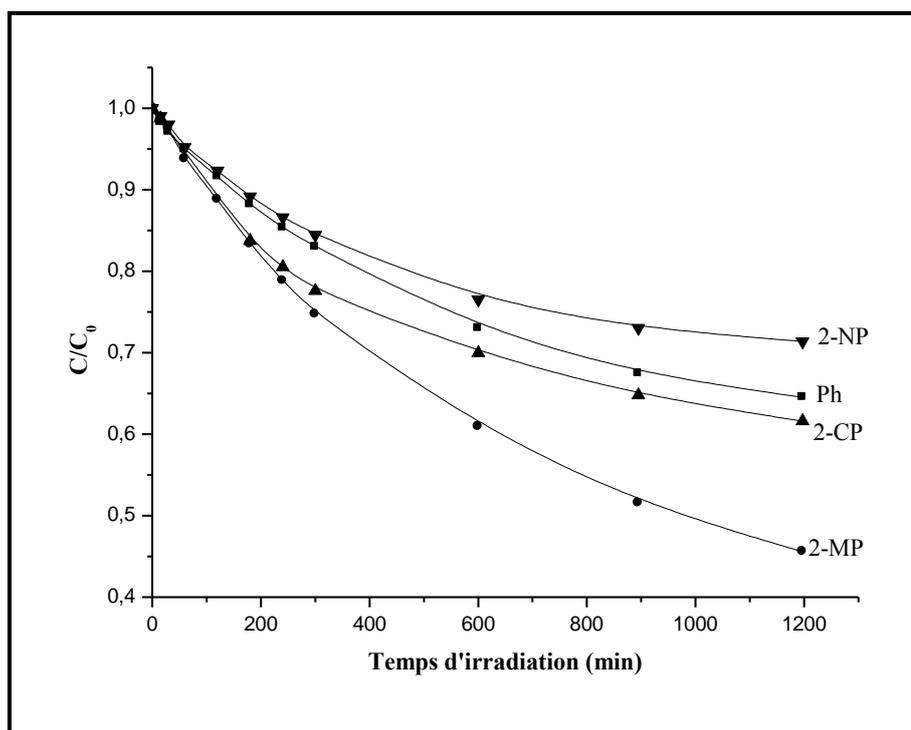
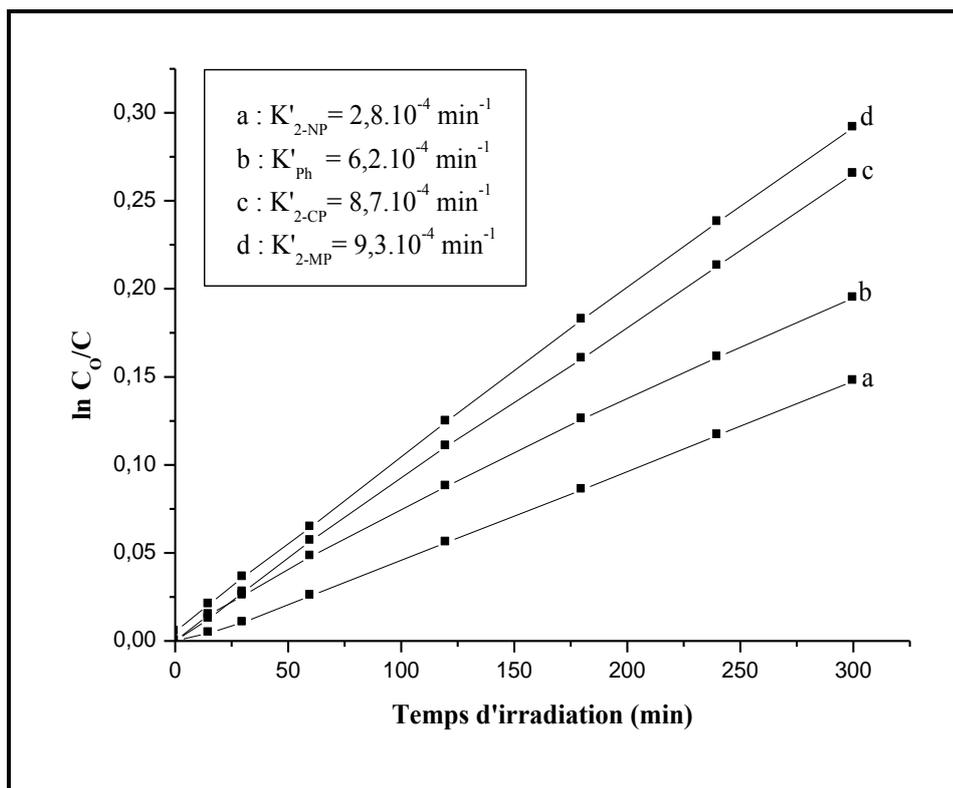


Figure 22: Influence des substrats ( $5.10^{-4}$  M) sur la cinétique de disparition par excitation des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M).



**Figure 23:** Influence des substrats ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) sur les constantes de vitesses apparentes de leur disparition en présence des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

**Tableau 11 :** Constantes de vitesses apparentes ( $k'$ ) et taux de disparition ( $k'C_0$ ) du phénol et de ses dérivés *ortho*-substitués ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) en présence d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

Substrats	Constantes de vitesses apparentes $k' (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	Taux de disparition $k'C_0 (10^{-7} \text{ M min}^{-1})$
2-NP	2,8	1,4
Ph	6,2	3,1
2-CP	8,6	4,3
2-MP	9,2	4,6

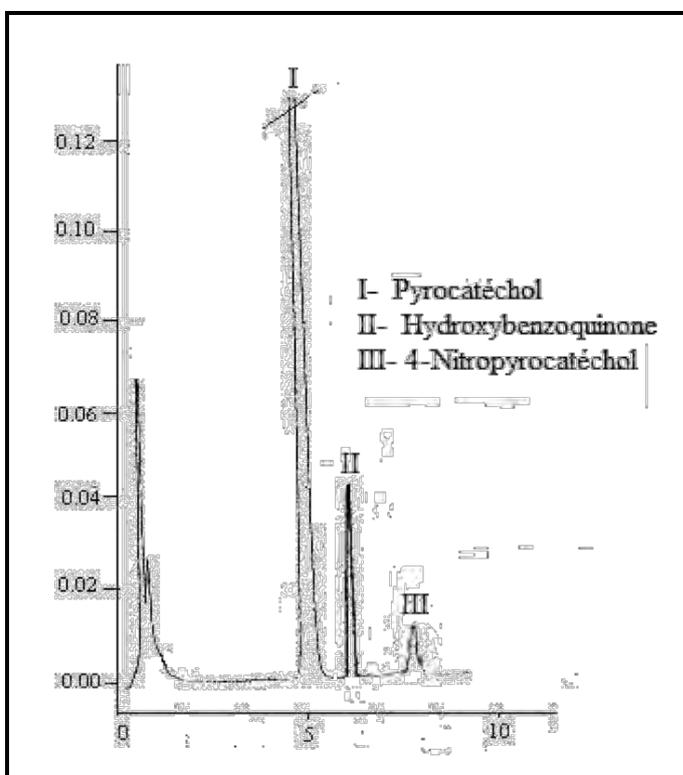
## IV- Comportement photochimique des photoproduits majoritaires obtenus

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement photochimique des principaux photoproduits formés au cours de la dégradation de nos substrats par excitation des ions nitrates à 310nm dans les mêmes conditions expérimentales que celles des produits de départ. Nous avons donc choisi le pyrocatechol car il se forme majoritairement au cours de la dégradation de la plus part de nos cas étudiés et le 4-nitrosophénol (formé pendant la disparition du phénol) à cause de la forte toxicité de sa fonction nitroso qui est cancérogène.

### IV-1- Cas du Pyrocatechol

#### Etude analytique

Une solution aqueuse de pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et de nitrate de potassium ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) ne subit aucune évolution thermique après plusieurs heures à l'obscurité. L'irradiation à 310 nm pendant 12 heures conduit à la formation de l'hydroxybenzoquinone et du 4-nitropyrocatechol (figure 24) par contre aucun dérivé nitrosé n'a été détecté.



**Figure 24:** Chromatogramme d'une solution de Pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{detec}} = 280\text{nm}$ . (pH = 5,7)

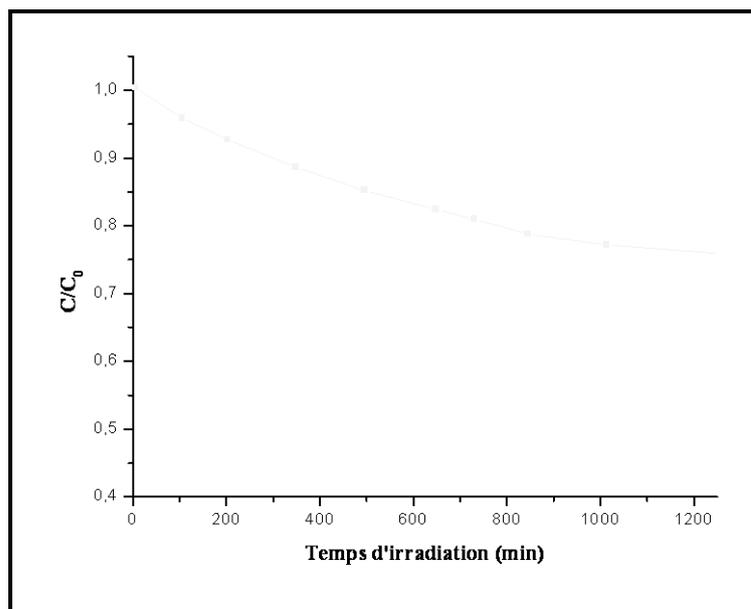
Les deux photoproduits obtenus lors de la dégradation du pyrocatechol par excitation des ions nitrates sont représentés sur le tableau 12.

**Tableau 12:** Photoproduits obtenus par irradiation du Pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M).

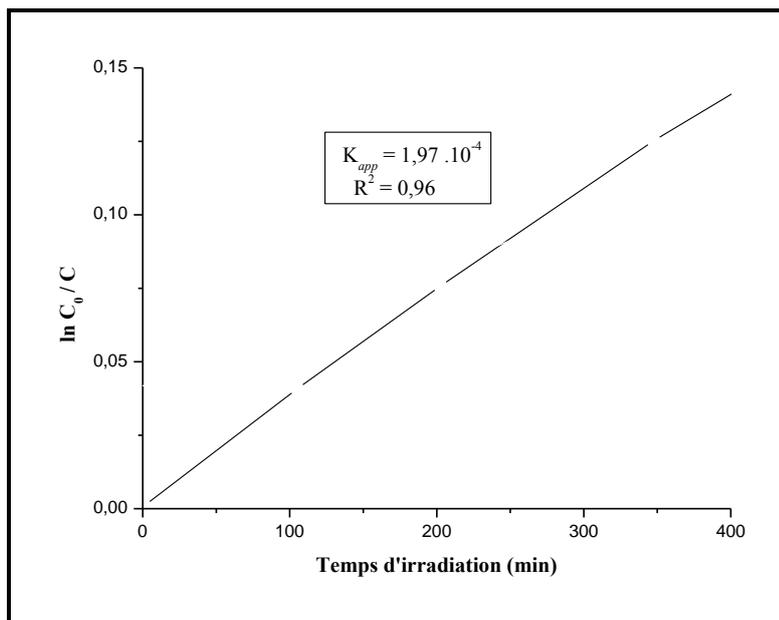
Pyrocatechol (pH = 5,7)	Photoproduits

**Etude cinétique**

Cette étude a été réalisée pour des solutions tamponnées à pH = 6,5 afin d'éviter toute réaction thermique de l'acide nitreux. La transformation du pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$ M) en présence des ions nitrates est lente. Le taux de disparition est de 18% en 12h d'irradiation à 310 nm. La réaction suit une cinétique du premier ordre (figure 25-a) avec une constante apparente  $K_{app} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  et un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,96$  (figure 25-b).

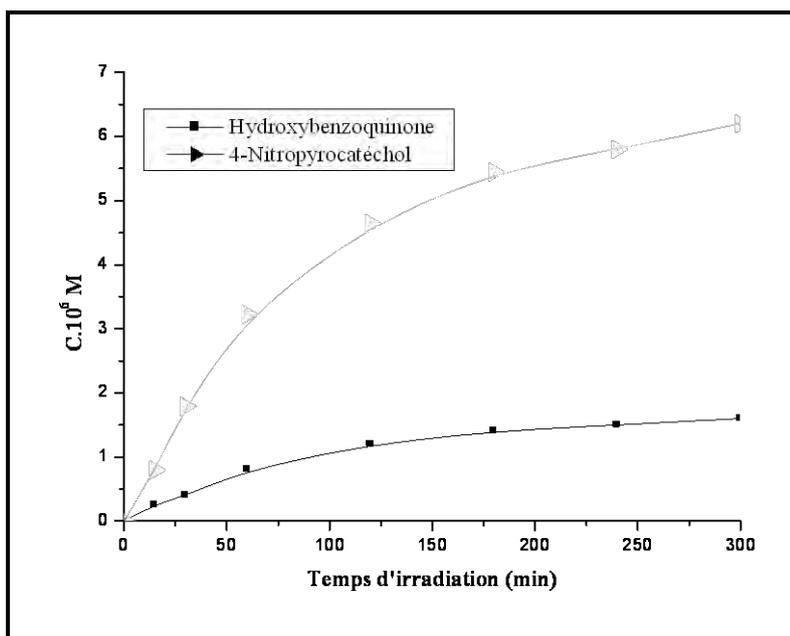


**Figure 25-a:** Cinétique de disparition du Pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.



**Figure 25-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.  
 $k_{app} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . ( $R^2 = 0,96$ )

La figure (25-c) montre la formation des photoproduits obtenus par irradiation à 310 nm d'une solution de pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et de nitrate de potassium ( $2 \cdot 10^{-2}$  M). La formation de l'hydroxybenzoquinone est 3 fois plus importante que celle du 4-nitropyrocatechol. On ne détecte pas de trihydroxybenzènes, probablement parce qu'à ce pH, ils sont oxydés par l'oxygène. Nous n'avons détecté aucun produit nitrosé.

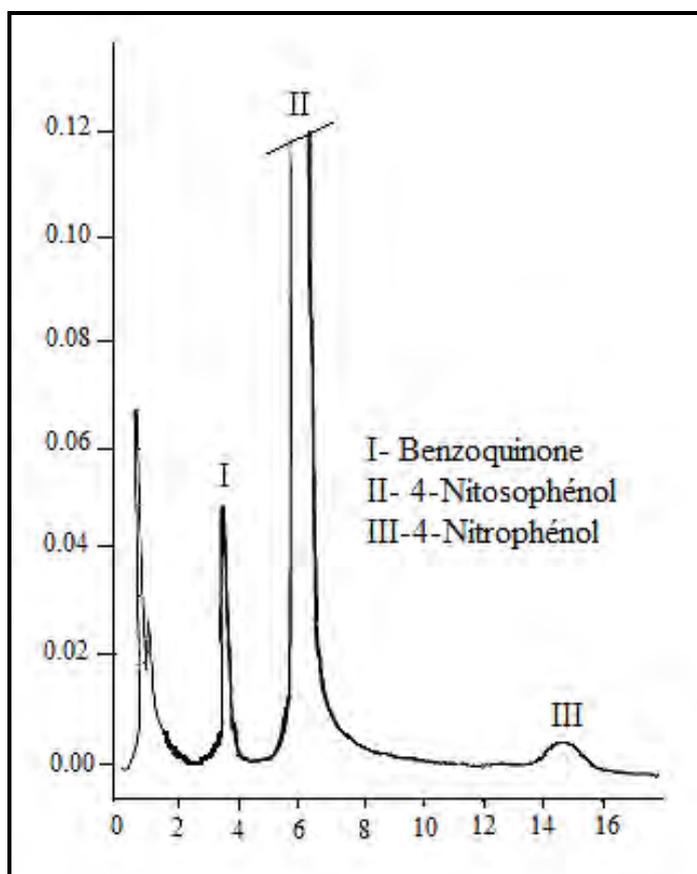


**Figure 25-c :** Cinétique de formation des photoproduits obtenus par irradiation du pyrocatechol ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) et de nitrate de potassium ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) en solution aqueuse.

### III-2- Cas du 4-Nitrosophénol

#### Etude analytique

Le 4-nitrosophénol apparaît en solution aqueuse comme photoproduit dans la photolyse du phénol en présence des ions nitrates<sup>[105],[166]</sup>. La fonction nitroso est bien connue pour sa haute toxicité. Le but de cette étude est d'une part, de déterminer l'influence de différents paramètres (pH, longueur d'onde, oxygène) sur la vitesse de phototransformation du 4-nitrosophénol et d'autre part, d'analyser les produits formés dans le but de prévoir le devenir de ce composé dans l'environnement.



**Figure 26:** Chromatogramme d'une solution de 4-nitrosophénol ( $5.10^{-4}$  M) et d'ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M) irradiée à 310 nm pendant 12 heures. Eau/Méthanol 60/40.  $\lambda_{\text{détéc}} = 280\text{nm}$ . (pH = 4,75)

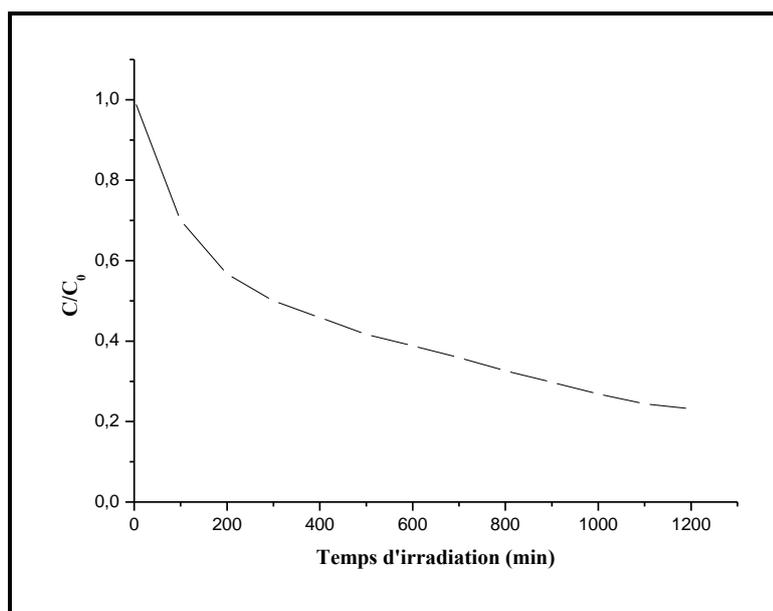
L'irradiation à 310 nm d'une solution aérée ( $5.10^{-4}$ M) conduit à la formation très largement majoritaire d'un produit primaire qui a été identifié à la benzoquinone grâce à son spectre UV et par comparaison de son temps de rétention en CLHP avec le produit de référence. La formation du 4-nitrophénol a également été observée sous forme de traces.(tableau 13)

**Tableau 13:** Photoproduits obtenus par irradiation du 4-Nitrosophénol ( $5.10^{-4}$  M) en présence des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M).

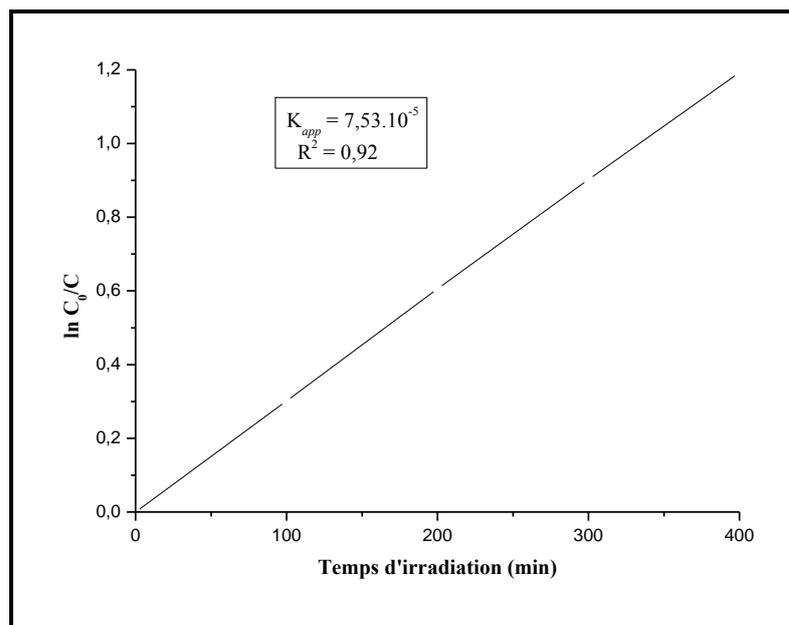
4-Nitrosophénol (pH = 4,75)	Photoproduits	
		

### Etude cinétique

La cinétique de disparition du 4-nitrosophénol par excitation des ions nitrates est assez rapide par rapport aux substrats étudiés auparavant. En effet, on constate un taux de disparition de 65% en 12 heures d'irradiation ce qui explique son apparition sous forme de trace lors de la dégradation du phénol dans les mêmes conditions. La cinétique de la réaction est du premier ordre (figure 27-a) avec une constante apparente  $K_{app} = 7,53.10^{-5} \text{ min}^{-1}$  et un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,92$  (figure 27-b).

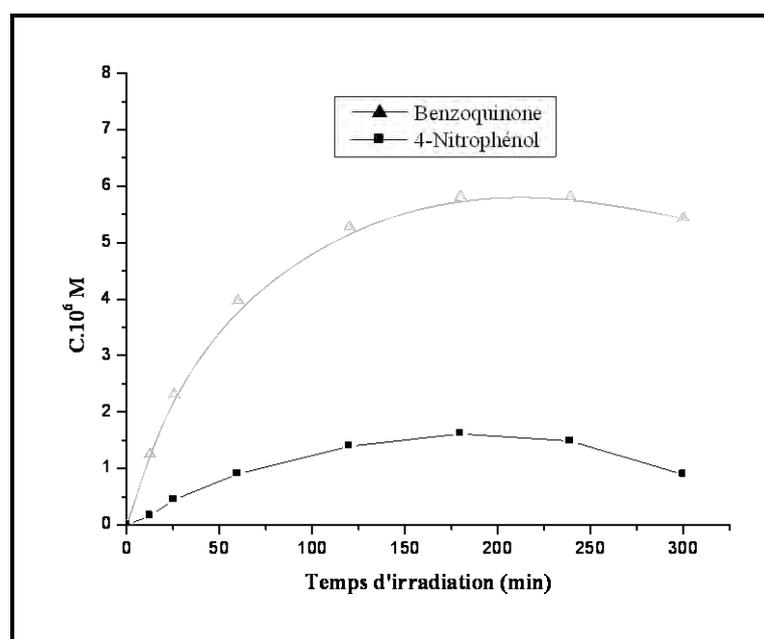


**Figure 27-a:** Cinétique de disparition du 4-Nitrosophénol ( $5.10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M) en solution aqueuse.



**Figure 27-b:** Détermination de l'ordre de la réaction de disparition du 4-Nitrosophénol ( $5.10^{-4}$  M) par excitation des ions nitrates ( $2.10^{-2}$  M) en solution aqueuse.  
 $k_{app} = 7,53.10^{-5} \text{ min}^{-1}$ . ( $R^2 = 0,92$ )

Pendant la transformation du 4-nitrosophénol en présence des ions nitrates, la benzoquinone se forme majoritairement et atteint son maximum au bout de 3 heures d'irradiation, ce qui correspond à 38% de la disparition du produit de départ. Le 4-nitrophénol suit la même évolution mais de manière beaucoup plus lente.



**Figure 27-c :** Cinétique de formation des photoproduits obtenus par irradiation du 4-nitrosophénol ( $5.10^{-4}$  M) et de nitrates de potassium ( $2.10^{-2}$  M) en solution aqueuse.

# **Chapitre V**

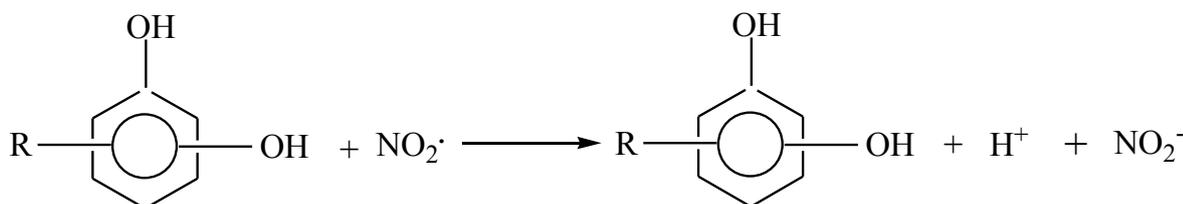
## **Mécanisme Réactionnel**



## I- Hydroxylation des dérivés phénoliques

Lorsque les ions nitrates sont excités, en présence des dérivés phénoliques, l'oxydation est la principale voie quelle que soit la position de la substitution sur le cycle benzénique. Le plus souvent, c'est une hydroxylation *ortho* et *para* de la fonction phénol qui est observée. Le mécanisme des principaux produits s'explique par un changement radicalaire impliquant des radicaux hydroxyle. Très probablement la première étape de la réaction est la formation d'un intermédiaire l'adduit dérivé phénolique. ... OH, comme il l'a été observé avec le phénol [193-195], les nitrophénols [167] et les chlorophénols [191].

Cet adduit est transformé en radical phenoxyyl remplacé par l'élimination de l'eau [105]. Le pyrocatechol apparaît comme photoproduit primaire lors de la transformation du phénol du 2-CP et du 2-MP. Sa formation est majoritaire dans le cas du phénol et plutôt mineure dans les deux autres cas à cause de la faible substitution du chlore et de méthyle par OH.

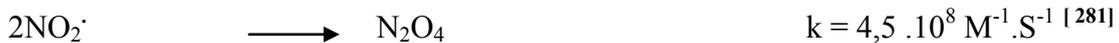


La formation des hydroxybenzènes est largement diminuée par désoxygénation de la solution. Ce phénomène peut être expliqué par une oxydation par l'oxygène du complexe phénol ·OH. En absence d'oxygène, ce complexe se transformerait en radical phénoxy susceptible de se dimériser. Il est difficile d'envisager une dismutation de l'adduit phénolique ·OH en milieu désoxygéné car nous avons vu que la déshydratation est plus rapide que la dismutation. L'effet du pH pourrait être expliqué par la déprotonation du complexe radicalaire. Le pKa de cette espèce est probablement situé vers pH=6, comme celui du radical 3-hydroxyphénoxy [278].

## II- Photonitration et Photonitrosation des dérivés phénoliques

La formation de sousproduits nitrés et nitrosés a été observée au cours de la transformation photoinduite du phénol et de ses dérivés *ortho*-substitués en présence des ions nitrates.

La nitration est située dans la position *ortho* ou *para* mais la nitrosation n'est observée que dans la position *para* de OH avec le phénol. La formation du 4-nitro-2-méthyl phénol, du 2-méthylphénol et du 4-nitro-2-chlorophénol à partir de 2-Chlorophénol est une conséquence de la réaction du substrat à pH acide avec du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2\cdot$  /  $\text{N}_2\text{O}_4$ ). La formation du 4-nitrosophénol a vraisemblablement, lieu lors de la réaction entre le phénol et  $\text{N}_2\text{O}_3$  [105,166, 273, 279, 280]. L'influence du pH sur le taux de nitration peut être attribuée à la nitration par l'acide nitreux, mais une autre explication peut être proposée pour le phénol dont la nitration et aussi bien la nitrosation sont favorisées en milieu acide, alors que  $\text{HNO}_2$  et le nitrosophénol sont les principaux produits [105]. Ainsi, on peut supposer que  $\text{H}^+$  améliore la réaction de  $\text{NO}_2\cdot$  ou de  $\text{N}_2\text{O}_4$  avec le cycle phénolique.







# **Conclusion**

## Conclusion

A 310 nm, la photolyse directe du phénol, 2-chlorophénol, 2-méthylphénol et 2-nitrophénol est très faible. En effet, elle ne dépasse guère les 15% de leur disparition en 20 heures d'irradiation. La transformation de ces composés par excitation des ions nitrates représente une voie importante pour leur élimination de l'environnement.

Le présent travail a porté à la fois sur l'étude cinétique et l'étude analytique de la transformation photoinduite des dérivés phénoliques par les ions nitrates en milieu aqueux. Nous avons également étudié l'influence de quelques paramètres physico-chimiques qui peuvent avoir un effet inhibiteur ou accélérateur sur la réaction afin d'établir les mécanismes de transformation.

La transformation des dérivés phénoliques par excitation photochimique des ions nitrates en solution aqueuse accélère leur dégradation et induit des réactions d'oxydation, de nitration et de nitrosation.

Les réactions d'oxydation se produisent avec tous les composés étudiés quel que soit le substituant. Elles sont attribuées aux radicaux hydroxyles formés lors de la photolyse des ions nitrates. Elles se produisent préférentiellement en position *ortho* et *para* de la fonction phénol.

Les réactions de nitration et de nitrosation ne se produisent pas lorsque le cycle porte un substituant électro-attracteur et elles nécessitent la présence de dioxyde d'azote. Les nitrations sont orientées en position *ortho* et *para* de la fonction phénol et la nitrosation seulement en position *para*.

L'oxygène n'a pas d'influence sur le processus de dégradation des dérivés phénoliques par excitation photochimique des ions nitrates entre le milieu aéré et oxygéné.

L'importance relative des réactions d'oxydation par rapport aux nitrations ou nitrosations dépend de la concentration des solutions en ions nitrate : l'augmentation de la concentration en nitrates accélère la vitesse de dégradation des micropolluants à cause de l'augmentation du taux des radicaux hydroxyle et d'oxydes d'azote formés lors de leur excitation en lumière

UV. On remarque également une faible accumulation progressive des produits nitrés en fonction de la concentration des ions nitrates.

Le pH influe également sur l'orientation de la réaction : les nitrations et les nitrosations induites par excitation des ions nitrates sont favorisées à pH acide seulement pour le phénol.

Ces effets ont une importance majeure dans les milieux naturels. Nous avons vu que les ions nitrates absorbent la lumière solaire, leur coefficient d'extinction molaire est très faible. Les ions nitrates représentent une des principales sources de radicaux hydroxyle dans les eaux naturelles. La formation des radicaux hydroxyles est bénéfique car elle permet l'oxydation des polluants organiques.

La proportion des oxydations par rapport aux nitrations et aux nitrosations dépend de la nature du substrat.

Les réactions de nitration et de nitrosation ne sont pas souhaitées car elles peuvent conduire à des composés mutagènes.

### **Perspectives :**

Dans l'avenir, nous envisageons d'élucider la part de l'hydroxylation par rapport à la nitration lors de la photodégradation des dérivés phénoliques en présence des ions nitrates, ce qui nous permettra de comprendre le devenir des réactions de nitration dans les eaux naturelles.



## **Références Bibliographiques**

## Références

- 1- M.A.Callahan, M.Slimak, N.Gebel, I.May, C.Flower, P.Jennigs, F.Whitemore, B.Holt et G. Gould; « Water Related Environmental Fate of 129 Priority Polluants », EPA- 44014-79-029 a,b, NTIS (1982)
- 2- *Dangerous Prop. Ind. Mater. Rep.* 5, 30(1985)
- 3- *Dangerous Prop. Ind. Mater. Rep.* 6, 41(1986)
- 4 - O.M.S, *Critères d'Hygiène de l'Environnement* ; Nitrates, nitrites et composés N-nitroso, **5** (1980)
- 5 - L. Goeyens, F. Sörensson, P. Tréguer, J.Morvan, M. Panouse, et F. Dehairs, *Mar Ecol Prog Ser* **77** :7 (1991)
- 6 - O.C. Zafiriou et MB. True, *Marine Chem* **8** :33 , (1979)
- 7 - H.H.Comly, *J.Amer. Med. Ass.* , **129**, 112-116 (1945)
- 8- J.M.Bourre ; « Les Nitrates et la Santé », *Revue de Nutrition Pratique* ; Mars (1998)
- 9-H.P.Von Sontag et Schuchmann «The photochemical decomposition of hydrogen peroxyde in acquess solution of allyl alcohol at 253 A° » *J.Am.chem.Soc* ; **81**, 4141-4144. (1992)
- 10- J.Fulkerson Brekken et P. L. Brezonik, « Indirect photolysis of acetochlor: Rate constant of a nitrate-mediated hydroxyl radical reaction », *Chemosphere*, **36**, 2699-2704. (1998)
- 11- R. Andreozi, R. Marotta et N. Paxeus. « Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment », *Chemosphere* **50**, 1319-1330. (2003)
- 12- P. Warneck et C. Wurzinger, «Product quantum yields for the 305 nm photodecomposition of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous solution ». *J. Phys. Chem.*, **92**, 6278-6283. (1988)
- 13- Z. Aleksieva, D. Ivanova, T. Godjevargova et B. Atanasov. « Degradation of some phenol derivatives by *Trichosporon cutaneum* R57 », *Process Biochemistry*, **37**, Issue 11, 1215-1219, (2002)
- 14- A. Gallego, M.S. Fortunato, J. Foglia, S. Rossi, V. Gemini, L. Gomez, C.E. Gomez, L.E. Higa et S.E. Korol. «Biodegradation and detoxification of phenolic compounds by pure and mixed indigenous cultures in aeribic reactors». *Int.Biodeterio.Biodegrad.* **52**, 261-267, (2003)
- 15- R.J. Shimp et F.K. Pfaender. «Effect of adaptation to phenol on biodegradation of monosubstituted phenols by aquatique microbial communities». *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 1496-1499, (1987)
- 16- V. Smil. «Global population and the nitrogen cycle», *Scientific America*, (1997)

- 17- WHO, Health hazards from nitrates in drinking-water, *World Health Organization, Tech. Rep.*, (1985)
- 18- W.Schramm, et P.H. Nienhuis, *Marine Benthic Vegetation. Recent Changes and the effects of Eutrophication*, Springer, (1996)
- 19- J. N.Galloway, F.J. Dentener, D.G. Capone, E.W. Boyer, R.W. Howarth, S.P. Seitzinger, G.P. Asner, C.C. Cleveland, P.A. Green, E.A. Holland, D.M. Karl, A.F. Michaels, J.H. Porter, A.R. Townsend et C.J. Vösmarty, «Nitrogen cycles: Past, present, and future», *Biogeochem.*, 70 (2), 153–226, (2004)
- 20- R.J. Delmas, «Environmental information from ice core», *Review of Geophysics*, 30, 1–21, 1992.
- 21- Legrand, M. R., 1994, In :*Ice core chemistry : implication for our past atmosphere*, pp.421–445. NATO ASI Series.
- 22- Plaster, E. J., *Soil science and Management*, Delmar, 1997.23- Smith, B. D., *The Emergence of Agriculture*, 24, 1995.
- 23- Smith, B. D., *The Emergence of Agriculture*, 24, 1995.
- 24- Partensky, F., J. Blanchot, and D. Vaultot, 1999, In *Marine cyanobacteria : Differential distribution and ecology of Prochlorococcus and Synechococcus in oceanic waters : a review*, pp. 457–475, Number 19. Bulletin de l'Institut Oc'éanographique.
- 25- Anikouchine, W. A., and R. W. Sternberg, *the world ocean*, Prentice-Hall, 1981.
- 26- Kuypers, M. M., A. O. Sliemers, G. Lavik, and M. Schmid, Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea, *Nature*, 422, 608–611, 2003.
- 27- Capone, D., and J. Montoya, Nitrogen fixation and denitrification, *Meth.*, 30, 501–515, 2001.
- 28- Brasseur, G. P., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall (Eds.), *Atmospheric chemistry and global change*, Oxford University Press, 1999.
- 29- Gruber, N., and J. L. Sarmiento, Global patterns of marine fixation and denitrification, *Global Biogeochem. Cycles*, 11 (02), 235–266, 1997.
- 30- Wurzler, S., A. I. Flossmann, H. R. Pruppacher, and S. E. Schwartz, The scavenging of nitrate by clouds and precipitation, *J. Atmos. Chem.*, 20, 259–280, 1995.
- 31- Logan, J. A., Nitrogen oxides in the troposphere : Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88 (C15), 10,785–10,807, 1983, December.
- 32- Yienger, J. J., and H. Levy, Empirical model of global soil-biogenic NO<sub>x</sub> emissions, *J. Geophys. Res.*, 100 (D6), 11,447–11,464, 1995

- 33- DeCaria, A. J., K. E. Pickering, G. L. Stenchikov, J. R. Scala, J. L. Stith, J. E. Dye, B. A. Ridley, and P. Laroche, A cloud-scale model study of lightning-generated Nox in an individual thunderstorm during STERAO-A, *J. Geophys. Res.*, 105 (D9), 11,601– 11,616, 2000.
- 34- Benkovitz, C. M., M. T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarras'on, J. Dignon, E. C. Voldner, P. A. Spiro, J. A. Logan, and T. E. Graedel, Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 101 (D22), 29,239–29,253, 1996.
- 35- Davidson, E., and W. Kinglerlee, A global inventory of nitric oxide emissions from soils, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 (1-2)(37-50), 1997.
- 36- Levy, H. I., W. J. Moxim, and P. S. Kasibhatla, A global three-dimensional time-dependent lightning source of tropospheric Nox, *J. Geophys. Res.*, 101 (D17), 22,911–22,922, 1996.
- 37- Dignon, J., NOx and SOx emissions from fossil fuels : a global distribution, *Atmos. Environ.*, (26A), 1157–1163, 1992.
- 38- Wennberg, P. O., T. F. Hanisco, L. Jaegl'e, D. J. Jacob, and E. J. Hintsa, Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O3 in the upper troposphere, *Science*, 279,49–53, 1998.
- 39- Thompson, A. M., 1995, *Photochemical Modeling of Chemical Cycles : Issues Related to the Interpretation of Ice Core Data*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp. 265–297. Springer-Verlag Berlin Heildeberg 1995.
- 40- Brunner, D., J. Staehelin, and D. Jeker, Large scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, *Science*, 282, 1305–1309, 1998.
- 41- Wolff, E. W., 1995, *Nitrate in polar ice*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp. 195–224. Springer-Verlag Berlin Heildeberg 1995.
- 42- Voigt, C., J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kroger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, C. David, and A. Dornbrack, Nitric acid trihydrate (NAT) in polar stratospheric clouds, *Science*, 290 (5497), 1756–1758, 2000.
- 43- Metzger, S., F. Dentener, M. Krol, A. Jeuken, and J. Lelieveld, Gas/aerosol partitioning - 2. global modeling results, *J. Geophys. Res.*, 107 (D16), 2002.
- 44- Legrand, M. R., and S. Kirchner, Origins and variations of nitrate in south polar precipitation, *J. Geophys. Res.*, 95 (D4), 3493–3507, 1990.
- 45- Prospero, J. M., R. J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, and A. C. Delany, The atmospheric aerosol system : An overview, *Reviews of geophysics and space physics*, 21 (7), 1607–1629, 1983.

- 46- Hara, K., K. Osada, M. Hayashi, K. Matsunaga, T. Shibata, Y. Iwasaka, and K. Furuya, Fractionation of inorganic nitrates in winter Arctic troposphere : Coarse aerosol particles containing inorganic nitrates, *J. Geophys. Res.*, 104 (D19), 23,671–23,679, 1999.
- 47- Dibb, J. E., R. W. Talbot, J. W. Munger, D. J. Jacob, and S.-M. Fan, Air-snow exchange of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>y</sub> at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 103 (D3), 3475–3486, 1998.
- 48- Beine, H. J., F. Domine, A. Ianniello, M. Nardino, I. Allegrini, K. Teinilä, and R. Hillamo, Fluxes of nitrates between snow surfaces and the atmosphere in the European High Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 335–346, 2003.
- 49- Silvente, E., and M. Legrand, 1995, *A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp. 225–240. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995.
- 50- Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand, A seasonally resolved alpine ice core record of nitrate : Comparison with anthropogenic inventories and estimation of preindustrial emissions of NO<sub>x</sub> in Europe, *J. Geophys. Res.*, 108 (D21), 4681, 2003.
- 51- Mayewski, P. A., W. B. Lyons, M. J. Spencer, M. S. Twickler, C. F. Buck, and S. Whitlow, An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate, *Nature*, 346, 554–556, 1990.
- 52- Wagenbach, D., M. Legrand, H. Fischer, F. Pichlmayer, and E. W. Wolff, Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites, *J. Geophys. Res.*, 103 (D3), 11007–11020, 1998.
- 53- McCracken, K., G. Dreschhoff, E. Zeller, D. Smart, and M. Shea, Solar cosmic ray events for the period 1561-1994 1. identification in polar ice, 1561-1950, *J. Geophys. Res.*, 106 (A10), 21585–21598, 2001.
- 54- Palmer, A. S., T. D. van Ommen, M. A. J. Curran, and V. Morgan, Ice-core evidence for a small solar-source of atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, 28 (10), 1953–1956, 2001.
- 55- Legrand, M. R., and R. J. Delmas, Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow, *Tellus B*, 38, 236–249, 1986.
- 56- Legrand, M. R., and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores : A review, *Rev. Geophys.*, 35, 219–243, 1997.
- 57- Epica, Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429, 623–628, 2004
- 58- Laj, P., J. Palais, and H. Sigurdsson, Changing sources of impurities to the Greenland ice-sheet over the last 250 years, *Atmos. Environ.*, 26A(14), 2627–2640, 1992.
- 59- Blunier, T., G. L. Floch, H.-W. Jacobi, and E. Quansah, Isotopic view on nitrate loss in Antarctic surface snow, *Geophys. Res. Lett.*, 32 (13), 2005.
- 60- Burkhart, J. F., M. Hutterli, R. C. Bales, and J. R. McConnell, Seasonal accumulation timing and preservation of nitrate in firn at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 109 (D19), 2004.

- 61-** Weller, R., F. Traufetter, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel, and H. Miller, Post depositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the European Project for Ice Coring in Antarctica deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *109* (D7), 2004.
- 62-** Röthlisberger, R., M. A. Hutterli, E. W. Wolff, R. Mulvaney, H. Fischer, M. Bigler, K. Goto-Azuma, M. E. Hansson, U. Ruth, M.-L. Siggaard-Andersen, and J. P. Steffensen, Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores : a detailed description of post-depositional processes, *Ann. Glaciol.*, *35*, 209–216, 2002.
- 63a-** Röthlisberger, R., M. Bigler, M. Hutterli, S. Sommer, B. Stauffer, H. Junghans, and D. Wagenbach, Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores, *Environ. Sci. Tech.*, *34* (2), 338–342, 2000.
- 63b-** Röthlisberger, R., M. A. Hutterli, S. Sommer, E. W. Wolff, and R. Mulvaney, Factors controlling nitrate in ice cores : Evidence from the Dome C deep ice core, *J. Geophys. Res.*, *105* (D16), 20565–20572, 2000.
- 64-** Wagnon, P., R. J. Delmas, and M. Legrand, Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *104* (D3), 1999.
- 65-** Mulvaney, R., D. Wagenbach, and E. W. Wolff, Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *103* (D9), 1998.
- 66-** Dibb, J. E., and S. I. Whitlow, Recent climate anomalies and their impact on snow chemistry at South Pole, 1987-1994, *Geophys. Res. Lett.*, *23* (10), 1115–1118, 1996.
- 67-** De Angelis, M., and M. Legrand, 1995, *Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, HNO<sub>3</sub> and organics acids in polar firn layers*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp. 361–381. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995.
- 68-** Ginot, P., C. Kull, M. Schwikowski, U. Schotterer, and H. W. Gäggeler, Effects of postdepositional processes on snow composition of a subtropical glacier (Cerro Tapado, Chilean)
- 69-** Hastings, M., D. M. Sigman, and E. J. Steig, Glacial/interglacial changes in the isotopes of nitrate from the Greenland Ice Sheet Project 2 (GISP2) ice core, *Global Biogeochem. Cycles*, *19* (4), 2005.
- 70-** Honrath, R. E., S. Guo, M. C. Peterson, M. P. Dziobak, J. E. Dibb, and M. A. Arsenault, Photochemical production of gas phase NO<sub>x</sub> from ice crystal NO<sub>3</sub>, *J. Geophys. Res.*, *105* (D19), 24183–24190, 2000.
- 71-** Honrath, R. E., M. C. Peterson, S. Guo, J. E. Dibb, P. B. Shepson, and B. Campbell, Evidence of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, *26* (6), 695–698, 1999.

- 72- Davis, D., J. B. Nowak, G. Chen, M. Buhr, R. Arimoto, A. Hogan, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, R. Shetter, B. Lefer, and P. McMurry, Unexpected high levels of NO observed at South Pole, *Geophys. Res. Lett.*, 28 (19), 3625–3628, 2001.
- 73- Simpson, W., M. King, H. Beine, R. Honrath, and X. Zhou, Radiation-transfer modeling of snow-pack photochemical processes during ALERT 2000, *Atmos. Environ.*, 36, 2663, 2002.
- 74- Bales, R. C., 1995, *Nitric acid in firn : discussion*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp.241–245. Spring-Verlag Berlin Heildeberg 1995.
- 75- Wolff, E. W., A. E. Jones, T. J. Martin, and T. C. Grenfell, Modelling photochemical NO<sub>x</sub> production and nitrate loss in the upper snowpack of Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 29 (20), 2002.
- 76- Abbatt, J. P. D., Interaction of HNO<sub>3</sub> with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (12), 1479–1482, 1997.
- 77- Diehl, K., S. K. Mitra, and H. R. Pruppacher, A laboratory study on the uptake of HNO<sub>3</sub> and HCl vapor gas by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C, *Atmos. Environ.*, 29 (9), 975–981, 1995.
- 78- Thibert, E., and F. Dominé, Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO<sub>3</sub> in ice, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4432–4439, 1998.
- 79- Dominé, F., and P. B. Shepson, Air-snow interactions and atmospheric chemistry, *Science*, 297, 1506–1510, 2002.
- 80- Wolff, E. W., 1996, *Location, movement and reactions of impurities in solid ice*, Volume I 43 of *NATO ASI Series*, pp. 541–560. Spring-Verlag Berlin Heildeberg 1996.
- 81- Kreutz, K. J., P. A. Mayewski, S. I. Whitlow, and M. S. Twickler, Limited migration of soluble ionic species in a Siple Dome, Antarctica, ice core, *Ann. Glaciol.*, 27, 371–377, 1998.
- 82- Clausen, H. B., 1995, *Nitrate in polar ice*, Volume I 30 of *NATO ASI Series*, pp. 247–248. Spring-Verlag Berlin Heildeberg 1995.
- 83- Errera « *The All Academic Press*, » tome 2, chap15,695-741. (1959)
- 84- J.M. Weeks. M.A.C. Meaburn. and S.Gordon . « Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in the far ultraviolet » *Radiation Research*, 19, 559-567. (1963)
- 85- N.Getoff. and Scheneck. *Photochem. Photobiol* 8,167 (1968).
- 86- W.A. Armstrong, B.A.Black and D.W.Grant, « The radiolysis of aqueous calcium benzoate and benzoic acid solutions » *J. Phys. Chem.* 64, 14145-1419 (1960)

- 87- E.M. Tace « Etude cinétique de la dégradation des chloroéthanes et de s-atrazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène ». *Thèse de doctorat d'université de Poitiers*, Ecole supérieure d'Ingénieur, N° d'ordre 24 ( XX)
- 88- P.R.Ryason « Hydrogen from the solar photolysis of water Energy » sources, **4**,1,1-22 (1978)
- 89- Von Sontag. and H.P.Schuchmann »The photochemicaldecomposition of hydrogen peroxyde in acqueous solution of allyl alcohol at 253 A° » *J.Am.chem.Soc* ; **81**, 4141-4144. (1992)
- 90- D.Meyerstein and A. Trenin « Absorbtion spectra of NO<sub>3</sub> in solution » *Trans.Faraday, soc*, **57**, 2104. (1961).
- 91- R.Frank et W.Klöpffer. *Chemosphere*, **17**, 985 ;(1988)
- 92- John Mack, James R. Bolton, «Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume **128**, Issues 1-3; 1-13 (1999)
- 93- M.Daniels, R.Meyer and E.V.Belardo «Photochemistry of the acqueous nitrate system, (1) exitation in the 300mn band » *J.Phy.Chem.*,**72**,2,382. (1968).
- 94- U.Shuali., M.Ottolenghi, J.Rabani and Z.Yelin « Photochemistry of acqueous nitrate solutions exited in the 195nm band » *J.phys.chem.*, **73**,3445. (1969).
- 95- N.S.Babyliss and R.B.Bucat. « the photolysis of acqueous nitrate solutions » *Aust.J.chem.*, **28**,1865-1878. (1975).
- 96- O. Amichai et A. Treinin *Chem. Phys. Lett.*, **3**,611. (1969)
- 97- I.A.J. Armstrong, P.M . Williams et J.D.H Strickland « Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and other applications » *Nature*, **211**, 481-484. (1966)
- 98- O.C. Zafiriou « Sources and reactions of OH and danghter radicals in sea wather » *J. Geophysical Res.*,**79**, n° 30, 4491-449. (1974)
- 99- W.R Haag and J. Hoignes « Kinetics and products of the reactions of ozone with various forms of chlorine and bromine in wather »*Chemosphere*,**14**,1559-1671.(1985)
- 100- R.G.Zepp, J.Hoignes and H.Bader « Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water » *Environ.Sci.Technol*, **21**,443-450. (1987)
- 101-F.Barat, L.Lilles, B.Hickel and J.Suton « Flash photolysis of the nitration in acqueous solution excitation at 200nm » *J.chem.soc.(A)*,1982-1986. (1970)
- 102-R.Zellner, M.Exner and H.Herman « Absolute OH quantum yields in laser photolysisof nitrate, nitrite and dissolved O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature rang 278-353°K » *Journal of Atmospheric Chemistry*,**10**,411-425. (1990)

- 103-**H.Strelow and I.Wagner. «Flashis in aqueous nitrite solutions » *J.Phys.Chem.*, **132**, S, 151-160. (1982)
- 104-**N.J.Bunce , S.R.Cater and J.M.Willson . *J.Chem.Soc.Perkin Trans //*. 2013 .(1985)
- 105-**R.Niessen., D.Lenoir .et P.Boule. *Chemosphere*,**17**,1977.(1988)
- 106-**J.Suzuki, H.Okazahi , Y.Nishi and S.Suzuki « Formation of mutagenes by photolysis of aromatic componds in acqueous nitrate solutions » *Bull.Environn.Contam.Toxical.*,**29**,511-516. (1982)
- 107-** Bileski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.J., Ross A.B., *J. Phys. Chem.*, **14**, 1041-1100, (1985).
- 108-** Dore M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. Lavoisier. *Tech. et Do* ; (1989).
- 109-** Masschelein W.J., Denis M. et Ledent R., *Water and Sewage Works*, **8**, 69-72 . (1977).
- 110-** Roques H. vol. **2**, Lavoisier. *Tech. et Doc.*, (1990).
- 111-** Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. phys. Chem.*, **17**, 2, 513-759, (1988).
- 112-** Pignatello J., *J. Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951, (1992).
- 113-** Gau S.H., Chang F.S., *Wat. Sci. Techn.*, **34**, 7-8, 455-462, (1996).
- 114-** Kuo W.S., *Chemosphere*, **39**, 11, 1853-1860, (1999).
- 115-** Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., *Wat. Res.*, **31**, 8, 1985-1995, (1997).
- 116-** Brillas E., Calpe J.C., Casado J., *Wat. Res.*, **34**, 8, 2253-2262, (1999).
- 117-** Oturan M.A., *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 475-482, (2000).
- 118-** Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P., *Wat. Res.*, **35**, 2, 387-396, (2001).
- 119-** Goi A., Trapido M., *Chemosphere*, **46**, 913-922, (2002).
- 120-** Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 38-44, (2003).
- 121-** Guivarch E., Oturan N, Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 165-168, (2003).
- 122-** Patnaik P. A., “comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances”, 2<sup>e</sup> Ed., New York : Wiley, 835-865 (1999).

- 123- Oturan M.A., Pinson J., *New J. Chem.*, **16**, 705-710, (1992).
- 124- Do J.S. and Chen C.P., *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 936-942, (1994).
- 125- Pratap K., Lemley A.T., *J. Agric Food Chem.*, **46**, 3285-3291, (1998).
- 126- Padjama M., Madison C., *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 221-226, (1999).
- 127- Neta P., Dorfman L.M., *Adv Chem. Ser.*, **81**, 222-230, (1968).
- 128- Vollhardt K.P.C., Schore N., "Traité de chimie organique", 2<sup>e</sup> Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, (1995).
- 129- Walling C., Johnson R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2, 363-367 (1975).
- 130- Oneil P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D., *J. Phys. Chem.*, **79**, 2273, (1975).
- 131- Raghavan N.V., Steenken S. *J. Phys Chem.*, **102**, 3495, (1980).
- 132- Anderson R.F., Patel K.B., Staratford M.R.L. *J. Chem. Soc.*, **83**, 3177(1987).
- 133- Tomat R., Vecchi A., *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 185, (1971).
- 134- Walling J. Kato S., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275-4281, (1971).
- 135- Oturan M.A., Pinson J., *New J. Chem.*, **16**, 705-710, (1992).
- 136- Fang X., Pam X., Rahmann A., et al., *Chem. Euro J.*, **1**, 7, 423-429(1995).
- 137- Gallard H., De Laat J., *Chemosphere*, **42**, 405-413(2001).
- 138- Von Sonntag C., Schuchmann H.P., *Angew. Chem; Int. Ed. Engl.*, **30**, 1229-1253, (1991).
- 139- Patai S., *Interscience*, **284**, 505-592, (1971).
- 140- Hoeben W.F.L.M., "Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water", Th , Chim., Eindhoven, (2000).
- 141- Do J.S. and Chen C.P., *J. Appl Electrochem.*, **24**, 936-942, (1994).
- 142- Rillase E., Mur E., Casado J., *Electrochem. Sci. Techn*, **143**, 3, 49-53, (1996).
- 143- Chou S., Huang Y.H., Lee S.N., et al., *Wat. Res.*, **33**, 3, 751-759, (1999).
- 144- Alvarez-Gallegos A., Plechter D., *Electrochem. Act.*, **44**, 2483-2492, (1999).
- 145- Boye B., Dieng M.M., Brillas E., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3030-3035, (2002).

- 146-** Rajeshwar K., Ibanez J.G., "Environmental Electrochemistry, Fundamentals and applications in pollution abatement", London: Academic press, (1997)
- 147-** H.I. Joschek et S.I. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, n° 14, 3272-3281 (1966).
- 148-** L.I. Grossweiner et W.A. Mulac; *Radition Res.*, **10**, 515 (1959) ;
- 149-** E.F. Zwicker et L.I. Grossweiner, *J. Chem. Phys.* **34**, 1417 (1961).
- 150-** (a) E.J. Land G. Porter et E. STarchan; *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1885 (1961)
- 151-** (b) E.J. Land et G. Porter. *Ibid.*, **59**, 2016 (1963).
- 152-** M. Ottolenghi; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3557 (1963).
- 153-** L.I. Grossweiner, G.W. Swenson et E.F. Zwicker; *Science*, **141**, 805, 1042-1180 (1963).
- 154-**(a) G . Dobson et L . I . Grossweiner; *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 708 (1965)
- 155-** (b) H.I. Joschek et L.I. Grossweiner; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3261 (1966).
- 156-** D. Guillaume; Thèse de Doctorat, Univ. de Rennes I, UER Ecole Nationale Supérieure de Chimie n° 418 (1989).
- 157-** S. Guittoneau, J. De Laat, M. Dore, J.P. Duguet et C. Bonnel; *Environ. Technol. Letters*, **9**, 1115-1128 (1988).
- 158-** H. Kawaguchi; *Chemosphere*, **24**, 12, 1707-1712 (1992).
- 159-** E. Lipcynsky-Kochany et J.R. Bolton; *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 2524 (1992).
- 160-** P. Boule, C.Guyon et J. Lemaire; *Toxicol. Environ. Chem.*, **7**, 97-110 (1984).
- 161-** C. Guyon, P. Boule et J. Lemaire; *Nouv. J. Chem.*, **11**, 685-692 (1984).
- 162-** P. Boule, C.Guyon et J. Lemaire; *Chemosphere*, **13 (5/6)**, 603-612 (1984).
- 163-** P. Boule, C.Guyon, A. Tissot et J. Lemaire; *A.C.S. Symposium Series 327, R.D.Zika et W.J. Cooper Eds., Chapter 2*, 10-26 (1987).
- 164-** H.M. Hwang, R.E. Hudson et R.F. Lee; *A.C.S. Symposium Series 327, R.D.Zika et W.J. Cooper Eds., Chapter 3*, 27-43 (1987).
- 165-** M. Czaplicka. «Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution». *Journal of Hazardous Materials*, Volume **134**, Issues 1-3 , 45-59, (30 June 2006)
- 166-** F. Machado and P.Boule. « Photonitration and photonitrosation of phenolic derivatives induced in aqueous solution by excitation of nitrite and nitrate ions », *Journal of Photochemistry and Photobiology* ,Volume **86**, 73-80, (1995)

- 167-** A. Alif et P. Boule, « Photochemistry and environment Part XIV. Phototransformation of nitrophenols induced by excitation of nitrite and nitrate ions. » *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **59**, 357-367 (1991).
- 168-** G. Perbert; Thèse de Doctorat, Univ. de Clermont II, n° 593 (1979).
- 169-** V. Keller-Spitzer, P. Bernhardt, C. Pham-Huu, F. Garin et M. J. Ledoux. « Photocatalyseur et procédé de purification d'effluents gazeux par photocatalyse d'oxydation » *Brevet France*, PCT n°FR02/03697 (28 Octobre 2002). PCT n° WO03/037509 A1 ( 8 Mai 2003)
- 170-** J.M. Hermann. « Principes généraux de la photocatalyse et ses développements » *Conférences et Tables rondes Village Photocatalyse – Pollutec* (2008)
- 171-** R. Asahi, *et coll.*, « Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides » *Science*, 293(5528): 269-71, (13 July 2001).
- 172-** SM Chiu, ZS Chen, KY Yang, YL Hsu, D Gan. « Photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> coatings prepared by sputtering deposition » *Journal of Materials Processing Tech.*, (2007)
- 173-** M.S. Simmons et R.G. Zeep; *Wat. Res*, **20**, 7, 899-904 (1986).
- 174-** T. Sehili, P. Boule et J. Lemaire ; *J.Photochem. Photobiol.*, **50**, 103 (1989)
- 175-** R. Terzian, N. Serpone, R.B. Draper, M.A. Fox et E. Pelizzetti. « Pulse radiolytic studies of the reaction of pentachlorophenols with OH radicals. Formation of pentahalophenoxy, dihydroxypentahalocyclohexa-dienyl and semiquinone radicals », *Langmuir* **7**, 3081–3089, (1991)
- 176-** M.A. Mallouki, T. Sehili et P. Boule; *Technol. Environ. Chem.*, **55**, (1996), 235-246
- 177-** N. N. Rao, A. K. Dubey, S. Mohanty, P. Khare, R. Jain, S. N. Kaul. « Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability ». *Journal of Hazardous Materials*, Volume **101**, Issue 3, 301-314, (1 August 2003)
- 178-** A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo, E. Savinov. « Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 155, Issues 1-3, 207-214, (20 February 2003)
- 179-** S. Lathasree, A. Nageswara Rao, B SivaSankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj « Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions » *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 223, Issues 1-2, 101-105 (1 December 2004)
- 180-** G. Sivalingam, M. H. Priya, Giridhar Madras. « Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO<sub>2</sub> ». *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume **51**, Issue 1, 67-7620, (July 2004)

- 181-** M.H. Priya, Giridhar Madras; « Kinetics of photocatalytic degradation of phenols with multiple substituent groups ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **179**, Issue 3, 256-262,(15 April 2006)
- 182-** Dongdong Zhang, Rongliang Qiu, Lin Song, Brewer Eric, Yueqi Mo, Xiongfei Huang. «Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation ». *Journal of Hazardous Materials*, Volume **163**, Issues 2-3, 843-847 (30 April 2009)
- 183-** S.Pehkonen, , Y.Erel, , et M. R. Hoffmann. « Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe(II) and Fe(III) in cloud and fogwater ». *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1731-1736. (1992)
- 184-** J.H. Martin. « Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: The Iron Hypothesis ». *Paleoceanography*, **5(1)**: 1-13, (1990)
- 185-** M. H.Conklin et M. R.Hoffmann, « Metal-Ion Sulfur(IV) Chemistry .3. Thermodynamics and Kinetics of Transient Iron(III) Sulfur(IV) Complexes ». *Environmental Science & Technology* **22**, 899-907 (1988).
- 186-** N.Kouachi et T. Sehili. « Comparative effects of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>-UV systems on the degradation of nitrophenols and intermediates in aqueous solution ». *Toxicological & Environmental Chemistry*, Volume 68, Issue 1et 2, 141 - 157 (1999)
- 187-** S. Halladja . A. Zertal et T. Sehili. « Dégénération du 2-MP photoinduite par FeIII en solution aqueuse». *J.S.A.C* , **12**, 1, 1-9 (2002)
- 188-** B. C. Faust, J. Hoigne. « Environ. Sci. Technol », **21**, 957 ..., (1987)
- 189-** Mariusz Kępczyński, Alicja Czosnyka, Maria Nowakowska. « Photooxidation of phenol in aqueous nanodispersion of humic acid » . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume **185**, Issues 2-3, 198-205 (25 January 2007)
- 190-** N. Matykiewiczová, R. Kurková, J. Klánová et P. Klán. «Photochemically induced nitration and hydroxylation of organic aromatic compounds in the presence of nitrate or nitrite in ice». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume **187**, Issue 1, 24-32, (2007)
- 191-** Schedel G, Lenoir D, and Boule P, «Phototransformation of monochlorophenols induced by excitation of nitrate ions», *Chemosphere* **22**, 1063-1069 (1991)
- 192-** M.A.Messikh .Thèse Magister (2001)
- 193-** E. J. Land et M. Ebert, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1181 (1967)
- 194-** N.Getoff et S.Solar, *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 443 (1986)
- 195-** B. Cercek et M. Ebert, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 210 (1968).
- 196-** M.I.O. Ishaq et P.G .N. Moseley, *Tetrahedron*, **33**, 3141 (1974)

- 197-** M. A.J.Harrison, S.Barra, D.Borghesi, D.Vione, C.Arsene et R.I.Olariu. «Nitrated phenols in the atmosphere: a review ». *Atmospheric Environment* ,Volume **39**, Issue 2 , 231-248, (2005)
- 198-** S.Kouras et A. Zertal, Thèse de Magister (200..)
- 199-** M. D'Ischia. «Nitrosation and nitration of bioactive molecules: toward the basis of disease and its prevention». *C. R. Chimie*, **8** (2005).
- 200-** D.Vione, V.Maurino, E.Pelizzetti and C.Minero. «Phenol photonitration and photonitrosation upon nitrite photolysis in basic solution», *Inter. J. Environ. And Anal. Chem.* Vol. **84** N° 6-7, 493-504, (2004)
- 201-** D.Vione, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti. «Phenol photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: Effects of oxygen and 2-propanol», *Chemosphere* , **45**, Issues 6-7, 893-902, (2001)
- 202-** D.Vione, V. Maurino, C. Minero, M. Vincenti et E. Pelizzetti . «Aromatic photonitration in homogeneous and heterogeneous aqueous systems», *Environ Sci Pollut Res Int.*; **10** (5), 321, (2003)
- 203-** D. Vione,V. Maurino, C. Minero and E.Pelizzetti. «Nitration and Photonitration of Naphthalene in Aqueous Systems». *Environ. Sci. Technol.*, **39** (4), 1101–1110, (2005)
- 204-** P. Patnaik, J. N. Khoury. «Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters». *Water Research*, **38**, Issue 1, 206-210, (2004)
- 205-** T. Beitz, W. Bechmann, R.Mitzner. «Investigation on the photoreactions of nitrate and nitrite ions with selected azaarenes in water». *Chemosphere*, **38**, Issue 2, 351-361 (1999)
- 206-** Y.Usui, S.Takebayashi and M.Takeuchi. «Photochemical Nitration of Benzoic Acid Derivatives by Irradiation to Nitrate Ions». *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **65**, No. 11 ,3183-3185 (1992)
- 207 -** A.Kotronarou, , G.Mills, , M.R. Hoffmann. *J.Phys.Chem.*, **95**, 3630-3638, (1991).
- 208 -** C.Pétrier, , M.F.Lamy, A.Francony, A.Benhacene, , B.David, V.Renaudin, N. Gondrexon. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10514-10520, (1994)
- 209 -** B.David, M.Lhote, V.Faure, P.Boule. *Water Research*, **32**, 8, 2451-2461,(1998)
- 210 -** K.S.Suslick. «Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects», *VCH Publishers, Suslick, K.S. (Eds.)*,129-133, (1988)
- 211 -** D.J.Flanningan, K.S.Suslick, *Nature* , 434, 52-55,( 2005)
- 212-**Y. Takizawa, M. Akama, N. Yoshihara, O. Nojima, K. Arai **and** S. Okouchi. « Hydroxylation of phenolic compounds under the condition of ultrasound in aqueous solution ». *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 3, Issue 3, S201-S204 (November 1996)

- 213-** R. G. Parag, S. Mujumdar, J. Thampi, A. M. Wilhelm, A. B. Pandit « Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors » *Separation and Purification Technology*, Volume **34**, Issues 1-3, 25-34 (January 2004)
- 214-** Naresh N. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit. « Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol » *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume **13**, Issue 2, 165-174, (February 2006)
- 215-** B. Y. Wang « Environmental Biodegradation Research Focus . *Nova Publishers*, (2008)
- 216-** André Romain Prévot « Bactériologie: notions élémentaires » , *Presses universitaires de France*, (1977)
- 217-** Mathieu Allaire : Thèse « Diversité fonctionnelle des *Pseudomonas* producteurs d'antibiotiques dans les rhizosphères de conifères en pépinières et en milieu naturel » ; *Bibliothèque Université Laval*, (mai 2005)
- 218-** André Romain Prévot « Bactériologie: notions élémentaires » *Presses universitaires de France*, (1977)
- 219-** Joseph-Pierre Gui Rand « Microbiologie Alimentaire » *Dunod - Ria* (Août 2003)
- 220 -**R. Marchall. « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. **54**, 649-659, (1999)
- 221-** L. N. Britton. « Microbial degradation of aliphatic hydrocarbons ». *In Microbial Degradation of Organic Compounds ed. Gibson, D.T.* **13**, 89-129. (1984)
- 222-** J. G. Leahy and R. R. Colwell . « Microbial degradation of hydrocarbons in the environment ». *Microbiol Mol Biol Rev.*; **54**(3): 305-315, (1990)
- 223-** R. J. Watkinson et P. Morgan. « Physiology of aliphatic hydrocarbon-degrading microorganisms ». *Biodegradation.* 1, 79-92. (1990)
- 224-** G. J. E.Thijsse and A. C.Van der Linden. « Iso-alkanes oxidation by a *Pseudomonas* ». *Ant van Leeuw* **27**, 171-179. (1961)
- 225-** M. P.Pirnack. Micorbial oxidation of methyl branched alkanes. *Crit Rev Biotechnol* **5**, 413-422, (1977)
- 226-** E. J. Mc Kenna. « Microbial oxidation of methyl branched alkanes ». *In Degradation of synthetic organic molecule in the biosphere.* San Francisco, Academy of science, Washington,D.C. (1972)
- 227-** T. L. Schaeffer, S. G.Cantwell, J. L.Brown, D. S.Watt and R.R.Fall, « Microbial growth on hydrocarbons: terminal branching inhibits biodegradation ». *Appl Environ Microbiol.***38**, 742-746. (1979).

- 228-** H. M. Alvarez. « Relationship between beta-oxidation pathway and the hydrocarbon degradation profile in actinomycete bacteria ». *International Biodeterioration and Biodegradation*; **52**, 35-42. (2003)
- 229-** K.Nakamiya, , A.Sato, , Y.Takahara, and T.Iida. « Microbial oxidation of isoterpenoid alkanes, phytane, norpristane and farnesane ». *Agric Biol Chem.* **49**, 1993-2002, (1985)
- 230-** E. J. Mc Kenna and R. E.Kallio. « Microbial metabolism of the isoprenoid alkane Pristine ». *Proc Natl Acad Sci U S A*, **68**, 1552-1554, (1971)
- 231-** M. P.Pirnik, R. M.Atlas and R.Bartha. « Hydrocarbon metabolism by *Brevibacterium erythrogenes*: normal and branched alkanes ». *J Bacteriol*, **119**, 868-878, (1974).
- 232-** J. F.Rontani, , J. C.Bertrand, , F.Blanc and G.Giushi. « Gas Chromatography and gas chromatography/mass spectrometry applied to the determination of a new pathway of pristane degradation by a marine mixed bacterial population ». *Mar Chem*, **18**, 9-16, (1986).
- 233-** W.Seubert, et E.Fass, « Studies on the Bacterial Degradation of Isoprenoids. Iv. The Purification and Properties of Beta-Isohexenylglutaconyl-Coa-Hydratase and Beta-Hydroxy-Beta-Isohexenylglutaryl-Coa-Lyase ». *Biochem Z*, **341**, 23-34. (1964).
- 234-** K.Forster-Fromme, A.Chattopadhyay et D.Jendrossek. « Biochemical characterization of AtuD from *Pseudomonas aeruginosa*, the first member of a new subgroup of acyl-CoA dehydrogenases with specificity for citronellyl-CoA ». *Microbiology*, **154**, 789-796. (2008)
- 235-** R. R.Fall, J. L.Brown et T. L.Schaeffer. « Enzyme recruitment allows the biodegradation of recalcitrant branched hydrocarbons by *Pseudomonas citronellolis* ». *Appl.Environ Microbio*, **38**, 715-722. (1979).
- 236-** T. L.Schaeffer, S. G.Cantwell, J. L.Brown, D. S.Watt et R. R. Fall. « Microbial growth on hydrocarbons: terminal branching inhibits biodegradation ». *Appl Environ Microbiol*, **38**, 742-746. (1979).
- 237-** F.Solano-Serena, R.Marchal, J.M.Lebeault, et J.P.Vandecasteele. « Selection of microbial populations degrading recalcitrant hydrocarbons of gasoline by monitoring of culture-headspace composition ». *Lett Appl Microbiol*, **30**, 19-22. (2000b)
- 238-** F.Solano-Serena, R.Marchal, M.Ropars, J.M.Lebeault, et J.P.Vandecasteele. « Biodegradation of gasoline: kinetics, mass balance and fate of individual Hydrocarbons ». *J Appl Microbiol*, **86**, 1008-1016. (1999).
- 239-** S.Nalli, D.GCooper et J.ANicell. « Interaction of metabolites with *R. rhodochrous* during the biodegradation of di-ester plasticizers ». *Chemosphere*. (2006).
- 240-** T.Nishioka, M.Iwata, T.Imaoka, M.Mutoh, Y.Egashira, T.Nishiyama, T.Shin, et T.Fujii. « A mono-2-ethylhexyl phthalate hydrolase from a *Gordonia* sp. that is able to dissimilate di-2-ethylhexyl phthalate ». *Appl Environ Microbiol*, **72**, 2394-2399. (2006).

- 241-** K.Nakamiya, S.Hashimoto, H.Ito, J.S.Edmonds, A.Yasuhara, et M.Morita. « Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated Bacteria ». *J Biosci Bioeng*, **99**, 115-119. (2005).
- 242-** S.Nalli, D.G.Cooper et J.A.Nicell. « Biodegradation of plasticizer by *Rhodococcus rhodochrous* ». *Biodegradation*, **13**, 343-352. (2002).
- 243-** Kloos, K., Munch, J. C. et Schloter, M. « A new method for the detection of alkanemooxygenase homologous genes (alkB) in soils based on PCR-hybridization ». *J Microbiol Methods*, **66**, 486-496. (2006).
- 244-** S.Penet, C.Vendeuvre, F.Bertoncini, R.Marchal et F.Monot. « Characterisation of biodegradation capacities of environmental microflorae for diesel oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography ». *Biodegradation*, 1-9. (2006).
- 245-** M.Ayala et E.Torres. « Enzymatic activation of alkanes: constraints and prospective ». *Applied Catalysis A: General* **272**, 1-1(2004).
- 246-** R.J.Deeth et H.Dalton. « Methane activation by methane monooxygenase: free radicals, Fe-C bonding, substrate dependent pathways and the role of the regulatory protein ». *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **3**, 302-306. (1998).
- 247-** J.Shanklin, C.Achim, H.Schmidt, B.G.Fox et E.Munck. « Mossbauer studies of alkane omega-hydroxylase: evidence for a diiron cluster in an integral-membrane enzyme ». *Proc Natl Acad Sci U S A*, **94**, 2981-2986. (1997).
- 248-** E. G.Funhoff, U.Bauer, I.Garcia-Rubio, B.Witholt et J. B. van Beilen « CYP153A6, a soluble P450 oxygenase catalyzing terminal-alkane hydroxylation ». *J Bacteriol*, **188**, 5220-5227. (2006).
- 249-** L.Feng, W.Wang, J.Cheng et autres auteurs. « Genome and proteome of longchain alkane degrading *Geobacillus thermodenitrificans* NG80-2 isolated from a deepsubsurface oil reservoir ». *Proc Natl Acad Sci U S A*, **104**, 5602-5607. (2007)
- 250-** M.Hofrichter, F.Bublitz et W.Fritsche «Cometabolic degradation of *o*-cresol and 2,6-dimethylphenol by *Penicillium frecentans* Bi 7/2». *Jour.Basic.Microbial* **35,5**, 303-313, (1995)
- 251-** Cornelus F.C. Bonting , S. Schneider, G.Shmidtberg et G.Fuchs. «Anaerobic degradation of *m*-cresol via metyhl oxidation to 3-hydroxybenzoate by a denitrifing bacterium». *Arch microbiol*, **164**, 63-69 (1995)
- 252-** A.Mutzel, U.M.Reinscheid, G.Antranikian et R.Müller. « Isolation and characterization of a thermophilic bacillus strain,that degrades phenol and cresols as sole carbon source at 70°C», *Appl Microbial Biotechnol* ,**46**, 593-596, (1996)

- 253-** P.Y Aneez Ahamad et A.A.M. kunchi. «Degradation of high concentrations of cresols by *Pseudomonas* sp. CP<sub>4</sub> » *Word Journal of Microbiology and Biotechnology* ,**15**, 218-283, (1999)
- 254-** J.A.Muller, A.S.Galushko, A.Kappler et B.Schink. « Anaerobic degradation of *m*-cresol by *Desulfobacterium cetonicum* is initiated by formation of 3-hydroxybenzylsuccinate » *Arch Microbiol*, **172**, 287-294, (1999)
- 255-** Z. Alexieva, M. Gerginova, P. Zlateva, J. Manasiev, D. Ivanova et N. Dimova. « Monitoring of aromatic pollutants biodegradation ». *Biochemical Engineering Journal*, Volume **40**, Issue 2, 233-240, (June 2008)
- 256-** Y.Jiang, N.Ren, X.Cai, D.Wu, L.Qiao et S.Lin. « Biodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by the Mutant Strain CTM 2 ». *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume **16**, Issue 5, 796-800, (Octobre 2008)
- 257-** M. Bajaj, C. Gallert, J. Winter. «Anaerobic biodegradation of high strength 2-chlorophenol-containing synthetic wastewater in a fixed bed reactor», *Chemosphere*, Volume **73**, Issue 5, 705-710 (Octobre 2008)
- 258-** M. Bajaj, C. Gallert, J. Winter. «Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor», *Bioresource Technology*, Volume **99**, Issue 17, 8376-8381 (Novembre 2008)
- 259-** R. J. Varma et B. G. Gaikwad. « Rapid and high biodegradation of phenols catalyzed by *Candida tropicalis* NCIM 3556 cells », *Enzyme and Microbial Technology*, Volume **43**, Issue 6, 431-435, (Novembre 2008)
- 260-** P. Saravanan, K. Pakshirajan et Prabirkumar Saha. « Biodegradation of phenol and *m*-cresol in a batch and fed batch operated internal loop airlift bioreactor by indigenous mixed microbial culture predominantly *Pseudomonas* sp ». *Bioresource Technology*, Volume **99**, Issue 18, 8553-8558 (Decembre 2008)
- 261-** V. L. dos Santos, A. de Souza Monteiro, D. T. Braga et M. M. Santoro. « Phenoldegradation by *Aureobasidium pullulans* FE13 isolated from industrial effluents ». *Journal of Hazardous Materials*, Volume **161**, Issues 2-3, 1413-1420, (Janvier 2009)
- 262-** E. Sahinkaya et F. B Dilek. «The growth behavior of *Chlorella vulgaris* in the presence of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol ». *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume **72**, Issue 3, 781-786 (Mars 2009)
- 263-** J. Zhang, Z. Sun, Y. Li, X. Peng, W. Li, Y. Yan. « Biodegradation of *p*-nitrophenol by *Rhodococcus* sp. CN6 with high cell surface hydrophobicity ». *Journal of Hazardous Materials*, Volume **163**, Issues 2-3, 723-728 (Avril 2009)
- 264-** H.Luo, G.Liu, R.Zhang et S.Jin. « Phenol degradation in microbial fuel cells ». *Chemical Engineering Journal*, Volume **147**, Issues 2-3, 259-264, (Avril 2009)
- 265-** W . Baker and N . C Brown. *J. Chem. Soc.*, 2303 (1948).
- 265-** W.Baker et N.C Brown, *J. Chem. Soc.*, 2303 (1948)

- 266-** Beilstein Handbuch. *Org. Chem.* Berlin, **8**, 235 (1925)
- 267-** Beilstein Handbuch. *Org. Chem.* Berlin, **6**, I, ( Willstätter and Müller, Ber., **44**, 2184 (1911)
- 268-** D. Vione, V.Maurino, C.Minero, M.Vicenti and E.Pelizzetti, «Formation of nitrophenols upon UV irradiation of phenol and nitrate in aqueous solution and in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions». *Chemosphere*. **44**, 237-248, (2001)
- 269-** N.J.Lemercier, S.Padmaja, R.Cueto, G.L.Squadrito, R.M.Uppu, and W.A.Pryor , «Carbon dioxide modulation of hydroxylation and nitration of phenol by peroxyxynitrite». *Arch. Biochem. Biophys.* **345**:160-170, (1997)
- 270-** O. C. Zafiriou and M.B.True, «Nitrite photolysis in seawater by Sunlight». *Mar. Chem.*, **8**, 9 (1979)
- 271-** M. Fischer, P. Warneck. «Photodecomposition of nitrite and undissociated nitrous acid in aqueous solution». *J. Phys. Chem.* **100**:18749-18756, (1996)
- 272-** J. Dzenzel, J. Theurich, D.W. Bahnemann. «Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis», *Environ. Sci. Technol.* **33**: 294-300, (1999).
- 273-** D.Vione, V.Maurino, C.Minero and E.Pelizzetti, «Phenol photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: Effects of oxygen and 2-propanol». *Chemosphere* **45**:893-902 (2001)
- 274** -Y. Dubowski, A.J.Colussi, C.S.Boxe and M.R.Hoffmann, «Monotonic Increase of Nitrite Yields in the Photolysis of Nitrate in Ice and Water between 238 and 294 K». *Journal of Physical Chemistry A*, **106**: 6967 (2002)
- 275** - C.S. Boxe, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, J. G. Murphy, P. Wooldridge, T. Betram, and R. C. Cohen, «Photochemical Production and Release of Gaseous NO<sub>2</sub> from Nitrate-doped Water Ice». *Journal of Physical Chemistry A*, **109**: 8520, (2005)
- 276-** L. Chu and C.Anastasio, «Quantum Yields for OH Formation from the Photolysis of Nitrite on Ice: Comparison to Nitrate and Hydrogen Peroxide». *J. Phys. Chem. A* **107**: 9594, (2003)
- 277-** L. Chu and C.Anastasio, «Formation of hydroxyl radical from the. photolysis of frozen hydrogen peroxide». *J.Phys.Chem.A* **109**: 6264, (2005)
- 278** - C.Jinot, K.P.Madden et R.H.Schuler, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4979, (1986)

**279** - D. Vione, V. Maurino, E. Pelizzetti and C. Minero. «Phenol photonitration and photonitrosation upon nitrite photolysis in basic solution», *Inter. J. Environ. And Anal. Chem.* Vol. **84** N° 6-7, 493-504, (2004)

**280** - D. Guillaume, J. Morvan and G. Martin, «Influence of light on phenol compound reactivity in the presence of nitrates in aqueous solution», *Environmental Technology Letters*, **10**, 491–500, (1989)

**281**- M.Grätzel, A.Henglein, J.Lilie et G.Beck, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.*, **73**, 646,(1969)



# **Annexes**

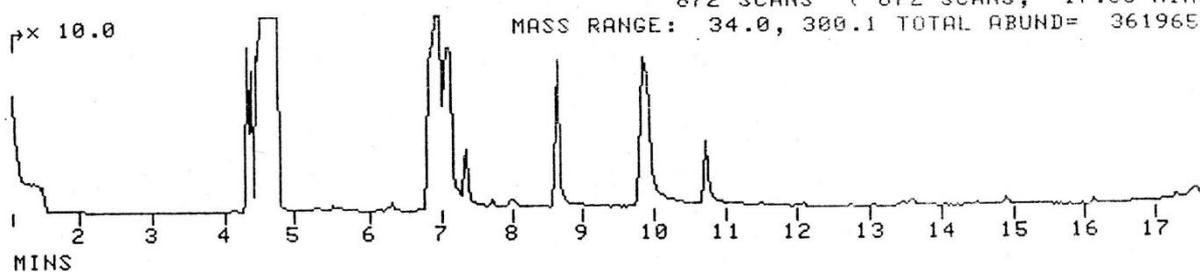
2CLPHENOL

ERN 5003, CRN 21

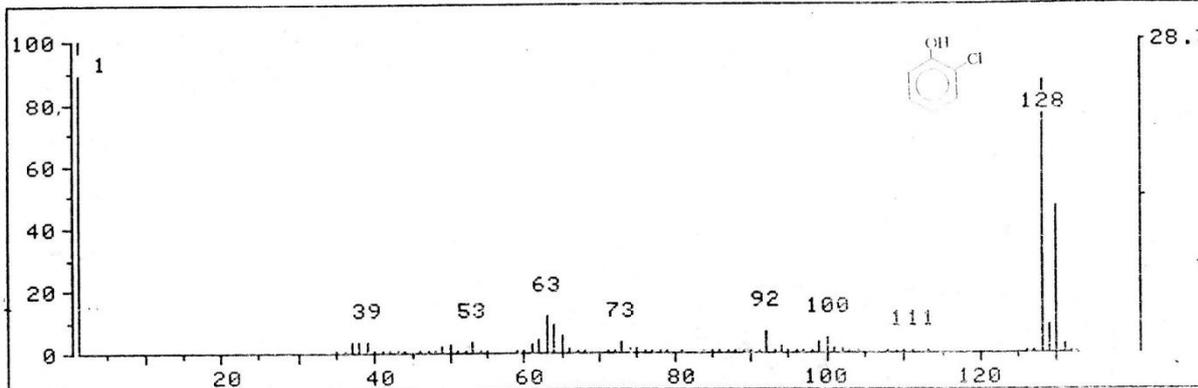
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MIN)

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 361965

p x 10.0



# 184 RET. TIME: 4.57 TOT ABUND= 133580. BASE PK/ABUND: .8/ 38400.



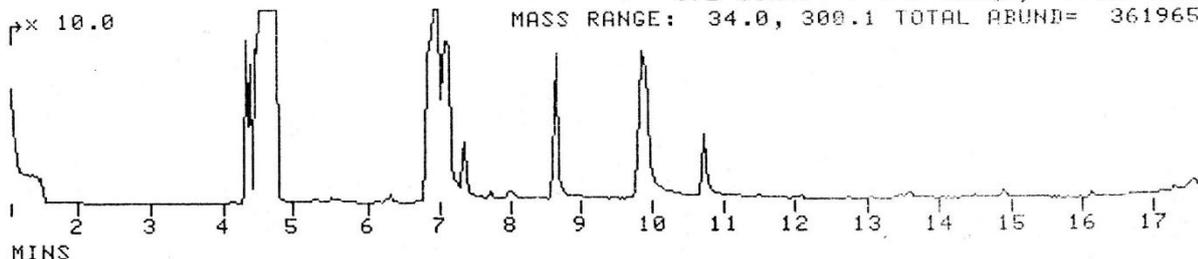
2CLPHENOL

ERN 5003, CRN 21

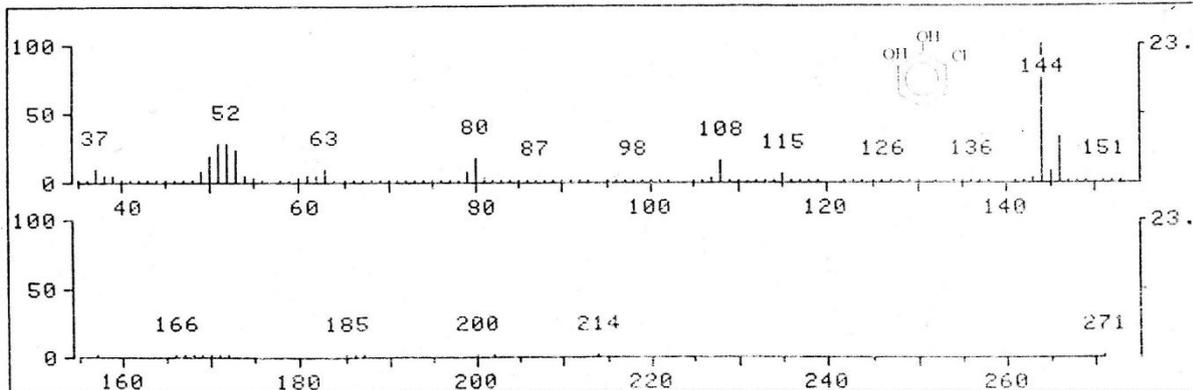
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MIN)

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 361965

p x 10.0



# 305 RET. TIME: 6.92 TOT ABUND= 23423. BASE PK/ABUND: 144.0/ 5502.



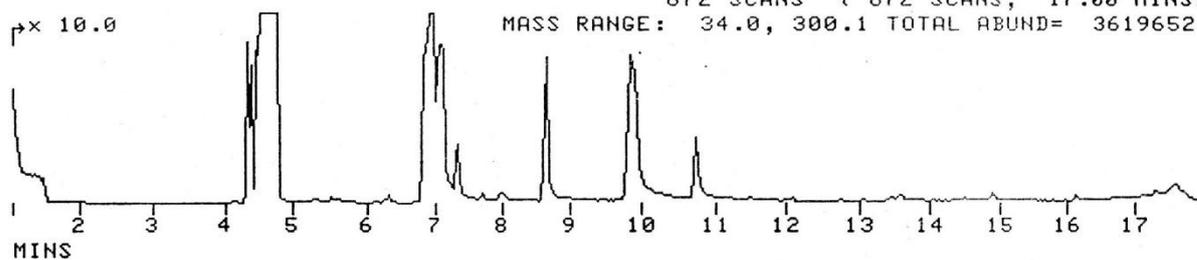
2CLPHENOL

FRN 5003, CRN 210

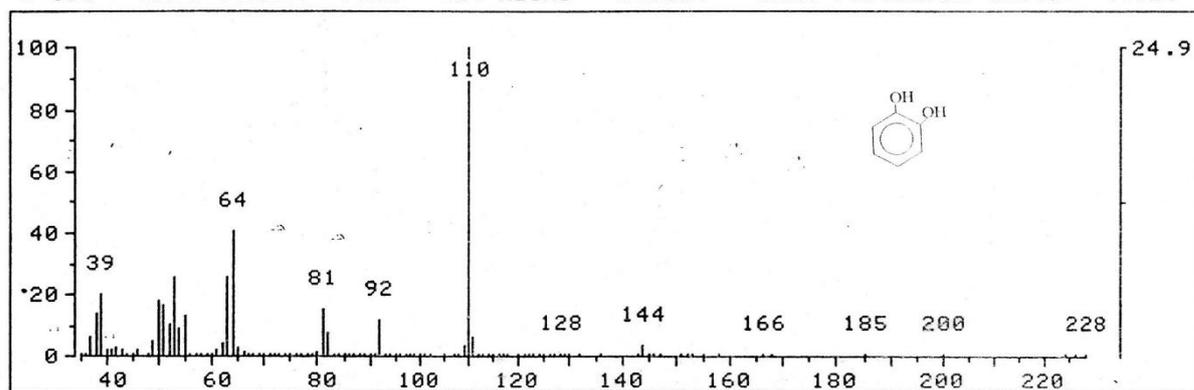
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MINS)

x 10.0

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 3619652.



# 313 RET. TIME: 7.08 TOT ABUND= 18013. BASE PK/ABUND: 110.1/ 4490.



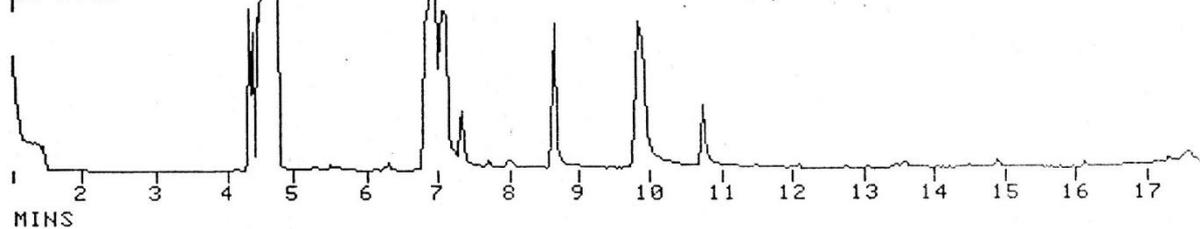
2CLPHENOL

FRN 5003, CRN 211

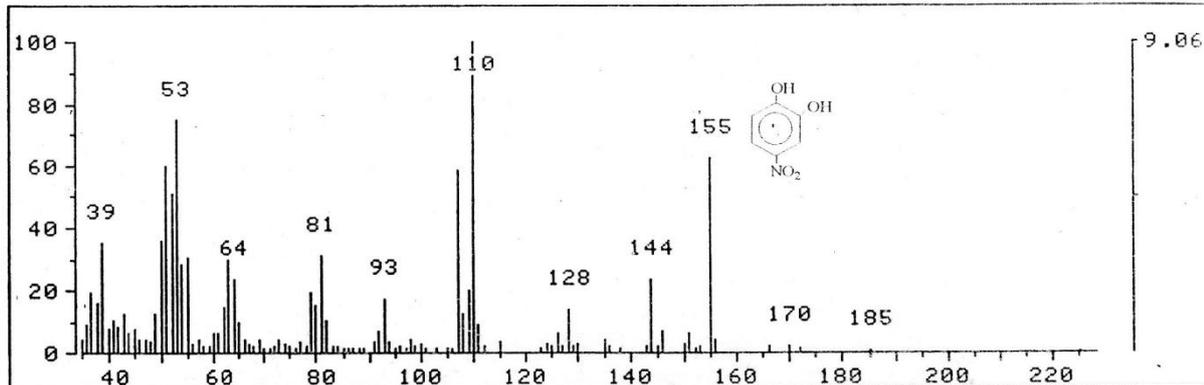
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MINS

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 3619652

x 10.0



# 361 RET. TIME: 8.00 TOT ABUND= 1413. BASE PK/ABUND: 110.1/ 128.



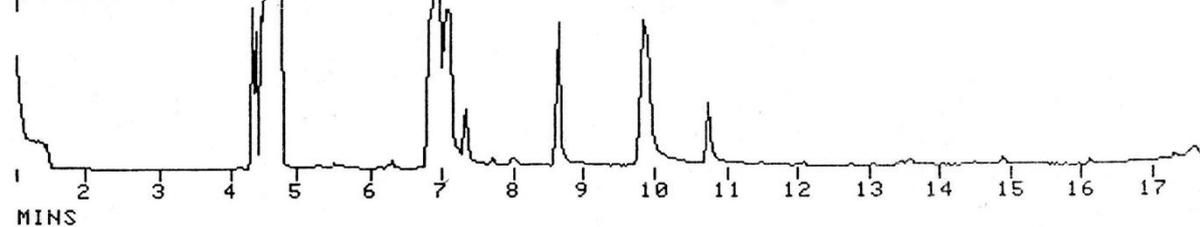
2CLPHENOL

FRN 5003, CRN 211

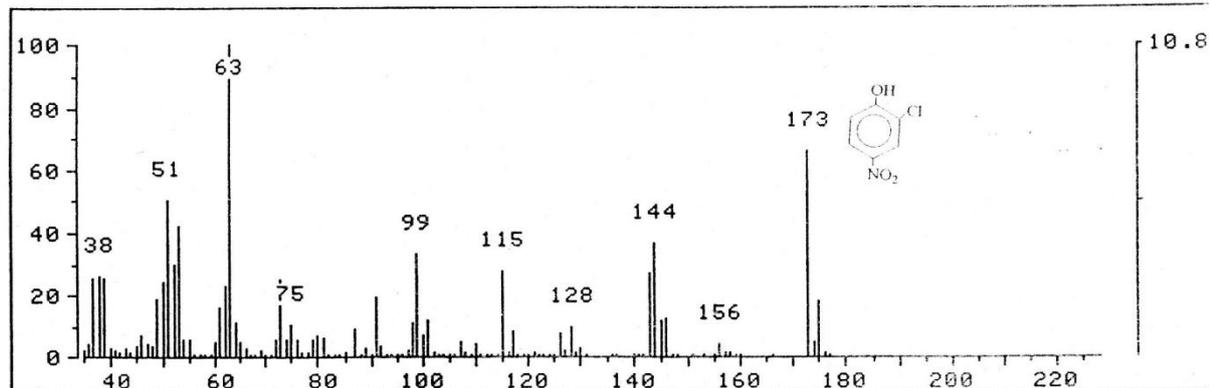
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MINS

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 3619652

x 10.0



# 393 RET. TIME: 8.62 TOT ABUND= 10653. BASE PK/ABUND: 63.1/ 1150.

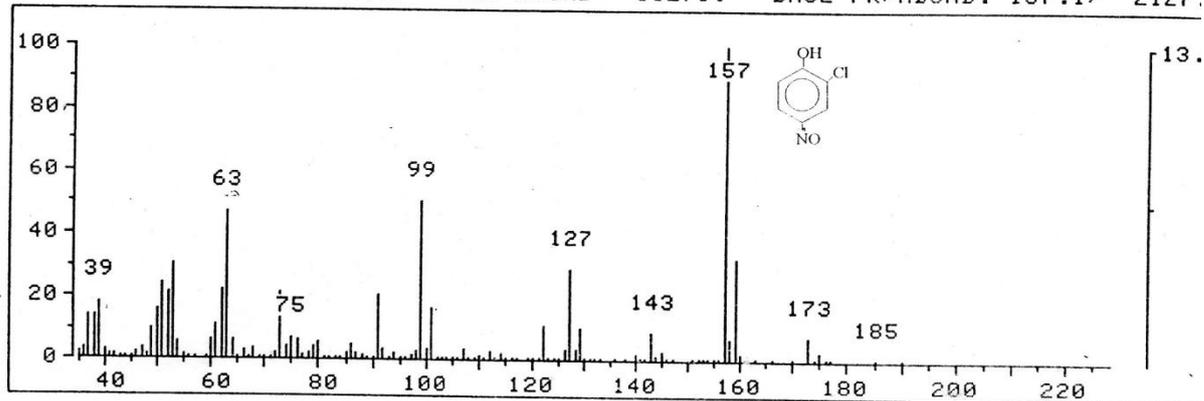


2CLPHENOL

x 10.0

FRN 5003, CRN 2  
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MIN  
MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 361961

# 457 RET. TIME: 9.87 TOT ABUND= 15270. BASE PK/ABUND: 157.1/ 2127.

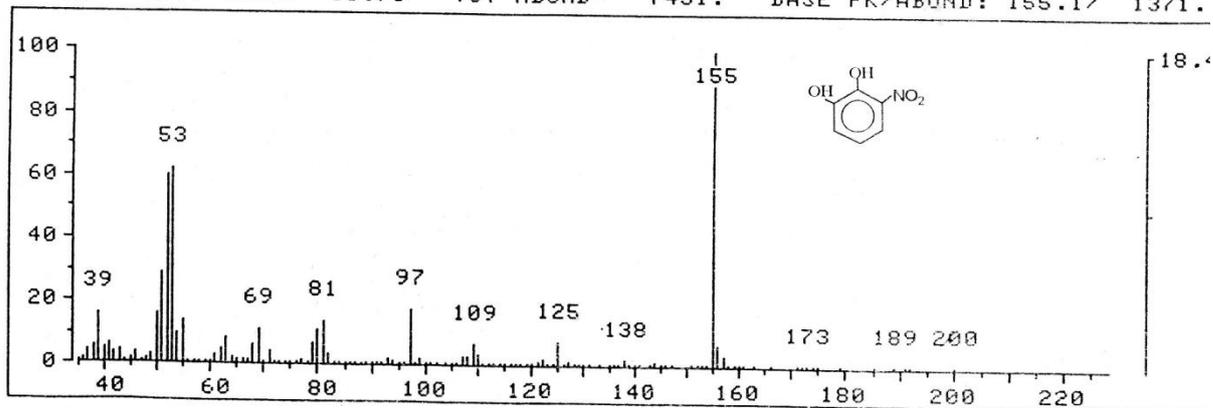


2CLPHENOL

x 10.0

FRN 5003, CRN 2  
872 SCANS ( 872 SCANS, 17.00 MIN  
MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 361965

# 501 RET. TIME: 10.73 TOT ABUND= 7451. BASE PK/ABUND: 155.1/ 1371.



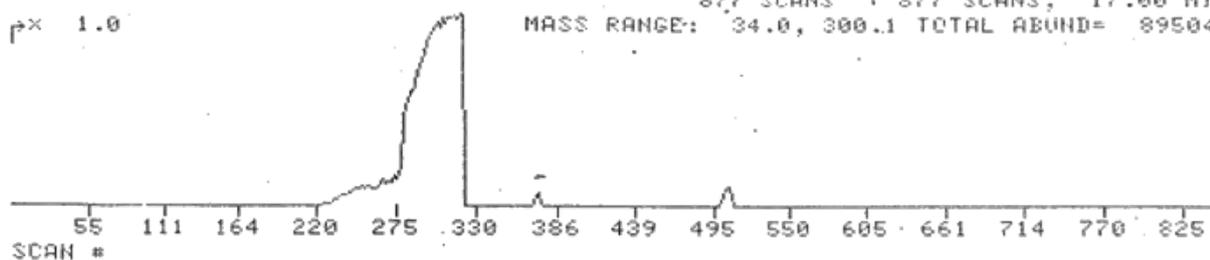
2 NITROPHENOL

FRN 5001, CRN

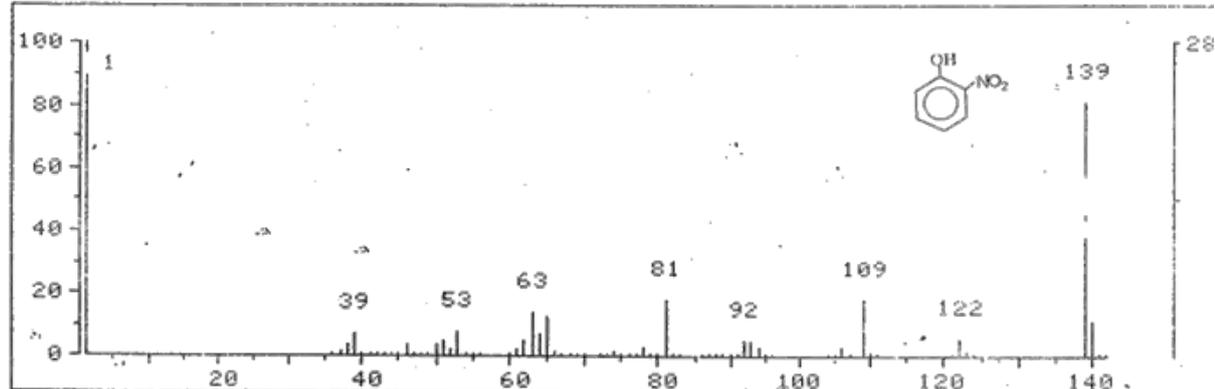
877 SCANS ( 877 SCANS, 17.00 M)

px 1.0

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 89504



# 298 RET. TIME: 6.58 TOT ABUND= 134305. BASE PK/ABUND: .8/ 38400



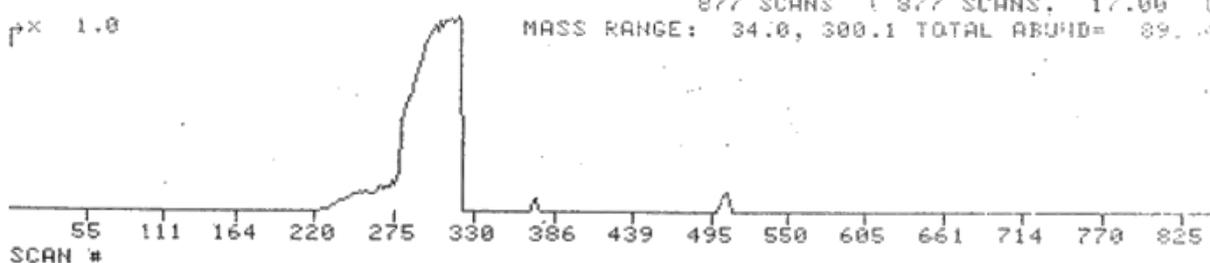
2 NITROPHENOL

FRN 5001, CRN

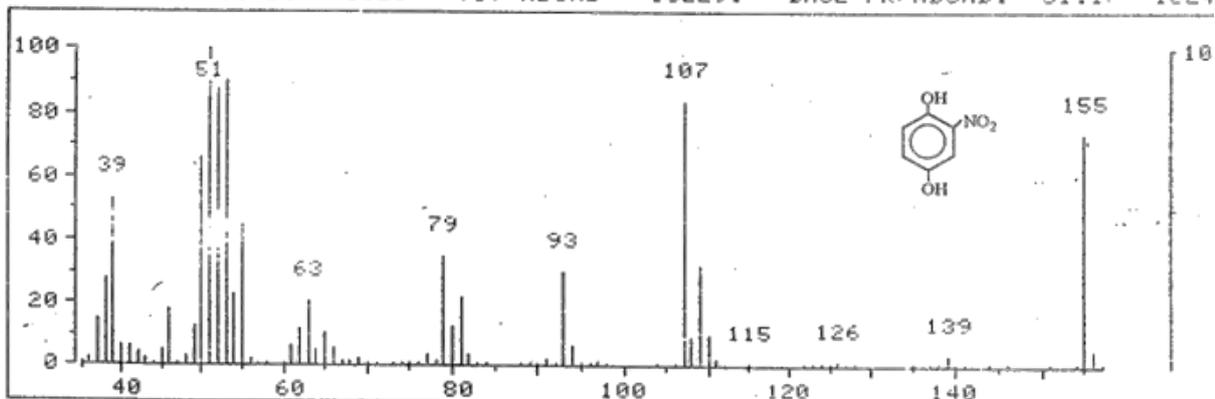
877 SCANS ( 877 SCANS, 17.00 M)

px 1.0

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 89.4



# 371 RET. TIME: 8.25 TOT ABUND= 10229. BASE PK/ABUND: 51.1/ 1024



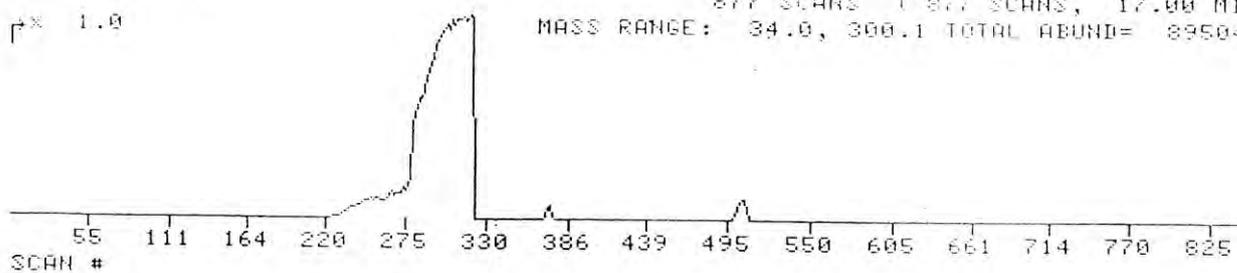
2-NITROPHENOL

LRI: 5001, CRN:

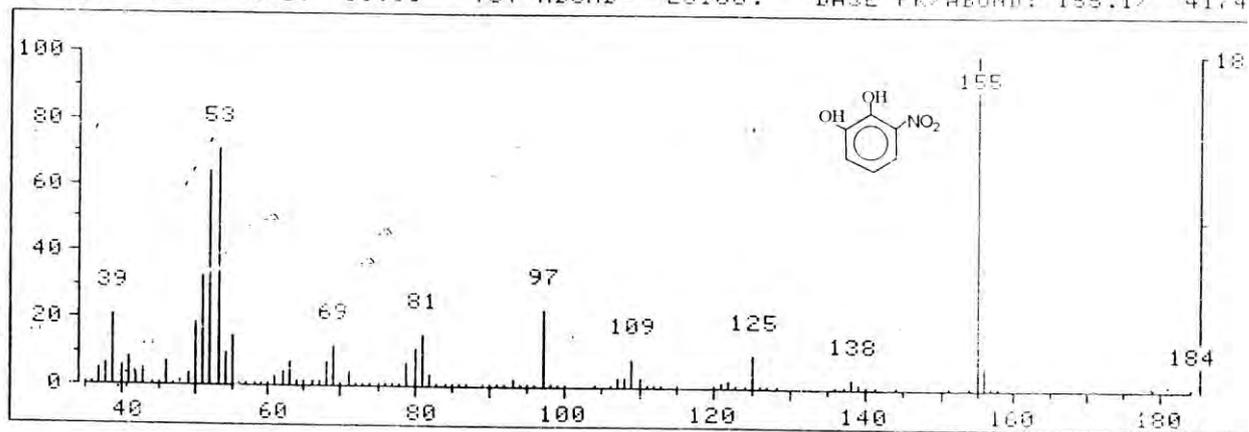
877 SCANS ( 877 SCANS, 17.00 MI

MASS RANGE: 34.0, 300.1 TOTAL ABUND= 89504

\* 1.0



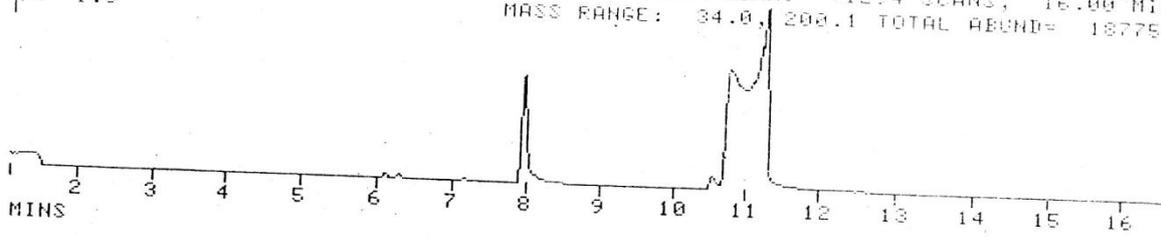
# 594 RET. TIME: 10.80 TOT ABUND= 23108. BASE PK/ABUND: 155.1/ 4174



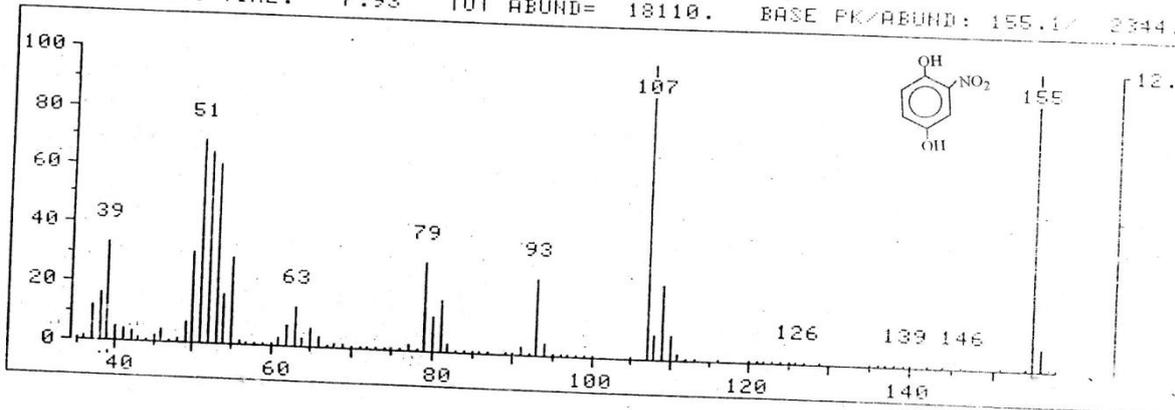
NITROHYDROQUINONE

µx 1.0

1294 SCANS (1294 SCANS, 16.00 MIN)  
 MASS RANGE: 34.0, 200.1 TOTAL ABUND= 18775



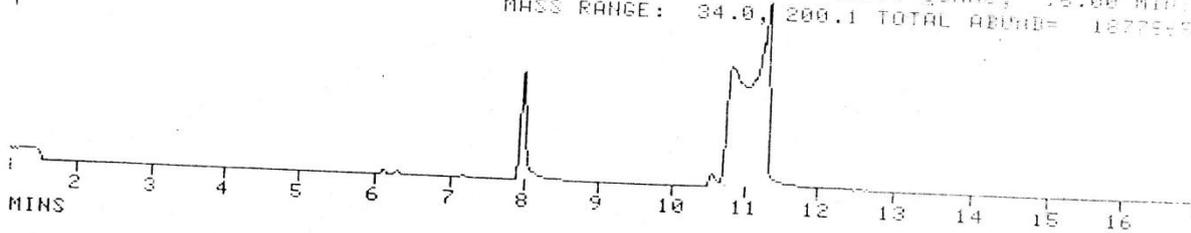
# 562 RET. TIME: 7.93 TOT ABUND= 18110. BASE PK/ABUND: 155.1/ 3344.



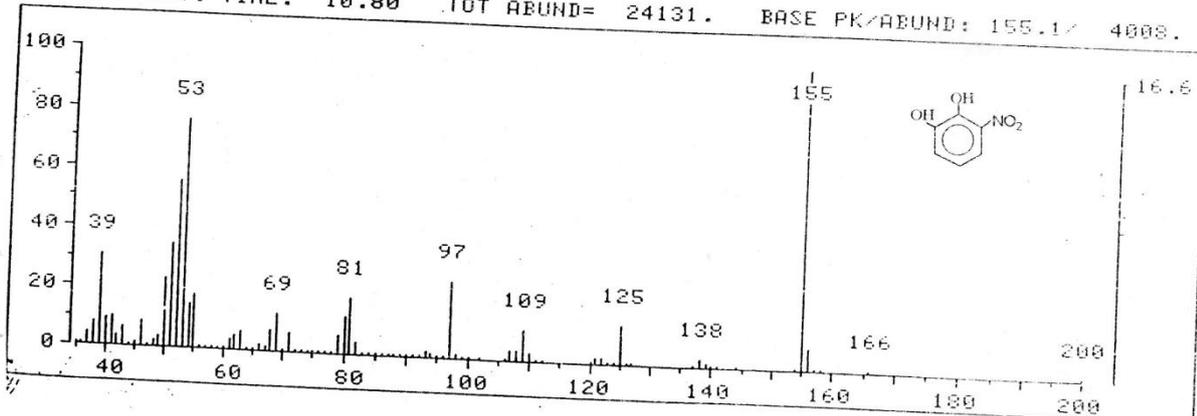
NITROHYDROQUINONE

µx 1.0

1294 SCANS (1294 SCANS, 16.00 MIN)  
 MASS RANGE: 34.0, 200.1 TOTAL ABUND= 18775



# 793 RET. TIME: 10.80 TOT ABUND= 24131. BASE PK/ABUND: 155.1/ 4008.



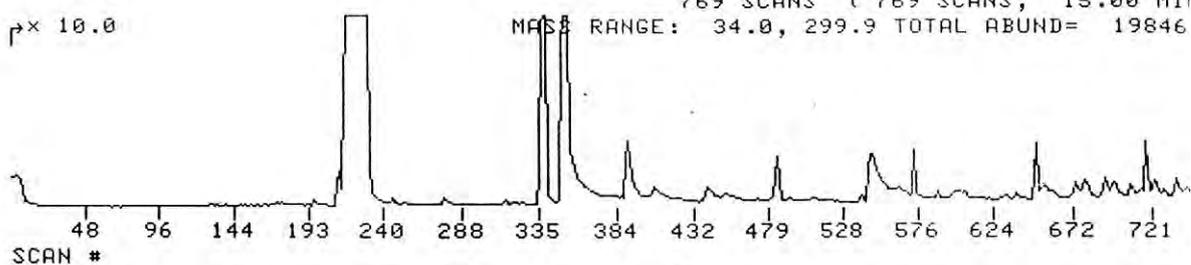
O.CRESOL

FRN 5004, CRN 2

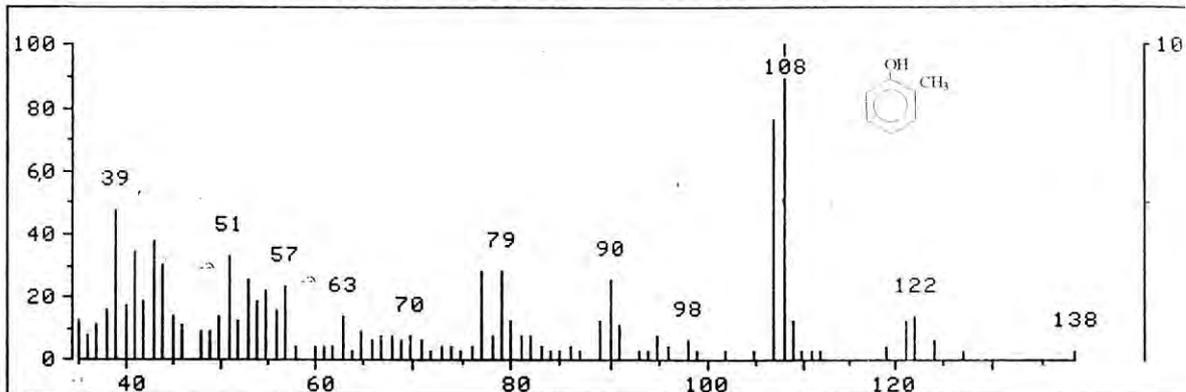
769 SCANS ( 769 SCANS, 15.00 MIN

x 10.0

MASS RANGE: 34.0, 299.9 TOTAL ABUND= 19846



# 252 RET. TIME: 5.88 TOT ABUND= 626. BASE PK/ABUND: 108.1/ 63



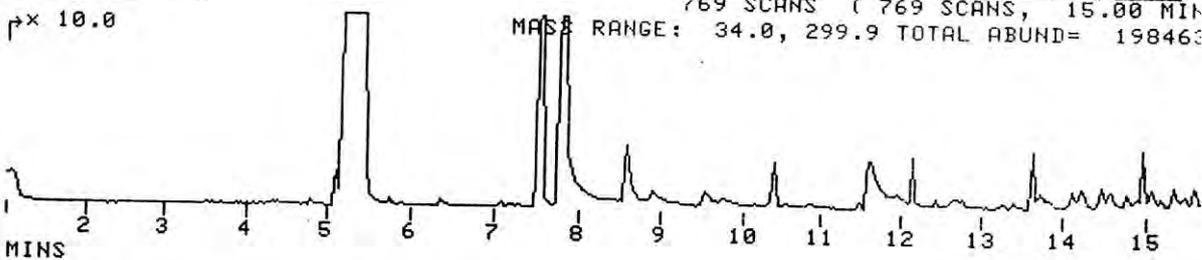
O.CRESOL

FRN 5004, CRN 2

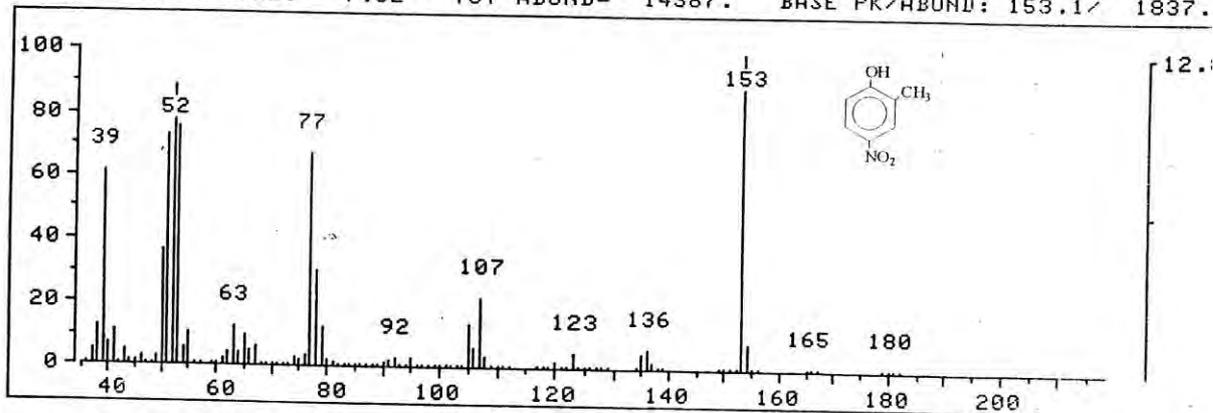
769 SCANS ( 769 SCANS, 15.00 MIN

x 10.0

MASS RANGE: 34.0, 299.9 TOTAL ABUND= 198463



# 337 RET. TIME: 7.52 TOT ABUND= 14387. BASE PK/ABUND: 153.1/ 1837.



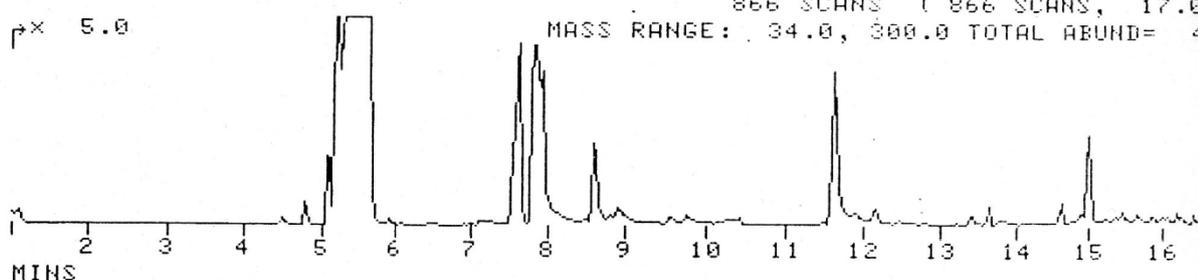
O.CRESOL

FRN 5003, G

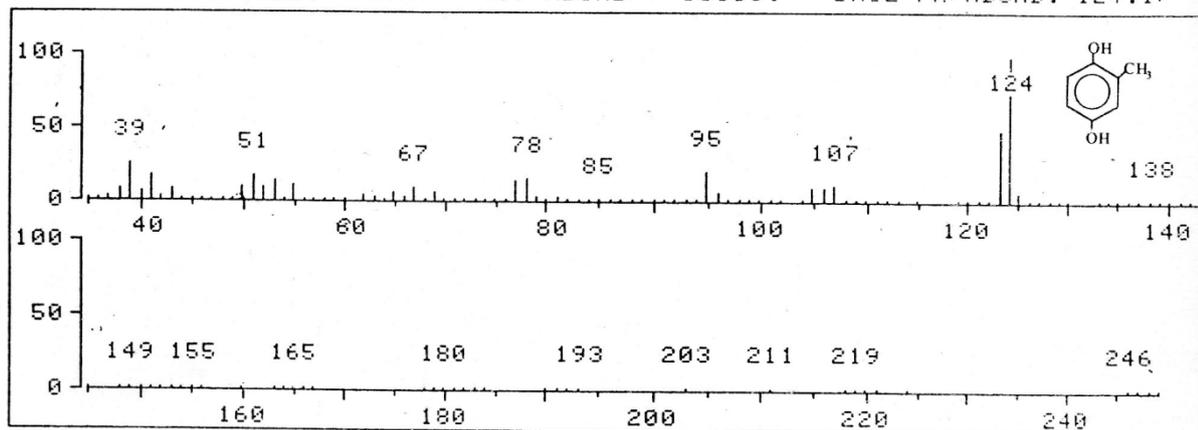
866 SCANS ( 866 SCANS, 17.00

× 5.0

MASS RANGE: 34.0, 300.0 TOTAL ABUND= 4



# 390 RET. TIME: 8.58 TOT ABUND= 15106. BASE PK/ABUND: 124.1/



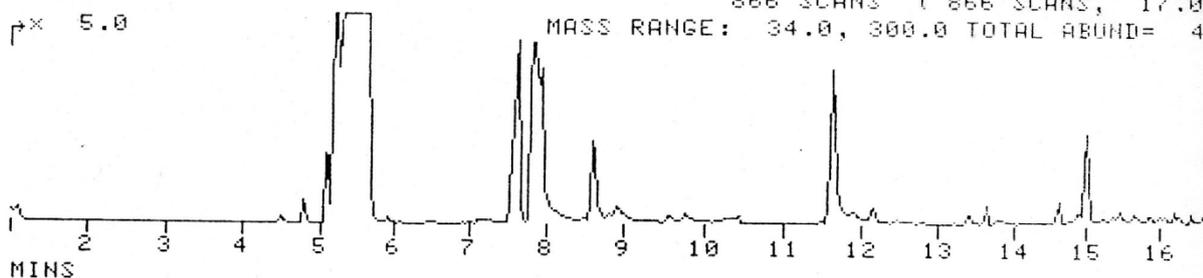
O.CRESOL

FRN 5003, G

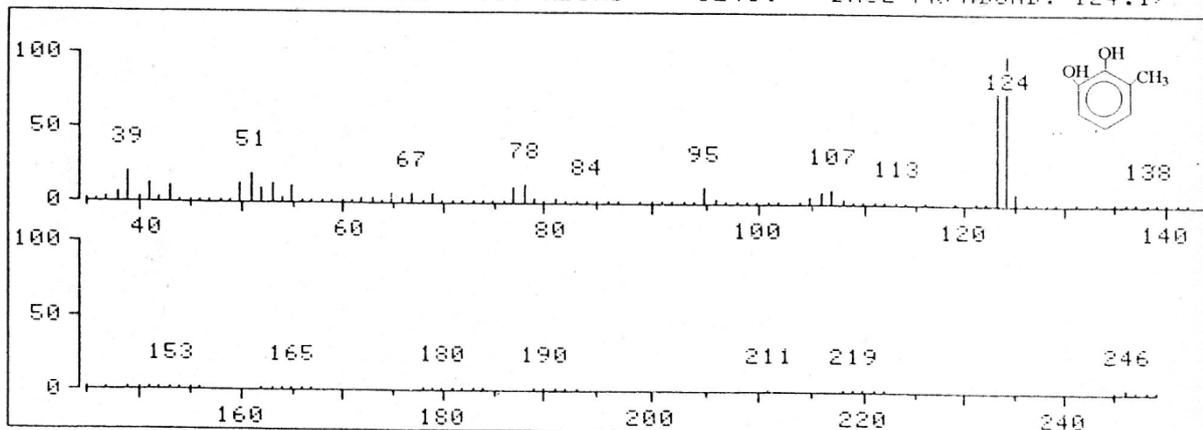
866 SCANS ( 866 SCANS, 17.00

× 5.0

MASS RANGE: 34.0, 300.0 TOTAL ABUND= 4



# 407 RET. TIME: 8.92 TOT ABUND= 3245. BASE PK/ABUND: 124.1/



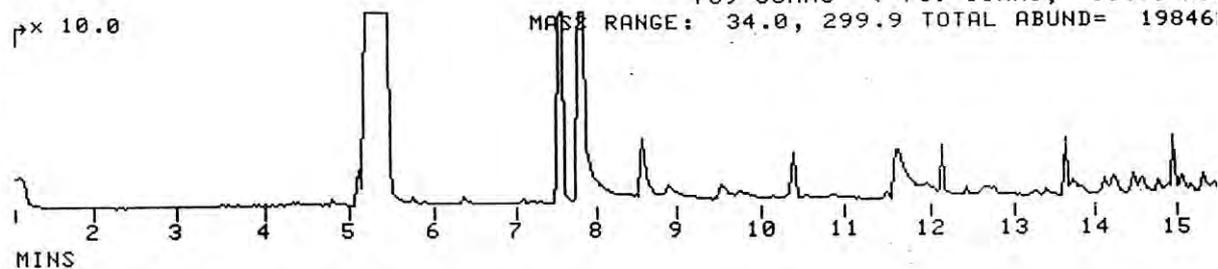
O.CRESOL

FRN 5004, CRN 2

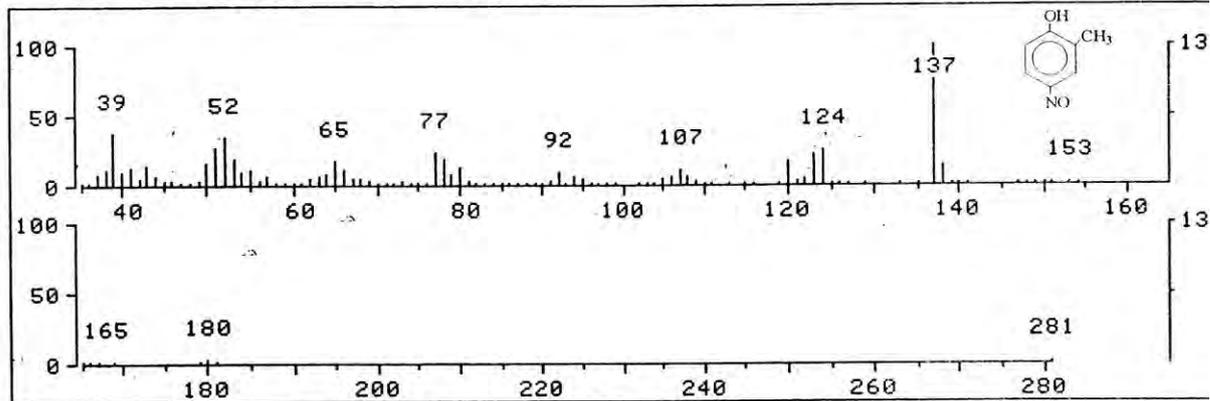
769 SCANS ( 769 SCANS, 15.00 MIN)

p x 10.0

MASS RANGE: 34.0, 299.9 TOTAL ABUND= 19846



# 442 RET. TIME: 9.55 TOT ABUND= 1596. BASE PK/ABUND: 137.1/ 214



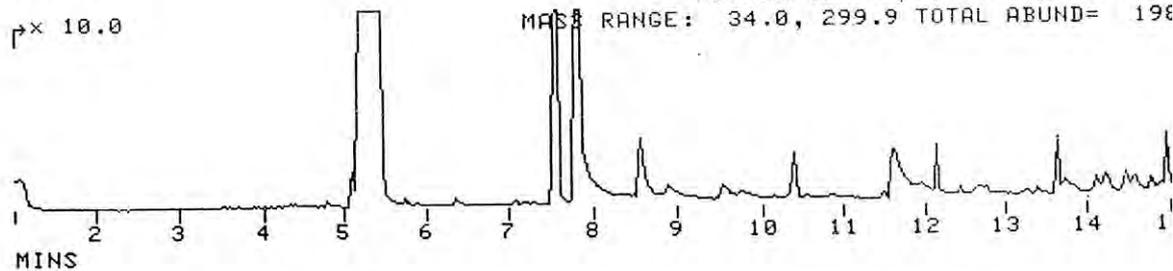
O.CRESOL

FRN 5004, CRN 2

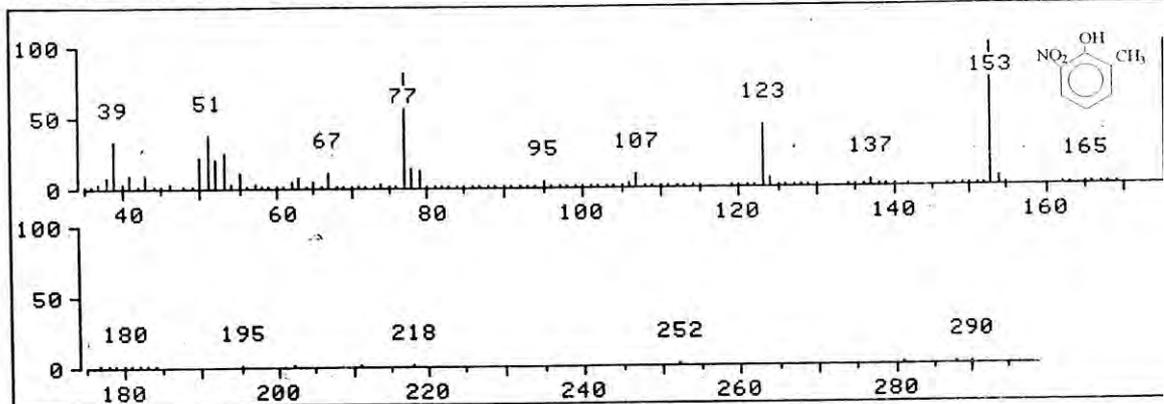
769 SCANS ( 769 SCANS, 15.00 MIN)

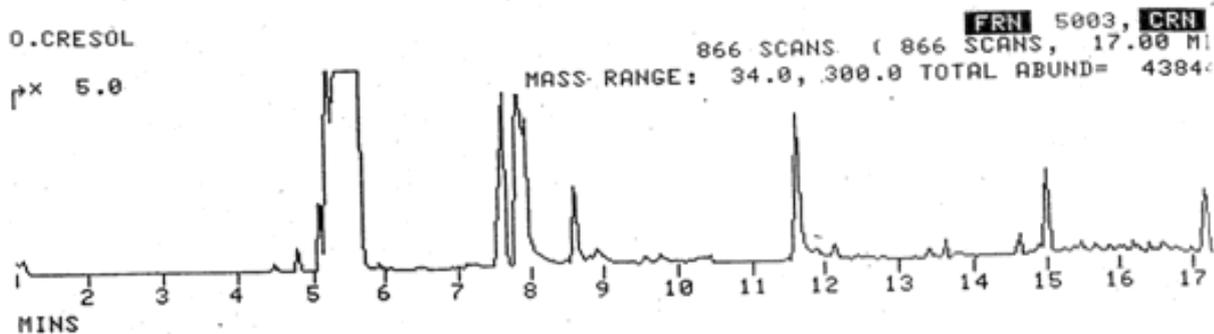
p x 10.0

MASS RANGE: 34.0, 299.9 TOTAL ABUND= 19846

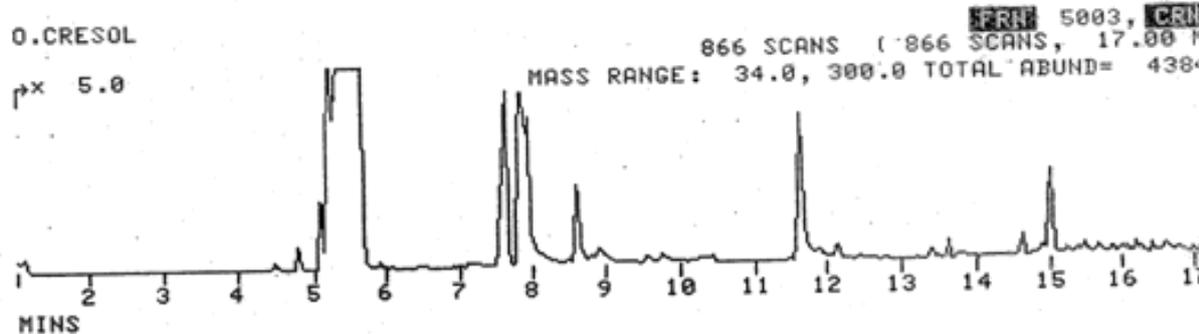
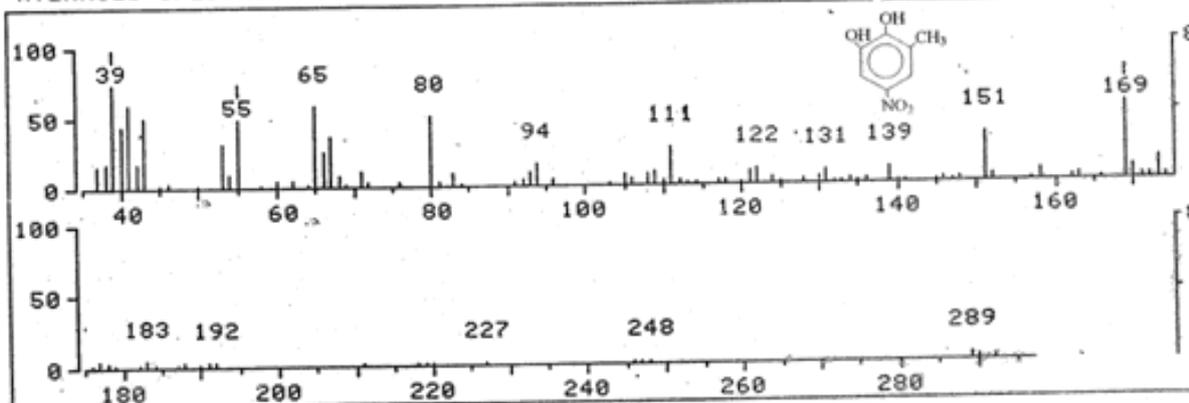


# 547 RET. TIME: 11.62 TOT ABUND= 4208. BASE PK/ABUND: 153.1/ 214

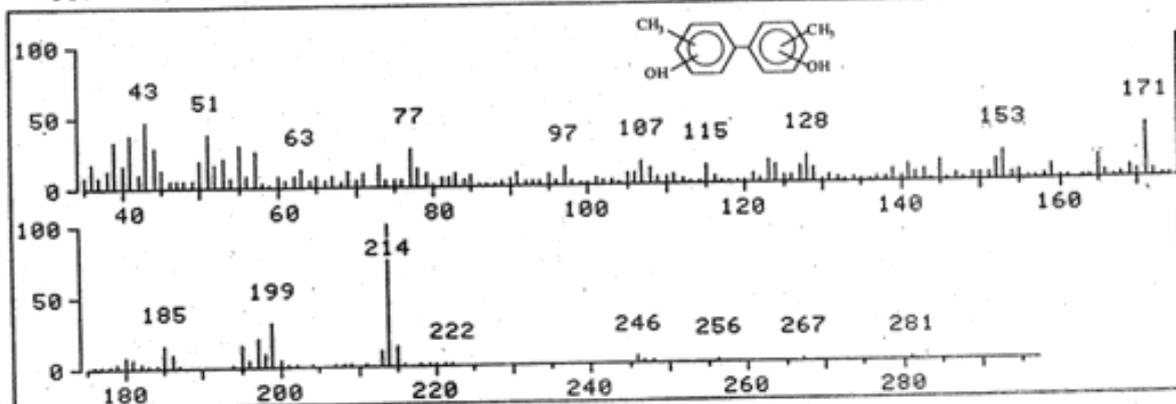




AVERAGED SPECTRUM \* BASE PK/ABUND: 39.1/ 32000. -554, + 557



# 637 RET. TIME: 13.43 TOT ABUND= 1566. BASE PK/ABUND: 214.2/ 1





# Résumés



## Résumé

La dégradation du phénol, 2-chlorophénol, 2-méthylphénol et 2-nitrophénol photoinduite par les ions nitrates a été étudiée en solution aqueuse homogène. L'excitation des ions nitrates à 313 nm conduit à  $\text{NO}_2^\cdot$  et  $\text{O}^\cdot$ . L'oxygène atomique ( $\text{O}^\cdot$ ) après protonation conduit aux radicaux hydroxyle. Les radicaux ainsi formés attaquent le phénol et les dérivés phénoliques *ortho*-substitués et entraînent leur dégradation. La vitesse de disparition des substrats est lente au début de la réaction. Un mélange complexe de photoproduits a été obtenu et identifié par HPLC et GC-MS. Le principal processus chimique passe par des réactions d'hydroxylation, de nitration et de nitrosation (cas du phénol).

La formation des produits de substitution ( $\text{Cl}/\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3/\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2/\text{OH}$ ) et de nitration des dérivés phénoliques est minoritaire. Contrairement au phénol, aucun dérivé nitroso n'a été détecté dans le cas du 2-chlorophénol, 2-méthylphénol et 2-nitrophénol dans les mêmes conditions expérimentales. La nitration et la nitrosation sont attribuées à des réactions d'oxydes d'azote  $\text{NO}_2^\cdot$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ , elles sont favorisées en milieu acide. L'influence de la concentration des ions nitrates, de l'oxygène et du pH sur les cinétiques de dégradation des substrats a été étudiée. Un mécanisme réactionnel faisant intervenir les radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) et les radicaux nitrites ( $\text{NO}_2^\cdot$ ) a été proposé.

**Mots clés** : Phénol, 2-Chlorophénol, 2-Méthylphénol, 2-Nitrophénol, Nitrates, Radicaux hydroxyle, Hydroxylation, Nitration, Nitrosation, Dégradation, Solution aqueuse.

## **Abstract**

The photo-induced degradation of phenol, 2-methylphenol, 2-chlorophenol and 2-nitrophenol in aqueous solution at 313 nm has been investigated in the presence of  $\text{NO}_3^-$ . Irradiation of nitrate ions leads  $\text{NO}_2^\cdot$  and  $\text{O}^\cdot$ .  $\text{O}^\cdot$  is rapidly protonated to its conjugate acid, the hydroxyl radical is a potent oxidant that reacts much more rapidly with phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds. The rate of disappearance of substrates is slow at the first time of the reaction. The excitation of nitrate ions at 313 nm in the presence of phenol, 2-chlorophenol, 2-methylphenol or 2-nitrophenol in aqueous solution produced a very complex mixture of compounds. The photoproducts were identified by HPLC and GC-MS. Nitration, hydroxylation and coupling reactions were found to be the principal chemical processes.  $\text{Cl}/\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3/\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2/\text{OH}$  substituted and nitrated phenolic derivatives are formed minorily. In contrast with phenol, no nitroso derivative was detected by 2-chlorophenol, 2-methylphenol and 2-nitrophenol under the same reaction conditions. Both nitrosation and nitration are attributed to reactions of nitrogen oxides  $\text{NO}_2^\cdot$  and  $\text{N}_2\text{O}_4$  which explain the influence of oxygen. Nitration and nitrosation are favoured in acidic medium. Kinetic studies were compared by varying environmental parameters including substrate and  $\text{NO}_3^-$  concentrations, oxygen content and pH. Degradation pathways involving  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{NO}_2^\cdot$  radicals as reactive species are proposed.

**Keywords:** Phenol, 2-Chlorophenol, 2-Methylphenol, 2-Nitrophenol, Nitrate, Hydroxyl radical, Hydroxylation, Nitration, Nitrosation, Degradation, Aqueous solution .

## ملخص

ح ج واسیت لاین لای آھی ضیئب فہائی ہ ، مہی روفائی ہ ، 2- نیروفائی ہ  
و 2- نیروفائی ہ ہی لپٹ آئیٹائی خزات فآھی ہ بیئج ب س جودیت پیرہ  
آئیٹائی خزات فآ 313 بیئج زئی NO<sub>2</sub> و O<sup>-</sup> و "ؤدی الماس ج" (ظذری)  
O<sup>-</sup> (بع عیٹ ب ج ای زوی " کایشن" و جذور ہروس یٹ ای خجور ہب  
حق یبھن لافائی ہ و ثق بٹئی سبھت فآ ح و اوجی . اوض ح ای لاس ت بآ  
سزعت الفخ ب ب طیت فبڈٹگ لخب ع و و ح ل صی ہ عی خ ی ط ع ق د  
ای نوب ٹی سی بظ ای ب ج ع ای ل ی ل ی ض ی ی و ای خ ح د د ت ب ی ل پ ط HPLC  
و GC-MS . ح ز اع ی ت ای ن ب ی ت الأساسی ع ب ع لات : م لوم س ی ت ، ا خ ز ع  
و آخ ز ع ) ف ب ج ت ای ہ .)

ح ش ن و ت ای خ ج ب ا ب ڈ ی ت : NO<sub>2</sub>/OH CH<sub>3</sub>/OH Cl/OH و خ ج ب ت ای خ ز ع  
م ق ب ت ای ہ ب س ی ق ی ی ت . ع ی ع ن س ط ی ہ ی "خ ای ش ف ع" ک ت ث ق ب ت  
ای خ ز و س و ف ب ج ت م ہ ی روفائی ہ ، 2- نیروفائی ہ و 2- نیروفائی ہ و ہذا  
ف ن س ی ا ش ز و ط ل ج ز ی ت . ح ع و د خ ز ع ت و ا خ ز ع ل ی ع ب ع ل ات م ب س د  
ای خ ز و ج . NO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ح ح خ ف ا و س ط ح ا ض . ال م ی ع و ح ج  
واسیت ح ل ز ح ز م ی آئیٹائی خزات و ح ل ز ا م س ج و د ر ج ت ح ی ض ت ع ی  
ح ز ع ب ع و ای ل ی ل ی . ح ق خ ز ا ح ی ت لخب ع ل ات ای خ ع ی ف ع ب ج ذور  
ای ہروس و (OH) و جذور ای خ ز ع (NO<sub>2</sub>).

لائل م ات فہت ح ی ع : افائی ہ ، مہی روفائی ہ ، 2- نیروفائی ہ ، 2-  
خ ز و فائی ہ ، خزات ، جذور ہروس یٹ ہروس یٹ ، خ ز ع ، آخ ز ع ، ف ن ل ،  
ح ی ہ بیئ.