

## ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DU DIMÉTHOATE EN SOLUTION AQUEUSE PAR PHOTOLYSE DIRECTE ET PAR PHOTOCATALYSE

Donafologo Baba SORO<sup>1\*</sup>, Ladji MEITE<sup>1</sup>, David Léonce KOUADIO<sup>2</sup>,  
Moussa DIARRA<sup>2</sup>, Sory Karim TRAORE<sup>1</sup>, Ardjouma DEMBELE<sup>3</sup>  
et Mamadou KONE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement, Université Nangui  
Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150  
Daloa, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Ecotoxicologie, LANADA,  
04 BP 612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

---

\*Correspondance, e-mail : [baba\\_soro@yahoo.fr](mailto:baba_soro@yahoo.fr)

### RÉSUMÉ

La dégradation photochimique du diméthoate (DIM), un insecticide organophosphoré, a été réalisée dans l'eau ultra-pure. La photolyse directe a été étudiée avec deux types de lampes, une lampe monochromatique ( $\lambda = 253,7$  nm) et une lampe polychromatique ( $\lambda > 285$  nm). La phototransformation du diméthoate à 253,7 nm a été plus rapide que celle observée sous irradiation solaire simulée à  $\lambda > 285$  nm avec respectivement des constantes de vitesse de  $0,0689 \text{ min}^{-1}$  et  $0,0007 \text{ min}^{-1}$ . La photocatalyse a été étudiée en utilisant le fer ( $\text{FeCl}_3$ , 100 mg/L) et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ , 100 mg/L) comme catalyseurs. La présence de catalyseurs accélère la vitesse de dégradation du diméthoate. Cependant, le procédé photo-fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) n'a pas d'effet significatif sur la dégradation (98 % en 60 min) comparé à la photolyse directe (98,67 % en 62 min). Aussi, le couplage  $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  ralentit la photolyse de ce pesticide. Seule la photolyse en présence de  $\text{TiO}_2$  donne un résultat très satisfaisant (approximativement 100 % du pesticide sont dégradés en 45min d'irradiation).

**Mots-clés :** *diméthoate, photodégradation, photocatalyse,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .*

## ABSTRACT

### **Kinetic study of diméthoate degradation in aqueous solution by direct photolysis and photocatalysis**

The photochemical degradation of diméthoate (DIM), an organophosphorous insecticide, has been investigated in pure water. The direct photolysis was carried out with two types of lamps, a monochromatic lamp ( $\lambda = 253.7$  nm) and a polychromatic ( $\lambda > 285$  nm). The phototransformation of diméthoate at 253.7 nm was faster than that observed under solar simulated irradiation at  $\lambda > 285$  nm with rate constant of  $0.0689 \text{ min}^{-1}$  and  $0.0007 \text{ min}^{-1}$  respectively. The photocatalysis was carried out by using Iron ( $\text{FeCl}_3$ , 100 mg/L) and the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ , 100 mg/L) as catalysts. The presence of catalysts accelerates the rate of degradation of dimethoate. However, the photo-fenton process ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) did not have a significant effect on degradation (98 % within 60 min) compared to the direct photolysis (98.67 % after 62 min). Also the coupling  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  slows down the photolysis of this pesticide. Only the photolysis in the presence of  $\text{TiO}_2$  gives a very satisfactory result (approximately 100 % of the pesticide degraded within 45min of illumination).

**Keywords :** *diméthoate, photodégradation, photocatalysis,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .*

## I - INTRODUCTION

Une grande variété de polluants organiques particulièrement les pesticides, sont introduits dans le milieu aquatique par diverses sources tels que les effluents industriels, les eaux de ruissellement agricoles, et les déversements de produits chimiques [1,2]. Leur toxicité, leur stabilité à la dégradation naturelle, et leur persistance dans l'environnement ont été la cause de l'importance que les sociétés et les pouvoirs publics accordent à ce problème dans le monde [3,4]. Face à cette pollution, l'élimination des pesticides de l'environnement aquatique est devenue une priorité [5]. L'un des principaux processus de transformation affectant leur devenir dans le milieu aquatique est la photo-dégradation [6]. En effet, la photolyse directe est une voie naturelle de transformation des pesticides, d'autant plus importante que le coefficient d'absorption molaire de la molécule est important dans la zone d'émission du spectre solaire. Cependant, elle n'est pas la seule possibilité d'action de la lumière sur les polluants biorecalcitrants répartis dans l'environnement. Il existe une photo-transformation indirecte par laquelle le polluant est soumis à l'attaque d'espèces actives générées au cours de l'irradiation de substances photosensibles présentes dans l'environnement.

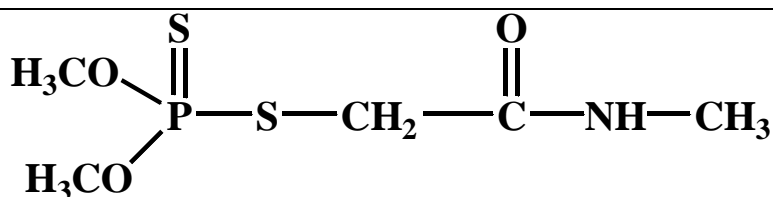
Ces substances sont capables de transformer les polluants organiques par transfert d'énergie ou par action d'espèces réactives (radicaux OH<sup>•</sup>, oxygène singulet <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, électrons solvatés,...) [7,8]. Le diméthoate (O,O-diméthyl S-[2-(méthylamino)-2-oxoéthyl] dithiophosphate) est un insecticide systémique de la famille des organophosphorés. En Côte d'Ivoire, il est beaucoup présent dans le milieu agricole à travers les formulations suivantes : « CALIDIM 400 EC ; SYSTHOATE 40 EC ; DIMEX 400 EC ». Il est utilisé pour la protection des cultures de café, cacao, banane, etc. Ce pesticide soupçonné de causer le cancer chez l'homme [9], est détecté dans les eaux de puits échantillonnés en zone agricole [10]. Le but de ce travail est d'étudier la cinétique de photolyse du diméthoate en milieu aqueux. La transformation photochimique directe (à 253,7 et  $\lambda > 285$  nm) de cet insecticide et celle photo-catalysée par des méthodes avancées d'oxydation (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), ont été réalisées.

## II - MATÉRIEL ET MÉTHODES

### II-1. Réactifs

Le diméthoate (*Tableau 1*) de grade analytique (99 %) utilisé est fourni par Sigma-Aldrich. Le méthanol de degré de pureté 99 % et chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) sont fournis par Merck. Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à 30 % et le dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) de pureté 99,95 % proviennent respectivement de Fluka et Prolabo. L'eau utilisée pour la préparation des solutions est purifiée par un système MilliQ de MILLIPORE. Elle présente une résistivité de 18 MΩ.cm<sup>-1</sup> et une teneur en carbone organique dissous inférieure à 0,1 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tableau 1 :** Structure et propriétés physico-chimiques du diméthoate



Diméthoate : (O,O-diméthyl S-[2-(méthylamino)-2-oxoéthyl] dithiophosphate)

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> (229,26 g/mol)

Tension de vapeur à 25 °C : 8,5 x 10<sup>-6</sup> mmHg [11]

Solubilité dans l'eau à 21 °C : 25 g/L [12]

Coefficients de partage octanol/eau : 0,775 [13]

## II-2. Conditions d'irradiation

Les expériences de photolyse ont été réalisées dans un réacteur photochimique annulaire de type batch en verre borosilicaté entouré d'un film plastique noir. Les lampes sont immergées en position axiale dans une gaine en quartz transparent au rayonnement UV. La solution de 2L (thermostatée à 25°C) est irradiée à la pression atmosphérique sous agitation magnétique durant toute la durée de l'expérience. Les irradiations monochromatiques à  $\lambda = 253,7$  nm ont été effectuées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression de type Heraeus NN 40/20 avec une puissance de 40 W/cm<sup>2</sup>. Pour les irradiations polychromatiques à  $\lambda > 285$  nm, une lampe à vapeur de mercure basse pression Vilbert et Lourmat T6M d'une puissance de 6 w/cm<sup>2</sup> a été utilisée. Son spectre d'émission reproduit assez fidèlement le spectre solaire entre 290 et 800 nm.

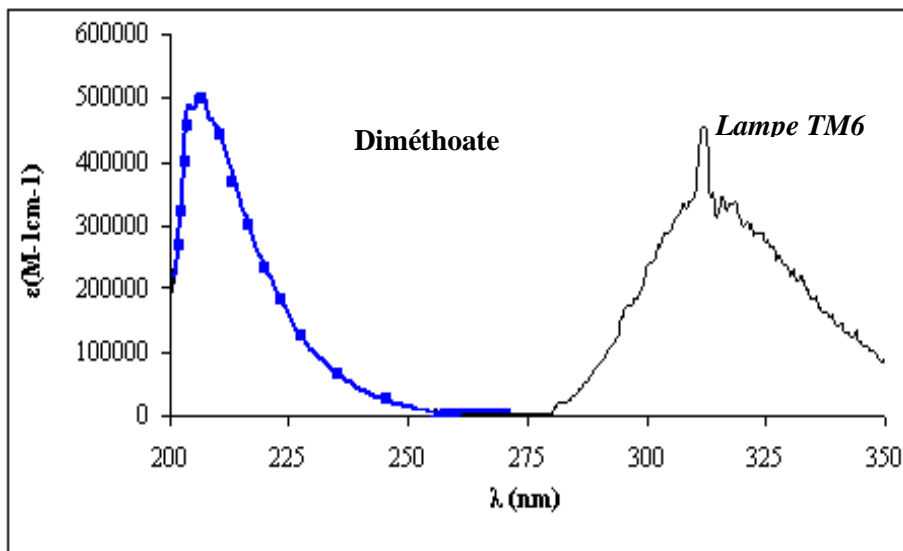
## II-3. Conditions d'analyse

Le spectre d'absorption UV-Visible du diméthoate a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU UV-1205 (ou spectro à double faisceau de marque SAFAS 190 DES) muni de deux cuves de trajet optique 1 cm dont l'une (témoin) contient le solvant (le blanc) et l'autre, la solution dont on veut déterminer l'absorbance. Les concentrations de diméthoate au cours du temps d'irradiation ont été analysées par chromatographie liquide haute performance (CLHP). Nous avons utilisé un appareil CLHP de marque JASCO équipé d'un détecteur UV-975 et d'une pompe PU-980. Une colonne Interchim de type Waters C<sub>18</sub> NOVAPACK (250 mm x 4,6 mm x 5 µm) munie d'une précolonne de même phase a été utilisée. La phase mobile était composée d'un mélange de méthanol et d'eau distillée à (30/70, v/v) avec un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Le volume de solution injecté était de 100 µL. La longueur d'onde de détection est de 210 nm.

## III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

### III-1. Caractéristiques spectrales du diméthoate

La *Figure 1* présente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de diméthoate à une concentration de 6,05 µM à pH 7.



**Figure 1 :** Spectre d'absorption UV-visible du diméthoate en solution aqueuse et spectre d'émission de la lampe polychromatique

Le domaine d'absorption du diméthoate s'étend jusqu'à des longueurs d'onde d'environ 260 nm. Les coefficients d'absorption molaire à 253,7 et 285 nm sont respectivement de 10 910 et 1 320  $M^{-1}cm^{-1}$ . La longueur d'onde d'absorption maximale est à 206 nm ( $\epsilon = 503\,000\,M^{-1}cm^{-1}$ ). Le spectre d'émission de la lampe polychromatique (spectre solaire simulé) superposé au spectre d'absorption du diméthoate indique une zone de recouvrement très négligeable des deux spectres entre 285 et 326 nm. Bien que les valeurs des coefficients d'absorption molaire soient très faibles dans cette zone (de 1320 à 165  $M^{-1}cm^{-1}$ ), le diméthoate serait susceptible d'être dégradé sous rayonnement solaire simulé. En effet, Zamy et *al.* [14] ont observé une dégradation de quatre pesticides organophosphorés (disulfoton, isofenfos, isazofos et profenofos) avec des coefficients d'absorption molaire maximales compris entre 20 et 790  $M^{-1}cm^{-1}$  à 285 nm dans une gamme de longueurs d'onde située entre 285 et 350 nm. Des résultats similaires ont été obtenus par Chafik [15] qui a étudié la photolyse directe du triflurosulfuron méthyle dont la zone de recouvrement entre le spectre d'absorption UV et le spectre d'émission de la lampe ( $\lambda > 290\,nm$ ) est négligeable. Les coefficients d'absorption molaire du triflurosulfuron méthyle ainsi obtenus sont de 3660 et 2455  $M^{-1}cm^{-1}$  respectivement pour des longueurs d'onde maximales de 270 et 280 nm.

### III-2. Cinétique de photolyse directe en lumière monochromatique et polychromatique

L'étude cinétique de la photo-transformation du diméthoate (6,05  $\mu\text{M}$ ) a été réalisée en milieu aqueux ( $\text{pH} = 7$  ;  $25^\circ\text{C}$ ) avec une lampe monochromatique ( $\lambda = 253,7$  nm) et une lampe polychromatique ( $\lambda > 285$  nm). Sous irradiation de la solution, l'équation générale de disparition du diméthoate (DIM) est donnée par *l'Equation 1* [16].

$$-\frac{d(\text{DIM})}{dt} = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{0_{\lambda}} (1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda}[\text{DIM}] \ell}) \quad (1)$$

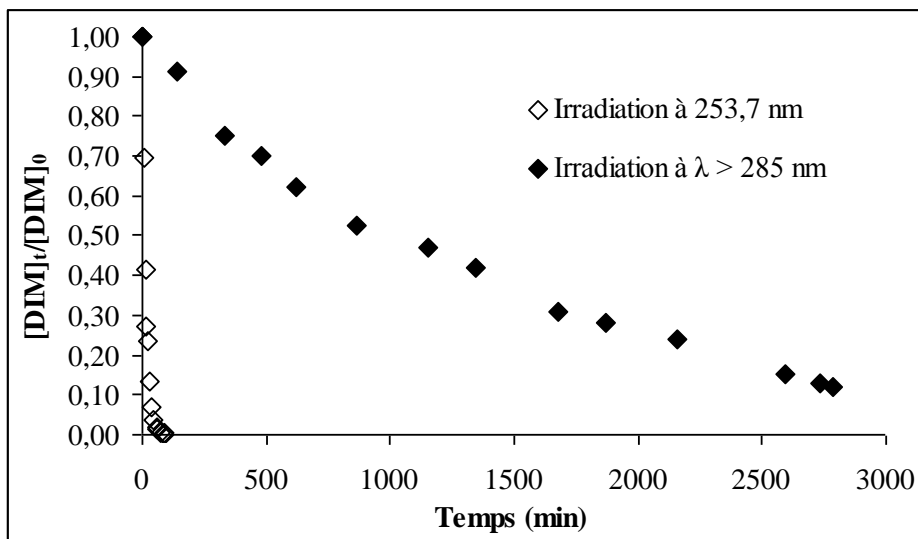
où  $\phi_{\lambda}$  est le rendement quantique de photolyse de DIM à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\varepsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) le coefficient d'absorption molaire,  $I_{0_{\lambda}}$  ( $\text{einsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) le flux photonique incident,  $\ell$  et  $[\text{DIM}]$  sont respectivement le trajet optique et la concentration du diméthoate. Lorsque la concentration initiale de DIM est suffisamment faible, alors l'absorbance est faible et  $1 - 10^{-\varepsilon_{\lambda}[\text{DIM}] \ell} \approx 2,3 \varepsilon_{\lambda} [\text{DIM}] \ell$ . Ainsi, *l'Equation 1* peut s'écrire sous une forme simplifiée **2**.

$$-\frac{d(\text{DIM})}{dt} = 2,3[\text{DIM}] \ell \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{0_{\lambda}} \varepsilon_{\lambda} \quad (2)$$

La forme intégrée de *l'Equation 2* s'écrit alors de la manière suivante:

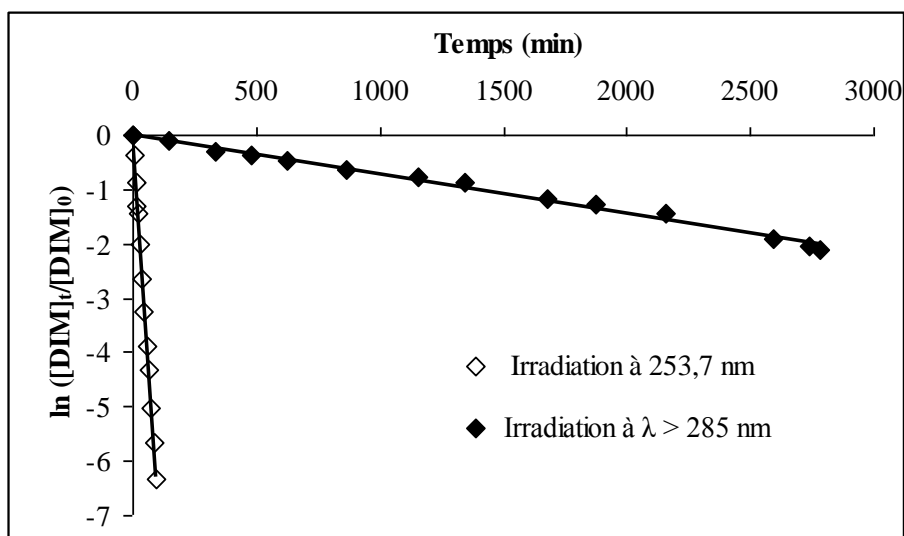
$$-\ln \frac{[\text{DIM}]_0}{[\text{DIM}]_t} = 2,3[\text{DIM}] \ell \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{0_{\lambda}} \varepsilon_{\lambda} t = k_{\text{app}} t \quad (3)$$

La **Figure 2** présente l'évolution de la concentration du diméthoate en fonction du temps d'irradiation. Elle montre que ce pesticide se dégrade effectivement sous irradiation solaire simulé mais beaucoup moins rapidement sous photolyse monochromatique à 253,7 nm. Ainsi, au bout de 90 min d'irradiation à 253,7 nm, la quasi-totalité (99,34 %) du produit initial a été dégradée. Par contre, après 46,4 heures d'irradiation à  $\lambda > 285$  nm, seulement 88 % du diméthoate a disparu.



**Figure 2 :** Cinétiques de photodégradation du diméthoate à 253,7 nm et  $\lambda > 285$  nm en solution aqueuse ( $[DIM]_0 = 6,05 \mu M$ ,  $T = 25^\circ C$ )

Les représentations semi-logarithmiques des cinétiques de phototransformation du diméthoate sont indiquées dans la **Figure 3**.



**Figure 3 :** Représentation semi-logarithmique des cinétiques de photolyse directe du diméthoate à 253,7 nm et  $\lambda > 285$  nm en solution aqueuse ( $[DIM]_0 = 6,05 \mu M$ ,  $T = 25^\circ C$ )

Les droites obtenues révèlent que la vitesse de dégradation de DIM obéit à une loi cinétique d'ordre un apparent dans les deux conditions d'irradiation. Elles permettent de déterminer les valeurs de constantes de vitesse  $k_{app}$  dont sont déduits les temps de demi-vie  $t_{1/2}$  ( $t_{1/2} = \ln 2/k_{app}$ ) (**Tableau 2**). La nature de la source lumineuse a une influence importante sur la vitesse de photodégradation du diméthoate. Les résultats montrent que le diméthoate se dégrade environ 100 fois plus rapidement sous la lumière monochromatique que sous la lumière polychromatique.

**Tableau 2 :** Constantes cinétiques d'ordre un apparent et temps de demi-vie de phototransformation du diméthoate en solution aqueuse

	253,7 nm		$\lambda > 285$ nm	
	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
Diméthoate (DIM)	0,0689	10	0,0007	990

L'efficacité de la photo-transformation du diméthoate à 253,7 nm serait vraisemblablement due à la forte absorption de ce composé à cette longueur d'onde ( $\epsilon = 10910 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) par rapport aux longueurs d'onde supérieures à 285 nm. Des études ont mis en évidence la dégradation du diméthoate (50 mg.L<sup>-1</sup> ou 0,22 mM) à l'aide d'une lampe UV-visible (310 nm – 790 nm) [17]. Au bout de 100 min d'irradiation, seulement 2,1 % de DIM a été dégradé. Ce faible taux s'expliquerait d'une part par la faible absorption de DIM au delà de 310 nm et d'autre part par la situation de la longueur d'onde d'irradiation maximale à 545 nm.

Plus récemment, des études ont porté sur l'effet de la puissance des lampes UV polychromatiques (Emettant principalement à 365 nm) sur la photo-dégradation de DIM (0,39 – 98 mM) [18]. A la puissance de 500 W, 85,15 % d'élimination ont été observés contre 37,07 % avec une lampe de 300 W de puissance. Les constantes de vitesse calculées sont respectivement de 0,0125 et 0,0040 min<sup>-1</sup>. Par contre après 120 min d'illumination à  $\lambda > 290$  nm, seulement un taux de réduction de 5 % du diméthoate (10 mg.L<sup>-1</sup> ou 0,044 mM) a été réalisé [19]. De façon générale, les différences observées entre ces valeurs et celles obtenues dans notre études seraient liées aux conditions expérimentales (concentrations initiales de DIM, pH, température,..) et aux dispositifs d'irradiation (lampes, réacteurs photochimiques).

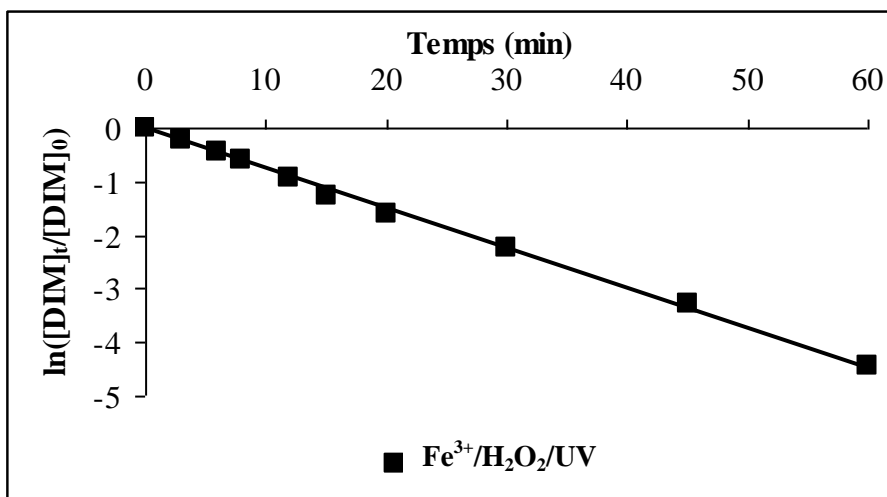


### III-3. Photolyse du diméthoate en présence d'un catalyseur

Les réactions de photo-catalyse du diméthoate ( $6,05 \mu\text{M}$ ) ont été réalisées en milieu aqueux ( $\text{pH} = 7$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) avec une lampe monochromatique ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ).

#### III-3-1. En présence de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (procédé photo-fenton)

La **Figure 4** présente la courbe semi-logarithmique obtenue à partir de la cinétique de dégradation du diméthoate à  $253,7 \text{ nm}$  en présence de  $\text{FeCl}_3$  ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et  $0,05 \%$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Elle montre que la cinétique de photo-catalyse de DIM suit une loi d'ordre un apparent. Les valeurs de la constante apparente de vitesse ( $k_{\text{app}}$ ) et du temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) sont respectivement  $0,0746 \text{ min}^{-1}$  et  $09,29 \text{ min}$ .



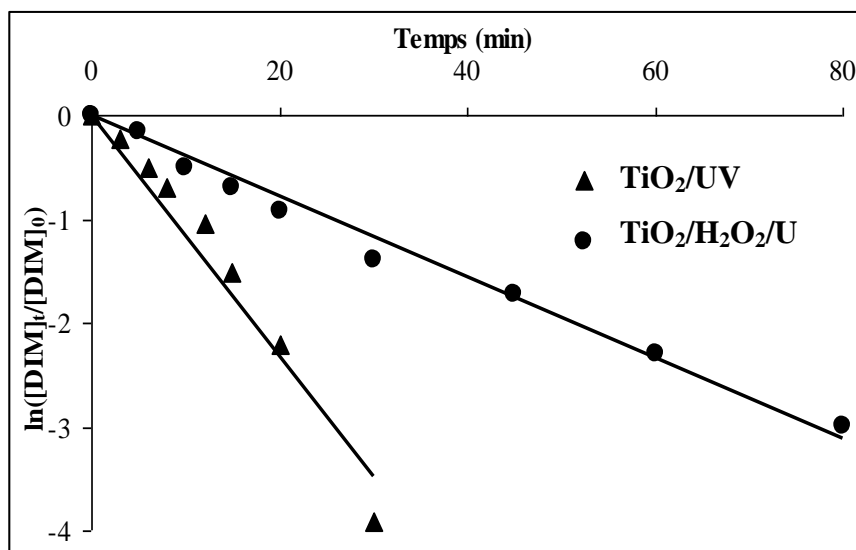
**Figure 4 :** Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photocatalyse du diméthoate ( $6,05 \mu\text{M}$ ) en milieu aqueux [ $\text{FeCl}_3$  ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,05 \%$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ ]

Oller et al. [18] ont réalisé des expériences de dégradation photo-catalytique du diméthoate ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à l'échelle pilote. Sous rayonnement solaire naturelle et en présence de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et d'une concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comprise entre  $200$  et  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , la constante de vitesse déterminée est de  $0,25 \text{ min}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure à celle obtenue au cours de notre étude.

Ces résultats comparés à ceux obtenus par la photolyse directe dans les mêmes conditions utilisant la lampe monochromatique montrent que la présence du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas un effet significatif sur la photo-dégradation du diméthoate. Cela se traduit par les valeurs des constantes de vitesse et les temps de demi-vie qui sont respectivement de  $0,0689\text{min}^{-1}$ ,  $10,06\text{min}$  pour la photolyse directe et de  $0,0746\text{min}^{-1}$ ,  $09,29\text{min}$  pour la photo-catalyse (photo-fenton).

### III-3-2. En présence du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

Deux expériences de photo-catalyse ont été réalisées en présence de dioxyde de titane. La **Figure 5** présente des exemples de cinétiques obtenues avec les systèmes  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ( $100\text{ mg/L}$  de  $\text{TiO}_2$ ) et d'autre part avec le système  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $100\text{ mg/L}$  de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4,90\text{ mM}$ )).



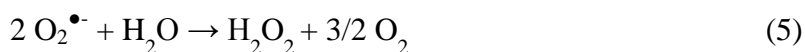
**Figure 5 :** Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photocatalyse du diméthoate ( $6,05\ \mu\text{M}$ ) en milieu aqueux [ $\text{TiO}_2$  ( $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4,90\text{ mM}$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ ]

Après 30 min d'irradiation, le taux de dégradation est de 98 % en présence de  $\text{TiO}_2$  alors qu'en présence du couple  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  seulement 75 % du produit initial a été dégradé. La disparition quasi-totale du diméthoate a été observée au bout de 45 min avec le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (environ 100 %). Les constantes de vitesse d'ordre un apparent et les temps de demi-vie sont rapportés dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3 :** Constantes de vitesse d'ordre un apparent et temps de demi-vie de photo-catalyse du diméthoate par TiO<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Diméthoate (DIM)	TiO <sub>2</sub> /UV		TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
	0,116	≈ 6,00	0,042	16,50

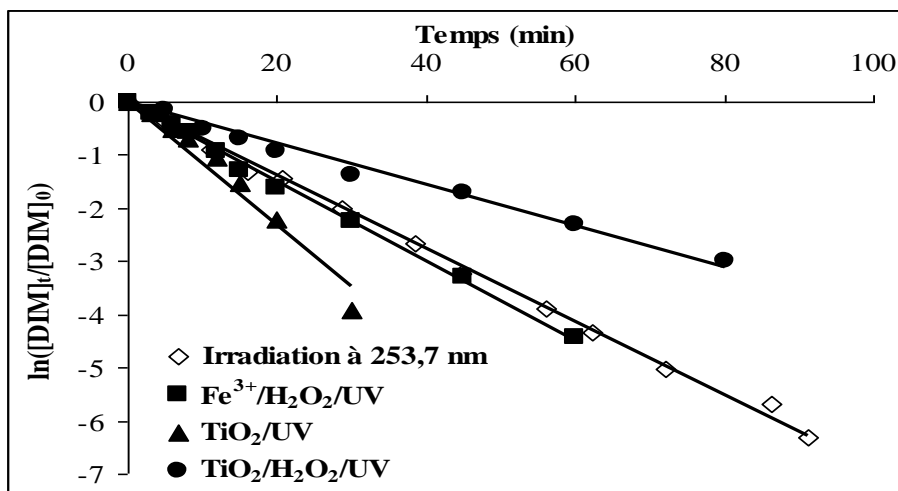
La photolyse catalysée du diméthoate avec l'emploi de TiO<sub>2</sub> est environ 3 fois plus rapide qu'avec l'utilisation du couple TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet, l'absorption de radiations UV par le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> crée une déficience en électrons (h<sup>+</sup>) dans la bande de valence (BV) et libère des électrons libres (e<sup>-</sup>) dans la bande de conduction (BC). Les électrons migrent à la surface du TiO<sub>2</sub> et peuvent réduire l'oxygène dissous et former des radicaux anions superoxydes O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Ceux-ci peuvent réagir avec H<sub>2</sub>O pour donner du peroxyde d'hydrogène conduisant à la formation de radicaux HO<sup>•</sup> suivant *les équations* [20]:



Ces radicaux très réactifs, reconnus comme les premiers agents oxydants, vont ainsi attaquer et dégrader le substrat organique provoquant dans la plupart des cas sa minéralisation complète. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) a ralenti la vitesse de dégradation du diméthoate. Le peroxyde d'hydrogène se comportant ainsi comme un inhibiteur du processus de réaction photocatalytique. Cela pourrait s'expliquer par la concentration élevée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la solution. En effet, selon Bizani *et al.* [21], lorsque le peroxyde d'hydrogène est en excès, il peut agir comme un piège à radicaux OH<sup>•</sup> ou réagir avec TiO<sub>2</sub> pour former des complexes diperoxo qui empêchent l'action de la photocatalyse (*équations 8, 9 et 10*).



Evgenidou *et al.* [22] sont arrivés à la même conclusion après avoir étudié la photocatalyse du diméthoate et du parathion méthyle en variant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . D'autres études ont abouti également à des résultats similaires [23-25]. La comparaison des cinétiques de dégradation du diméthoate par photocatalyse et par photolyse directe sous lampe monochromatique est présentée dans la **Figure 6**. Il ressort de cette comparaison que la photolyse du diméthoate en présence du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme catalyseur est plus satisfaisante dans les conditions de cette étude.



**Figure 6** : Comparaison des cinétiques de photolyse directe à 253,7 nm et catalysé en présence de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  du diméthoate en milieu aqueux

Des résultats similaires ont été obtenus par Alessandra *et al.* [20] qui ont étudié la dégradation photoinduite hétérogène et homogène de l'acide 3,6-dichloro-2-méthoxybenzoïque dans l'eau. L'utilisation du couplage  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  a certes amélioré la dégradation du diméthoate mais son action n'est pas significative comparativement à la photolyse directe (253,7 nm). Ces observations sont illustrées sur la **Figure 6** par la position des courbes ainsi que par les temps de demi-vie et les constantes de vitesse (**Tableau 4**).

**Tableau 4 :** Temps de demi-vie et constantes de vitesse apparentes de photolyse du diméthoate en présence de  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ,  $TiO/UV$  et  $TiO_2/H_2O_2/UV$

	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
$TiO_2/H_2O_2/UV$	0,0388	17,86
Photolyse directe ( $\lambda = 253,7$ nm)	0,0689	10,06
$Fe^{3+}/H_2O_2/UV$	0,0746	09,29
$TiO_2/UV$	0,1159	5,98

#### IV - CONCLUSION

Ce travail montre que le diméthoate peut être dégradé par voie photochimique. Cette dégradation est possible par photolyse directe. Toutefois, la nature de la source lumineuse a une influence considérable sur la vitesse de dégradation de ce pesticide. Sa cinétique de dégradation est environ 100 fois plus rapide sous la lampe monochromatique ( $\lambda = 253,7$  nm) que sous la lampe polychromatique ( $\lambda > 285$  nm). L'étude de la photocatalyse a montré l'effet des catalyseurs sur la dégradation du diméthoate. L'utilisation des catalyseurs en couplage avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ralentit leur efficacité dans les conditions de cette expérience. Par contre, la photolyse de ce pesticide en présence de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) seul donne des rendements plus satisfaisants. Des expériences menant à la minéralisation et à la détermination des photo-produits du diméthoate sont envisagées. L'emploi du couplage  $Fe^{3+}/H_2O_2$  améliore certes la vitesse de dégradation du diméthoate mais son effet n'est pas significatif comparativement à la photolyse directe.

#### RÉFÉRENCES

- [1] – Z. Z COHEN, C. EIDEN and M. N. LOBER. Monitoring groundwater for pesticides, in Evaluation of Pesticides in Ground Water, W. Y. Gernar, Ed., ACS Symposium Series 315, Washington, DC, USA, American Chemical Society, (1986) pp 170–196.
- [2] – L. MUSZKAT, D. RAUCHER, M. MOGARITZ, and D. RONEN. Groundwater contamination by organic pollutants, in *Groundwater Contamination and Control*, Marcel Dekker, New York, NY, USA. (1994) pp 257–272.

- [3] - J. A. GRAHAM. Monitoring groundwater and well water for crop protection chemicals. *Analytical Chemistry*, vol. 63, no.11 (1991) pp 613–622.
- [4] - R. M. DOWD, M. P. ANDERSON and M. L. JOHNSON. Groundwater monitoring and geophysical method, in Proceedings of the 2nd National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Groundwater Monitoring and Geophysical Methods, *National Water Well Association, Dublin, Ohio, USA*, (1988) pp 1365–1379.
- [5] - G. A. PENUELA and D. BARCELO. Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid phase extraction followed by gas chromatographic techniques. *J. Chromato.* 823, (1998) pp 81–90.
- [6] - G. DURAND, M. MANSOUR and D. BARCELO. Identification and determination of fenitrothion photolysis products in water-methanol by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chemica Acta.* 262, (1992) pp 167–178.
- [7] - M. MANDALAKIS, H. BERRESHEIM and E. G. STEPHANOU. Direct Evidence for Destruction of Polychlorobiphenyls by OH Radicals in the Subtropical Troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003) pp 542-547.
- [8] - V. FEIGENBRUGEL, A. Le PERSON, S. Le CALVÉ, A. MELLOUKI, A. MUNOZ and K. WIRTZ. Dichlorvos Photolysis and OH-initiated Oxidation Studies. *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006) pp 850-857.
- [9] - T. PETER. La durabilité de la production du coton en Afrique de l'ouest et du centre. Rapport. (2005) pp 45-118.
- [10] - S. K. TRAORE, M. KONE, A. DEMBELE, P. LAFRANCE, P. MAZELLIER et P. HOUENOU. Contamination de l'eau souterraine par les pesticides en régions agricoles en Côte d'Ivoire (centre, sud et sud-ouest). *Journal Africain des Sciences de l'Environnement*, 1 (2006) pp 1-9.
- [11] - EPA. Interim Reregistration Eligibility Decision for Dimethoate. Case No. 0088, (2006) 73 p.
- [12] - WHO. Environmental health criteria for dimethoate. (1989) 58 p
- [13] - FAO. Dimethoate (27). First draft prepared by Salwa Dogheim, Ministry of Agriculture, Egypt. (2003) pp 309-396.
- [14] - C. ZAMY, P. MAZELLIER and B. LEGUBE. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions. *Water research*, 38, (2004) pp 2305-2314.
- [15] - N. CHAFIK. Contribution à l'étude du comportement de l'herbicide triflousulfuron méthyle dans le sol et dans les milieux aquatiques: Etude de la photodégradation en milieux aqueux; Préparation et étude de nouvelles formulations à libération contrôlée. Thèse de doctorat, Université Hassan II Ain-chock, faculté des sciences-Casablanca. (2002) 140 p.
- [16] - A. LEIFER. The kinetics of environmental aquatic photochemistry: theory and practice – ACS Professional reference book, (1988) pp 304.

- [17] - C. DOMÍNGUEZ, J. GARCÍA, M. A. PEDRAZ, A. TORRES and M. A. GALÁN. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, 40, (1998) pp 85-101.
- [18] - I. OLLER, W. GERNJAK, M. I. MALDONADO, L. A. PEREZ-ESTRADA, J. A. Sánchez-Pérez and S. Malato. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials B138*, (2006) pp 507–517.
- [19] - E. EVGENIDOU, K. FYTIANOS and I. POULIOS. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 175, (2005) pp 29–38.
- [20] - B. P. ALESSANDRA, D. FABBRI and E. PRAMAURO. Heterogeneous and homogeneous photoinduced degradation of 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in water. 3rd European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, (2004) pp 119-124.
- [21] - E. BIZANI, K. FYTIANOS, I. POULIOS and V. TSIRIDIS. photocatalytic treatment of dye solutions in the presence of titanium dioxide. *Protection and restoration of the environment VII – mykonos*, (2004) 8 p.
- [22] - E. EVGENIDOU, I. KONSTANTINOY, K. FYTIANOS and I. POULIOS. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water research*; 41, (2007) pp 2015-2027.
- [23] - A. RIGA, K. SOUTSAS, K. NTAMPEGLIOTIS, V. KARAYANNIS and G. PAPAPOLYMEROU. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination* 211, (2006) pp 72–86.
- [24] - M. M. BOBU, I. SIMINICEANU and E. LUNDANES. Photodegradation of Isoproturon in Water by Several Advanced Oxidation Processes. *Chem. Bull.*; 50 (64), (2005) pp 1-2.
- [25] - Mine Waste Technology Program.. Final Report Photoassisted Electron Transfer Reactions of Application to Mine Wastewater Cleanup: Nitrate and Cyanide; *Activity IV, Project 3*, (1997) 33 p.