



Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

UFR Sciences Exactes et Naturelles

Ecole Doctorale: Sciences Technologie Santé

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

En Chimie Physique

par

Ahmad EL MASRI

le 17 Juin 2014

ETUDE CINÉTIQUE ET MÉCANISTIQUE DE LA REACTIVITÉ DES COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS AVEC LES PHOTOXYDANTS ATMOSPHÉRIQUES

MELLOUKI Abdelwahid
NOZIERE Barbara
PETITPREZ Denis
EL DIB Gisele
TOMAS Alexandre
CHAKIR Abdelkhaleq
ROTH Estelle

DR-HDR ICARE, CNRS Orléans
CR1-HDR IRCELYon
Professeur PC2A, Lille1
MCF Université de Rennes 1
MCF-HDR École des Mines Douai
MCF-HDR Université de Reims
MCF-HDR Université de Reims

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directrice de thèse

N° attribué par la bibliothèque

||R|E|I| | | | |

A mes parents

Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à compléter ce travail.

Je tiens à remercier tout d'abord les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail :

Mme Dr « Barbara NOZIERE » et Mr Pr « Denis PETITPREZ » pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse.

Le président du jury Mr « Wahid MELLOUKI ».

Dr Gisele EL DIB et Dr Alexandre TOMAS pour avoir participé à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Surtout à ceux qui se sont présentés le jour de ma soutenance, malgré une grève de la SNCF.

Je remercie Mr Georges DURRY, directeur du GSMA, pour m'avoir accueilli pendant les trois dernières années au sein du laboratoire.

J'adresse mes chaleureux remerciements à mes deux directeurs de thèse, Estelle Roth et Abdelkhalik Chakir, pour m'avoir encadré et accompagné pendant ces années de thèse ; pour avoir discuté, partagé et même négocié les idées. Je tiens à remercier Estelle pour son enthousiasme, sa motivation et son support lors des moments difficiles, son esprit optimiste, ouvert et son imagination riche. Je remercie en particulier Abdel pour son suivi, sa présence et son accompagnement tout au long des heures de manipe, sa disponibilité pour de longues discussions, pour son esprit de critique constructif. Je vous remercie pour m'avoir supporté pendant tout ce temps, pour m'avoir aidé à dépasser mes défauts et pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier également tous les gens qui ont fait partie de l'équipe « Réactivité des Processus Atmosphérique » : Mariam El Rachidi (rien de mieux qu'une compatriote pour me former sur les manipes), les thésards du Maghreb « Lyamine Messadia, Mohamed Errami et Hussein Bouya ». Et comme on dit, le meilleur pour la fin, un grand merci à Hélène Laversin, ta présence dans le laboratoire m'a beaucoup aidé pour bien finir cette expérience qu'est la thèse.

De même, je tiens à remercier le pôle technique du GSMA, pour leur soutien et pour m'avoir accueilli dans leur bureau pour partager des gâteaux. En particulier, je remercie Frédéric Polak, mon voisin du quartier Saint Rémi et le super fournisseur de pièces, ainsi que les autres membres de l'équipe, Grégory, les deux Nicolas, Bruno, Julien, Xavier et le chef de la sécurité Thomas (courage pour ton ouvrage « 101 façons de mourir dans un laboratoire de

recherche »). Je profite aussi de remercier le verrier de l'URCA Robert Chenaux qui est une personne passionné par son travail, par la recherche et qui est très ouvert aux discussions.

Je remercie aussi tous les thésards et les personnels du GSMA, en particulier les personnes du deuxième étage ; c'est vraiment une très belle ambiance que j'ai vécu pendant cette période. Une dédications spéciale pour Pascal Rannou, qui garde la porte de son bureau toujours grande ouverte pour tout le monde. Je remercie en particulier tous les non permanents, Alex, Hector, Jeremy et même Dani (je suis sûre que tu es espagnol) et les « anciennes », Irène et Mélanie.

Et tout à la fin je remercie ma petite famille du bureau, les anciens du bureau Charlotte et Clara, et la dernière arrivée, Cyrielle. Mais le plus grand merci va pour celui qui m'a accompagné le plus de temps, Christophe, c'est toi le Chef de bureau maintenant, je crois en toi, tu vas finir ta thèse et ça va être la meilleure.

Je remercie aussi tous les personnes du bâtiment 6 que j'ai connu pendant ma thèse, du GRESPI « Wael, Kfhaled, ... », de LISM, « Patrick » et l'ensemble de l'équipe d'Aerovia « Lionel, Gilberto, Flo, Benjamin, Riad mais aussi Olivier et »

Les Joueurs de foot du jeudi au campus « Youen, Jordanne, Mathieu ... »

Loin du campus et de la vie universitaire, je remercie les gens qui m'ont supporté et encouragé, Hassan et Samia vous êtes ma famille à Reims, merci de tout partager avec moi surtout la naissance de Maria. Je vous aime beaucoup.

Mes amis de Strasbourg : Ma3ssar, Bourini, Harfoush et Bounsi , du Liban : Nahaniho, Ali Batta et Nayzouk , Mostafa, Fouad et Sana...

Je remercie ma famille au Liban, mes parents, votre support me permet de faire face à tout car je sais que vous serez tout le temps à côté de moi, que Dieu vous protège. Mes frères je vous aime énormément malgré les distances qui nous sépare vous êtes dans mon âme, mon cœur et mon esprit. Mes oncles surtout Ziad et Houssam qui m'ont supporté depuis que je suis arrivé en France.



Dieu Merci

Résumé

Cette thèse établit le schéma de dégradation hétérogène du chlorpyrifos éthyl (CLP) sous l'action des radicaux OH et de l'ozone pour des dépôts de CLP sur des plaques de quartz et sous celle l'ozone pour différentes contaminations de sable en CLP. Les constantes cinétiques de la dégradation hétérogène sont déterminées dans un réacteur photo-chimique couplé à un système GC/MS. Le chlorpyrifos-oxon (CLPO) et le trichloropyridinol (TCP) sont les produits de dégradation détectés en phase hétérogène quels que soit l'oxydant et le support. La réactivité hétérogène du CLPO vis-à-vis de l'ozone et des radicaux OH est également étudiée. Les résultats montrent que les radicaux OH constituent la principale voie de dégradation hétérogène du CLP et que le CLPO est plus persistant que le CLP. Le CLPO peut être transporté loin de son point d'application. L'ozonolyse hétérogène du CLP sur du sable montre que la cinétique est dépendante de la contamination en CLP de manière exponentielle.

Le mécanisme réactionnel établi à partir de l'analyse des produits de dégradation en phase condensée prévoit la formation de petites molécules organophosphorées dont nous avons étudié la réactivité par rapport aux radicaux OH et au chlore atomique en phase gazeuse en fonction de la température. Le O,O,O-triéthylphosphate (TEP) et le diéthyle O,O-diéthyléthylphosphonate (DEEP) présentent des constantes de vitesse de supérieures à $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces molécules se dégradent donc rapidement dans l'atmosphère et sont source d'une pollution photochimique locale.

Enfin, pour compléter l'étude du devenir du CLP, son spectre UV est réalisé en phase gazeuse et sa constante de photolyse est déterminée à $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui implique une durée de vie de 16 heures vis-à-vis de la photolyse en phase gaz.

Mots Clés: pesticides, cinétique hétérogène, cinétique homogène, ozone, radicaux OH, durée de vie atmosphérique, spectre UV

Abstract

This thesis establishes the mechanism of heterogeneous degradation of chlorpyrifos (CLP) towards OH-radicals and ozone for CLP on quartz plaques and towards ozone for various contaminations of sand with CLP. The kinetic constants of the heterogeneous degradation are determined in a photo-chemical reactor coupled with a GC/MS. The chlorpyrifos-oxon (CLPO) and the trichloropyridinol (TCP) are the degradation products in the heterogeneous phase for different oxidizer and medium. The heterogeneous reactivity of CLPO towards ozone and OH-radicals are also studied. The results show that the OH-radicals constitute the main pathway of heterogeneous degradation of the CLP and that the CLPO is more persistent than the CLP. The CLPO can be transported far from its point of application. The heterogeneous ozonolysis of the CLP on sand shows that the kinetics are dependent of the contamination in CLP with an exponential behavior.

The mechanism established from the analysis of products detected in the condensed phase plans the formation of small organophosphate molecules transferred in the gas phase. We studied the reactivity of two volatile organophosphate molecules the O,O,O-triethylphosphate (TEP) and the O,O-diethylethylphosphonate (DEEP) towards OH-radicals and towards the atomic chlorine in gas phase as a function of the temperature. The TEP and the DEEP present rate constants above $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. These molecules thus quickly degrade in the atmosphere and are source of a local photochemical pollution.

Finally, to complete the degradation pattern of the CLP, its gas phase UV spectra is measured and its constant of photolysis is determined to $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, involving a photolysis life time of around 16 hours.

Keywords: pesticides, heterogeneous kinetics, homogeneous kinetics, ozone, OH-radicals, atmospheric life-times, UV-spectrum

REMERCIEMENTS.....	3
RESUME	5
ABSTRACT	6
LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TABLEAUX.....	16
INTRODUCTION	18
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	22
I. L'atmosphère	22
1. Les photo-oxydants atmosphériques	23
1.1. La photolyse	23
1.2. Les radicaux hydroxyles	24
1.3. L'ozone troposphérique	25
1.4. Les radicaux nitrates	26
1.5. Les radicaux chlores	27
2. Les composés organiques volatils (COV) et semi volatils (COSV).....	27
3. Les aérosols atmosphériques.....	28
II. Les pesticides	30
1. Définition.....	30
2. Utilisation	31
3. Contexte mondial	32
4. Contexte national	33
5. Réglementation.....	33
III. Les pesticides dans l'atmosphère	35
1. Teneur de pesticides dans l'atmosphère	35
2. Processus de contamination de l'atmosphère par les pesticides	36
2.1. Contamination au moment du traitement	36

2.2.	Contamination après épandage	36
3.	Transport	37
3.1.	Échelle locale	37
3.2.	Transport à grande échelle	37
4.	Élimination	37
4.1.	Dépôt sec	38
4.2.	Dépôt humide	38
4.3.	Élimination par réaction chimique	39
4.4.	Temps de vie	39
IV.	Réactivité atmosphérique des pesticides	40
1.	Réactivité des pesticides en phase gazeuse homogène	40
2.	Réactivité des pesticides en phase hétérogène	43
2.1.	Les modèles de chimie hétérogène	43
2.2.	Travaux existants sur la réactivité des pesticides en phase hétérogène	44
2.2.1	Mode de préparation de l'échantillon	44
2.2.2	Réacteurs utilisés	45
2.2.3	Résultats expérimentaux de réactivité hétérogène des pesticides	46
3.	Conclusion	48
V.	Le chlorpyrifos	48
CHAPITRE II : REACTIVITE HETEROGENE DU CLP ET DU CLPO SUR DES PLAQUES DE QUARTZ		52
I.	Introduction	52
II.	Matériels et méthodes	53
1.	Préparation des échantillons	53
2.	Génération de l'oxydant	54
2.1.	Génération de l'ozone	54
2.2.	Génération des radicaux OH	55
3.	Exposition dans le réacteur	56
4.	Extraction des dépôts et analyses	57
5.	Analyse par GC-MS	57
6.	Exploitation des résultats	60
6.1.	Ozonolyse	60
•	Langmuir-Hinshelwood	62
•	Eley-Rideal	63

6.2.	Réaction avec les radicaux OH.....	64
III.	Résultats et discussion	65
1.	Études préliminaires.....	66
1.1.	Volatilisation.....	66
1.2.	Photolyse.....	68
2.	Oxydation par l’ozone	69
2.1.	Conditions et résultats expérimentaux	69
2.2.	Détermination des constantes d’ozonolyse	73
2.2.4	Exploitation des résultats.....	73
-	Modèle de Langmuir Hinshelwood (LH).....	74
-	Eley-Rideal (ER)	76
2.2.5	Discussion.....	78
-	Comparaison des modèles :	78
-	Comparaison avec les données de la littérature.....	79
-	Comparaison avec d’autres composés.....	80
3.	Oxydation avec les radicaux OH	83
3.1.	Conditions expérimentales.....	83
3.2.	Résultats expérimentaux.....	84
3.3.	Discussion	87
3.4.	Comparaison avec la réactivité des autres composés.....	88
4.	Identification et taux de formation des produits de réactions	91
4.1.	Identification des produits de dégradation	91
4.2.	Taux de formation des produits de dégradation d’ozonolyse hétérogène	91
4.3.	Taux de formation des produits de dégradation d’oxydation hétérogène par les radicaux OH	93
5.	Mécanisme de formation des produits de dégradation	96
5.1.	Mécanisme d’oxydation hétérogène par les radicaux OH	96
5.2.	Mécanisme d’ozonolyse hétérogène	97
IV.	Implications atmosphériques	98
•	Formation des polluants secondaires	99
•	Calculs de la durée de vie.....	99
V.	Conclusion.....	101

**CHAPITRE III : ÉTUDE DE L’OZONOLYSE HETEROGENE DU CHLORPYRIPHOS
SUR DU SABLE..... 103**

I. Matériels et méthodes	104
1. Dopage du sable par le CLP	104
1.1. Caractérisation du sable	105
1.2. Préparation des dépôts	105
1.3. Extraction du CLP résiduel dans le sable	106
1.4. Analyse du CLP	107
2. Montage expérimental.....	109
2.1 Description	109
2.2 Conditions expérimentales.....	110
II. Résultats	112
1. Résultats expérimentaux.....	112
2. Analyse par les modèles ER et LH.....	116
III. Discussion	119
1. Paramètres cinétiques	119
1.1. Constante dérivée du modèle ER, k_{O_3}	119
1.2. Constantes dérivées du modèle LH, K_{O_3} et k_{max}	122
2. Identification et taux de formation des produits de dégradation.....	123
IV. Conclusion.....	127
CHAPITRE IV : SPECTROSCOPIE UV ET PHOTOLYSE DU CLP - REACTIVITE HOMOGENE DE PETITES MOLECULES ORGANOPHOSPHOREES.....	130
I. Introduction	130
II. Dispositifs expérimentaux.....	132
1. Dispositif de mesure de spectres UV	132
2.4. Protocole expérimental.....	133
2. Chambre de simulation atmosphérique.....	135
2.1. Spectromètre IRTF.....	135
2.2. Réacteur photochimique	136
2.3. Le système de photolyse	137
2.4. Couplage IRTF chambre de simulation atmosphérique	137
2.5. Analyse Par GC/MS/SPME	137
III. Études spectroscopiques.....	140
1. Conditions expérimentales et résultats	140
2. Caractéristiques générales du spectre UV	142

3.	Calcul de la constante de photodissociation à partir du spectre UV	143
IV.	Photolyse du CLP.....	144
1.	Conditions expérimentales et résultats:	144
2.	Schéma réactionnel de photolyse	147
V.	Oxydation par les radicaux OH et Cl	150
1.	Contexte Scientifique	150
2.	Oxydation par les radicaux OH.....	152
3.	Conditions expérimentales	152
4.	Résultats.....	155
5.	Discussion.....	159
5.1.	Évaluation des sources d'erreur	159
5.2.	Effet de la température	160
6.	Comparaison avec les données de la littérature	160
VI.	Oxydation par les radicaux Cl	162
1.	Conditions expérimentales	162
2.	Résultats et discussions.....	163
3.	Implications atmosphériques.....	165
VII.	Conclusion.....	166
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	168
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	174
	ANNEXE.....	183

Liste des Figures

Figure 1: Augmentation mondiale du chiffre d'affaire des pesticides et Répartition de la consommation sur les différentes familles des pesticides (UIPP 2012)	32
Figure 2: Structure chimique du Chlorpyrifos (CLP) $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	49
Figure 3: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique hétérogène avec les radicaux OH	56
Figure 4 : Volatilisation dynamique du CLP à 150 et 400 Torr.....	67
Figure 5 : Volatilisation en mode statique du CLP et du CLPO	68
Figure 6 : Photolyse du CLP et CLPO	69
Figure 7 : Cinétiques de dégradation du CLP à différentes concentrations d'ozone	71
Figure 8 : Cinétiques de dégradation du CLPO à différentes concentrations d'ozone.....	71
Figure 9 : Constantes cinétiques observées du CLP en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse	73
Figure 10 : Constantes cinétiques observées du CLPO en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse	74
Figure 11 : Linéarisation du modèle L-H pour le CLP	75
Figure 12 : Linéarisation du modèle L-H pour le CLPO	76
Figure 13 : $k'_{obs} - k_v$ en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse et modélisation par les modèles LH et ER pour le CLP.....	77
Figure 14 : $k'_{obs} - k_v$ en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse et modélisation par les modèles LH et ER pour le CLPO	78
Figure 15 : Représentation de $1/t \ln(CLP_0/CLP)$ en fonction de $1/t \ln(CPM_{PM0}/CPM_{PM})$ à 300 Torr	86
Figure 16 : Représentation de $1/t \ln(CLP_0/CLP)$ en fonction de $1/t \ln(CPM_{PM0}/CPM_{PM})$ à 400 Torr	86
Figure 17 : Représentation de $1/t \ln(CLPO_0/CLPO)$ en fonction de $1/t \ln(CPM_{PM0}/CPM_{PM})$, pour deux séries d'analyse.	87
Figure 18 : Représentation de $1/t \ln(CLPO_0/CLPO)$ en fonction de $1/t \ln(Terb_0/Terb)$, pour deux séries d'analyse.....	87
Figure 19 : Cinétique de dégradation du CLP et de formation du CLPO.....	92

Figure 20: taux de formation de CLPO en fonction de la disparition du CLP par ozonolyse.	92
Figure 21: Cinétique de dégradation du CLP et de formation du CLPO par réaction avec les radicaux OH.....	93
Figure 22: taux de formation de CLPO en fonction de la disparition du CLP par réaction avec les radicaux OH	95
Figure 23 : Oxydation du CLP par les radicaux OH selon la voie 1.....	97
Figure 24 : Oxydation du CLP par les radicaux OH selon la voie 2.....	97
Figure 25 : Mécanisme d'ozonolyse du CLP aboutissant à la formation du CLPO (voie 1)	98
Figure 26 : Mécanisme d'ozonolyse du CLP aboutissant à la formation du TCO (voie 2)	98
Figure 27 : Clichés en microscopie électronique à balayage du sable (a) et du quartz (b)	104
Figure 28: Représentation de la concentration de l'extrait en CLP en fonction de la concentration théorique à obtenir pour l'extraction de 1 ou 2 g de sable à différents dopages.	107
Figure 29 : Montage expérimental de l'ozonolyse hétérogène du sable dopé par du CLP	109
Figure 30: Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone.....	112
Figure 31: Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $25 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone.....	113
Figure 32 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone.....	113
Figure 33 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone.....	114
Figure 34 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone.....	114
Figure 35: Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à $10 \mu\text{g CLP.g}^{-1}$	116
Figure 36 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à $25 \mu\text{g CLP.g}^{-1}$	117

Figure 37 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 50 $\mu\text{g CLP.g}^{-1}$	117
Figure 38 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 75 $\mu\text{g CLP.g}^{-1}$	118
Figure 39 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 100 $\mu\text{g CLP.g}^{-1}$	118
Figure 40 : Constante cinétique de second ordre (k_{O_3}) en fonction du taux de recouvrement initial du sable θ_0	120
Figure 41 : Constante cinétique maximale (k_{max}) en fonction du dopage en représentation logarithmique.....	122
Figure 42 : Constante d'équilibre (K_{O_3}) en fonction du dopage.....	123
Figure 43 : Dégradation du CLP et formation du CLPO pour un dopage de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3}	124
Figure 44 : ΔCLPO en fonction de ΔCLP pour un dopage de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3}	125
Figure 45 : Dispositif expérimental pour l'étude des spectres d'absorption UV-Vis.....	133
Figure 46 : Chambre de simulation atmosphérique	139
Figure 47 : Spectre UV du CLP.....	141
Figure 48 : Variation de l'absorbance du CLP en fonction de la concentration du CLP en phase gaz à différentes λ	142
Figure 49 : Spectre UV du TCP dans une solution tampon de phosphate à PH 7 (échelle à gauche) (Dilling et al., 1984) et spectre du CLP en phase gaz (échelle à droite)	143
Figure 50 : Photolyse du CLP en phase gaz suivie par FTIR	145
Figure 51 : Photolyse du CLP en phase gaz par SPME/GC-MS	146
Figure 52 : Photolyse du CLPM en phase gaz suivie par FTIR.....	146
Figure 53 : Mécanisme de photolyse du CLP.....	149
Figure 54 : Structure chimique du TEP et du DEEP.....	150
Figure 55 : Spectres IR du DEEP et du Benzaldéhyde	155
Figure 56 : Spectres IR du TEP et du Benzaldéhyde.....	155
Figure 57 : Tracé de l'équation (71) pour le DEEP en fonction du Benzaldéhyde à différentes températures.....	157

Figure 58: Tracé de l'équation (71) pour le TEP en fonction du Benzaldéhyde à différentes températures.....	157
Figure 59: Tracé de la relation d'Arrhenius pour la réaction du DEEP et du TEP avec les radicaux hydroxyles.....	159
Figure 60: Constantes cinétiques de la réaction des radicaux OH avec le TEP déterminées dans cette étude et celles calculées d'après Aschmann et al. (2008)	161
Figure 61: Constantes cinétiques de la réaction des radicaux OH avec le DEEP déterminées dans cette étude et celles calculées d'après Aschmann et al. (2008).....	162
Figure 62: Évolution de la cinétique de la réaction du TEP avec les radicaux Cl	163
Figure 63 : Évolution de la cinétique de la réaction du DEEP avec les radicaux Cl.....	164

Liste des tableaux

Tableau 1 : Sources d'émission des aérosols atmosphériques en Tg.an ⁻¹ (Smithson, 2002)	28
Tableau 2 : Synthèse des constantes cinétiques en phase gaz concernant la photolyse (J_p) et la réaction avec les radicaux OH (k_{OH}) et l'ozone (k_{O_3}) de certains pesticides	42
Tableau 3 : Paramètres d'ozonolyse hétérogène (k_{O_3} : constante de second ordre, K_{O_3} : coefficient de partage de l'ozone entre la surface de la particule et la phase gazeuse, k_{max} : constante cinétique maximale de premier ordre) et d'oxydation hétérogène par les radicaux OH (k_{OH})	47
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du CLP	49
Tableau 5 : Conditions expérimentales d'analyse en GC-MS, rendement d'extraction, et performances analytiques pour le CLP, le CLPO, la terbuthylazine et le CPMPM	59
Tableau 6 : Conditions expérimentales des expériences de volatilisation et constantes de disparition	67
Tableau 7 : Conditions expérimentales en termes de densité optique et de concentration d'ozone en phase gazeuse associée	70
Tableau 8 : Constantes d'ozonolyse du CLP et du CLPO	72
Tableau 9 : Paramètres de l'ozonolyse hétérogène du CLP et du CLPO	79
Tableau 10 : Paramètres cinétiques d'ozonolyse de composés organiques	82
Tableau 11 : Conditions expérimentales des expériences de réaction hétérogène entre le CLP et le CLPO avec les radicaux OH	84
Tableau 12 : Rapport des constantes cinétiques de la réaction du CLPO avec les radicaux OH	85
Tableau 13 : Constantes cinétiques de la réaction des pesticides avec les radicaux OH. 90	90
Tableau 14 : Temps de vie du CLP et du CLPO et comparaison avec la littérature	99
Tableau 15 : Correspondance entre dopage et taux de recouvrement des grains de sable	106
Tableau 16 : Paramètres de la GC et du FID et performances analytiques.....	108
Tableau 17 : Conditions expérimentales en termes de dopage en CLP et concentrations d'ozone	111

Tableau 18: Conditions et résultats expérimentaux de l'ozonolyse hétérogène du CLP à différentes concentrations d'ozone et à différents dopages.....	115
Tableau 19: Paramètres cinétiques liés aux modèles LH et ER pour les différents dopages	119
Tableau 20 : Détermination du taux de formation de CLPO aux différents dopages et concentrations d'ozone.....	126
Tableau 21 : Conditions expérimentales des mesures des spectres UV.	140
Tableau 22: Constante de photolyse et durée de vie du CLP par photolyse estimées pour un rendement quantique d'absorption de 1 à différents angles zénithaux.	144
Tableau 23: Conditions expérimentales de photolyse dans la chambre de simulation.	145
Tableau 24: Constantes de photolyse mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique et perte par condensation sur ses parois	147
Tableau 25 : Paramètres expérimentaux utilisés dans l'étude de l'oxydation par les radicaux OH en phase gazeuse, du diéthyléthylphosphonate (DEEP) et du triéthylphosphate (TEP)	153
Tableau 26: Résultats expérimentaux pour le rapport R des constantes cinétiques et valeurs des constantes cinétiques correspondantes	158
Tableau 27: Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux OH et des molécules organophosphorés exprimées par la relation d'Arrhenius $k_{OH} = A \exp(B/T)$ et valeurs calculées à température ambiante	161
Tableau 28 : Conditions expérimentales des réactions du DEEP et du TEP avec les radicaux chlore avec les différentes références utilisées	163
Tableau 29 : Synthèse des constantes cinétiques de la réaction des radicaux Cl avec le DEEP et le TEP.....	164

Introduction

L'utilisation des pesticides remonte à 4500 ans avec l'utilisation du soufre par les Sumériens. Mais la grande consommation de ces molécules n'a eu lieu qu'après la deuxième guerre mondiale, avec le développement de la chimie organique. Bien vite, ces molécules se sont imposées dans la protection des cultures et ont joué un rôle important dans le développement de la production agricole ainsi que dans le contrôle de la propagation des maladies comme la malaria dans les années 40.

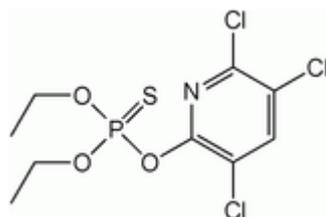
Cependant, quelques années plus tard les effets de toxicité liés à l'utilisation excessive des pesticides sont apparus. En Septembre 1962, l'ouvrage de la biologiste américaine Rachel Carson « Silent Spring » (Carson, 1962) discute de l'impact de l'utilisation excessive des pesticides. Beaucoup d'autres études menées sur l'impact des pesticides ont fait de ces composés un « Ennemi Public ». Le mot pesticide devient l'équivalent de toxique, dangereux et cancéreux dans la conscience collective. Pourtant, ces produits se retrouvent aujourd'hui partout dans notre vie. On les consomme dans l'eau, dans les fruits, les légumes et via de nombreuses autres sources. L'impact de ces composés n'est pas limité à la santé humaine, elle influence l'écosystème dans sa totalité.

Lors de leur utilisation, les pesticides sont largement dispersés : seul 10% de la quantité appliquée atteignent leur cible (van der Werf and Zimmer, 1998) et 30 à 50% passent dans l'atmosphère (Van den Berg et al., 1999). La présence de pesticides dans l'air ambiant intervient ainsi dès l'application. On note aussi la présence de produits de leur dégradation, parfois plus toxiques que les molécules parents. Les pesticides et leurs produits de dégradation sont aussi bien détectés en milieu rural qu'en milieu agricole, parfois bien loin de leur milieu d'application et à des concentrations dépassant quelques ng.m^{-3} . Ces molécules, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions climatiques se partagent dans les trois phases de l'atmosphère : particules, gouttelettes d'eau et phase gaz.

Il existe de nombreuses études de réactivité de pesticides en phase gazeuse (Atkinson et al., 1999; Feigenbrugel et al., 2006; Muñoz et al., 2011a, 2012; Le Person et al., 2007) mais beaucoup moins en phase hétérogène (Meng et al., 2010; Pflieger et al., 2011; Al Rashidi et al., 2011). En effet, la grande variété de matrices dans l'atmosphère (taille et nature des particules) et la grande variété chimique des pesticides synthétisés

rendent difficile l'établissement exhaustif de leur devenir dans l'atmosphère. Le manque de données sur la réactivité hétérogène des polluants organiques a causé une sous-estimation de leur durée de vie dans l'atmosphère (Hewitt and Jackson, 2009). En effet, des composés supposés avoir un impact local sont retrouvés loin de leur milieu d'utilisation. Certaines études estiment que les particules protègent les polluants organiques dans l'atmosphère vis-à-vis de leur réaction avec les oxydants. Les données expérimentales sur la réactivité hétérogène des pesticides sont faibles.

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail qui consiste à déterminer le devenir du chlorpyrifos et du chlorpyrifos-oxon en phase particulaire sous l'action de deux des principaux photooxydants atmosphériques, à savoir l'ozone et les radicaux hydroxyles:



Le chlorpyrifos (CLP)

Ce mémoire de thèse s'articule en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une présentation générale de l'atmosphère et des phénomènes qui s'y déroulent sont abordés. Nous évoquerons les pesticides et leur importance dans la vie quotidienne, leur utilisation, leur distribution dans l'environnement et leurs effets sur la santé en mettant l'accent sur la famille des organophosphorés (OP) et bien sûr sur le chlorpyrifos (CLP). Ce chapitre se termine par un état de l'art des travaux réalisés sur la cinétique de dégradation des composés organiques dans l'atmosphère, par photolyse et photo-oxydation par voie directe et indirecte, en phase gazeuse (homogène) ou à l'interface gaz/solide (hétérogène) en soulignant les travaux réalisés sur les OP's.

Dans le second chapitre « Réactivité hétérogène du CLP et du CLPO sur des plaques de quartz », nous précisons les techniques expérimentales développées pour les études de réactivité hétérogène du CLP et de son produit de dégradation détecté en phase hétérogène, le CLPO. L'intérêt d'étudier ce produit de dégradation est lié à son effet toxique. En effet, c'est lui qui confère les propriétés insecticides, en interagissant

directement sur le système nerveux. Les protocoles analytiques utilisés pour suivre la réactivité des différents systèmes réactifs étudiés sont détaillés. Ce chapitre inclut également le développement des méthodes de traitement des résultats utilisées pour extraire les paramètres cinétiques. Ces paramètres sont utilisés pour estimer la durée de vie hétérogène troposphérique du CLP et du CLPO par rapport à l'ozone et aux radicaux OH. Les mécanismes d'oxydation proposés nous permettent l'évaluation de l'impact de ces composés sur l'environnement.

Le chapitre III intitulé « Etude de l'ozonolyse hétérogène du Chlorpyriphos sur du sable. » concerne la caractérisation des paramètres cinétiques de l'ozonolyse hétérogène du CLP sur des grains de sable à différents taux de contamination. La seconde partie de ce chapitre concerne l'identification des produits formés et l'élucidation des schémas réactionnels d'ozonolyse.

Le chapitre IV intitulé « Spectroscopie UV et photolyse du CLP - Réactivité homogène de petites molécules organophosphorées » concerne l'étude cinétique de la réaction, en phase gazeuse, entre les radicaux OH et de petites molécules organophosphorées. Ces composés sont attendus en phase gazeuse dans l'oxydation atmosphérique du CLP. Leur étude cinétique vis-à-vis des radicaux OH et Cl est effectuée au moyen d'une chambre de simulation rigide couplée avec un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier. En outre, le spectre d'absorption UV du CLP est enregistré dans le but de déterminer la contribution des processus de photolyse dans leur dégradation atmosphérique d'une part et d'autre part d'enrichir les bases de données spectroscopiques. La constante de photolyse du CLP est déterminée relativement à celle du chlorpyriphos méthyle et le rendement quantique effectif en est déduit.

Enfin, ce manuscrit se termine sur une conclusion synthétique des principaux résultats obtenus et propose des pistes de recherche futures.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I. L'atmosphère

L'atmosphère est l'enveloppe gazeuse qui entoure notre planète et assure la vie sur terre. Elle est divisée en plusieurs couches dont la plus basse est la troposphère. Cette couche est en contact avec la croûte terrestre, elle s'étend sur 15 km à partir de la surface et contient 90 % de la masse de l'atmosphère (Hewitt and Jackson, 2009). L'azote et l'oxygène sont les principaux constituants de la troposphère pour 78 et 21 % respectivement. D'autres éléments comme l'Argon (1%), le CO₂ et la vapeur d'eau s'y trouvent en pourcentages plus faibles.

Les polluants de l'atmosphère (composés organiques volatils, particules, gaz à effet de serre, oxydants, métaux lourds,...) sont émis dans la troposphère et sont sujets à différentes transformations chimiques et physiques. Ils sont classés en deux catégories : les polluants primaires et les polluants secondaires dérivant de la transformation des premiers dans l'atmosphère. L'émission des polluants est en rapport avec l'activité humaine dite anthropique ou naturelle dite biogénique. Des gaz comme les SO_x et les NO_x, certains composés organiques volatils (COV) sont classés dans la première catégorie, alors que l'ozone dont la formation résulte de la réaction des polluants primaires, est un polluant secondaire.

La composition chimique de la troposphère a beaucoup changé au cours des dernières décennies. Des comparaisons entre les enregistrements montrent que la concentration d'ozone a augmenté d'un facteur trois durant les derniers 100 ans, la concentration en méthane a doublé pendant les derniers 150 ans et la concentration du N₂O a augmenté de 15% en comparaison avec les valeurs avant la révolution industrielle (Smithson, 2002). La composition chimique de la troposphère varie beaucoup d'un

endroit à l'autre, entre des zones urbaines et des zones rurales ou entre zones océaniques et désertiques. Il en résulte une composition complexe au niveau de la phase dans laquelle sont ces composés et de leur nature chimique.

1. Les photo-oxydants atmosphériques

La troposphère est un milieu à caractère oxydant capable de dégrader et de transformer la plupart des composés chimiques émis tels que les composés organiques volatils (COV), les composés organiques semi volatils (COSV), les oxydes d'azotes, les oxydes de soufre, etc. La composition de l'atmosphère en composés « traces » et leur persistance dépendent de ces processus de transformation. Ils sont principalement initiés par photolyse directe sous l'action des rayonnements solaires, ou par réaction avec des agents oxydants qui sont les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), les radicaux nitrates ($\cdot\text{NO}_3$), l'ozone (O_3) et les radicaux chlores ($\cdot\text{Cl}$).

1.1. La photolyse

La photolyse est la dissociation des molécules par absorption du rayonnement solaire. Dans la troposphère, les réactions de photolyse se produisent pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

Si l'énergie du photon est suffisante pour que la molécule passe à un niveau d'énergie supérieur, la molécule se retrouve à l'état excité et peut soit libérer cette énergie et revenir à l'état fondamental, soit se dissocier dans une réaction de photolyse de premier ordre.



$$-\frac{d[A]}{dt} = J_p[A] \quad (2)$$

Avec A le composé photolysé, $h\nu$ l'énergie absorbée d'une fréquence ν et J_p la constante de réaction qui dépend de quatre paramètres, reliés par l'équation suivante:

$$J_p = \int \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3)$$

Avec λ les longueurs d'onde de radiation solaire au niveau de la troposphère : 290-800 nm.

Le flux actinique, $F(\lambda)$, correspond à l'intégralité de lumière que la molécule peut recevoir aux différents angles de l'espace. Ces rayonnements peuvent provenir directement du soleil ou des rayonnements réfléchis par des surfaces.

$\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'adsorption. Elle traduit l'absorption d'un rayonnement λ par une molécule. Elle est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$.

$\Phi(\lambda)$, le rendement quantique, est la probabilité qu'une molécule soit photolysée après absorption du photon de longueur d'onde λ .

La réaction de photolyse dépend surtout des conditions climatiques, de l'ensoleillement et de la position géographique (angle zénithal). Ce processus joue un rôle très important dans la formation des photooxydants et confère ainsi le caractère oxydant à l'atmosphère.

1.2. Les radicaux hydroxyles

Les radicaux OH sont considérés comme les principaux oxydants dans l'atmosphère. Ils sont principalement formés par photolyse de l'ozone à des longueurs d'onde ≥ 300 nm (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999) :



Dans les zones polluées, la photolyse de l'acide nitreux (HONO), du formaldéhyde (HCHO), du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et de l'acétone (CH_3COCH_3) constituent d'autres sources de formation des radicaux OH.

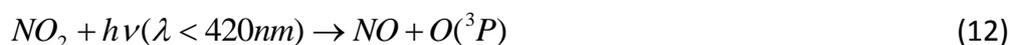


Une autre source d'OH moins importante consiste en la réaction de l'ozone avec les radicaux HO₂ et les alcènes. Dans certaines conditions la réaction de l'ozone avec certains alcènes peut être considérée comme source importante de production de radicaux hydroxyles (Paulson and Orlando, 1996).

La durée de vie de ces radicaux est courte en raison de leur forte réactivité. Les réactions des polluants avec les radicaux OH impliquent la régénération de ces radicaux (Seinfeld and Pandis, 2012). Comme les principales voies de formation de ces radicaux sont induites par la photolyse, la concentration des radicaux hydroxyles varie entre 5 10⁵ molécules.cm⁻³ la nuit et 2 10⁷ molécules.cm⁻³ le jour (Seinfeld and Pandis, 2012).

1.3. L'ozone troposphérique

C'est l'agent oxydant le plus abondant dans l'atmosphère, on le trouve en grande partie se trouve dans la stratosphère. Une petite partie de l'ozone dans la troposphère (10%) provient de la stratosphère, la majorité étant formée par photolyse du NO₂ à des longueurs d'onde inférieures à 420 nm. Dans la troposphère, sans pollution, un cycle photochimique naturel de production d'ozone existe entre NO₂, NO et O₃ :



où M est une molécule du milieu, généralement N₂ ou O₂.

L'émission de NO₂ et de COVs par les activités anthropiques perturbe cet équilibre naturel du cycle photochimique de l'ozone en entraînant une accumulation d'ozone troposphérique (Vingarzan, 2004). En effet, l'oxydation des COV conduit à la formation d'hydro-peroxyde HO₂ ou de radicaux peroxydes RO₂. Ces radicaux peuvent réagir avec NO rompant l'équilibre décrit par les réactions (12) à (14) en générant NO₂ via (15) :



Le dioxyde d'azote ainsi produit alimente le cycle de production d'ozone (12) à (14).

L'augmentation de la concentration de l'ozone dans les zones urbaines peut avoir de graves impacts sur la santé. La concentration de l'ozone troposphérique varie entre 30 et 40 ppb (Vingarzan, 2004), mais elle peut atteindre 80 à 150 ppb suite aux réactions entre les COVs et les radicaux NO. A l'inverse des radicaux OH, la durée de vie de l'ozone est suffisamment longue pour maintenir sa concentration dans la nuit. L'ozone peut donc réagir la journée comme la nuit (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

1.4. Les radicaux nitrates

L'oxydation pendant la nuit n'est pas limitée à la présence de l'ozone. En absence d'une source de photolyse, NO₂ peut réagir avec l'ozone pour former le radical nitrate NO₃:



La concentration de NO₃ est faible, mais ce radical peut avoir un rôle important dans les réactions d'oxydation nocturnes. Sa concentration pendant la nuit peut atteindre 350 ppt (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

Le jour, ces radicaux sont rapidement photolysés à des longueurs d'onde inférieures à 670 nm, formant du NO₂ ou NO :



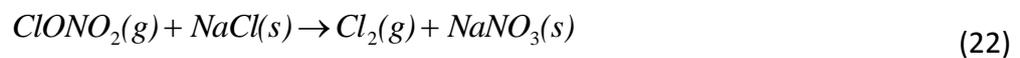
La durée de vie diurne du radical nitrate est de 5 secondes (Hewitt and Jackson, 2009). De ce fait, son activité oxydante dans l'atmosphère n'est importante que la nuit.

1.5. Les radicaux chlores

La formation des radicaux chlores a plusieurs origines. L'évaporation de l'eau de mer entraîne des particules de NaCl dans l'atmosphère qui réagissent avec N_2O_5 pour former $ClNO_2$ photolysable en NO_2 et Cl (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999) :



Une autre voie de production des radicaux chlore consiste en la réaction de $ClONO_2$ avec NaCl qui forme Cl_2 photolysable en chlore radicalaire.



Selon les régions du globe, la concentration des radicaux chlore varie entre 10^3 à 10^6 radicaux.cm⁻³. Elle est relativement plus élevée dans les régions côtières (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). Malgré sa faible concentration la réactivité de Cl est non négligeable et son rôle est significatif dans les zones au bord de la mer ou les zones où se forment d'importantes quantités de Cl_2 et donc de Cl.

2. Les composés organiques volatils (COV) et semi volatils (COSV)

Selon la norme NF ISO 16000-6 les composés organiques sont classés selon leur température d'ébullition. On distingue (WHO 2000) :

- Les composés organiques très volatils dont la température d'ébullition est située dans l'intervalle 50 -100 °C ;
- Les composés organiques volatils dont la température d'ébullition est située dans l'intervalle 50-100 °C à 240-260°C ;
- Les composés organiques semi-volatils (COSV) dont la température d'ébullition est située dans l'intervalle 240 - 260 °C à 380 - 400°C ;
- Les composés organiques adsorbés ou associés à des particules dont la température d'ébullition est supérieure à 380 °C.

La dégradation atmosphérique de ces composés est initiée par les photooxydants cités ci-dessus. La réaction initiale se déroule principalement par transfert d'hydrogène et/ou par addition du photooxydant sur une double liaison éthylénique si elle existe. Les composés organiques volatils se dégradent en grande partie en phase gazeuse alors que la dégradation des COSV peut se produire dans les phases : gazeuse et condensée.

3. Les aérosols atmosphériques

Ce sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère. Leur composition est très variable (Tableau 1). La distribution en taille, en nombre et en nature des aérosols varie d'une région à l'autre en fonction des sources, naturelles et/ou anthropogéniques. On distingue deux types d'aérosols : les aérosols primaires, émis directement dans l'atmosphère et les aérosols secondaires formés par des processus de transformation chimique (Tableau 1).

Tableau 1 : Sources d'émission des aérosols atmosphériques en Tg.an⁻¹ (Smithson, 2002)

Composition des aérosols			IPCC* 2001	Taille des aérosols
naturel	primaire	sel-marin	3340	grossier maj.
		poussière minérale	2150	grossier maj.
		aérosol organique/biogénique	56	grossier
		poussière volcanique	33	grossier
	secondaire	sulfate biogénique	57	Fin
		sulfate volcanique	21	Fin
		nitrate	3,9	Fin/ grossier
		COV biogénique	16	Fin
anthropique	primaire	industriel	100	Fin/ grossier
		organique	82	Fin
		noir de carbone	12,1	Fin maj.
		combustion de biomasse	59,7	Fin
	secondaire	sulfates	122	Fin
		nitrate	14,2	Fin/ grossier
		COV	0,6	Fin

*IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)

Le tableau 1 donne un aperçu des principales sources d'émission des aérosols. Une grande proportion, en masse, est d'origine naturelle avec:

- Les particules de sel marin qui représentent une grande partie de l'aérosol atmosphérique. Ces aérosols sont générés lors du processus de formation des embruns marins et sont constitués de sels marins riches en Na, Cl, Ca, K, S, Mg. Les gouttes d'eau de mer propulsées dans l'atmosphère peuvent retomber dans la mer, rester en suspension dans l'atmosphère et être transportées (Majewski and Capel, 1996). La majorité de ces particules a un diamètre qui dépasse le micromètre.
- Les particules minérales, d'origine terrigène, qui ont une composition chimique proche de celle du sol. On retrouve du quartz, du calcium, du fer et d'aluminium, souvent sous forme d'oxydes (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999; Seinfeld and Pandis, 2012). Les particules désertiques comptent pour 37% des aérosols dans l'atmosphère, soit une moyenne de production annuelle de 300 Tg.an⁻¹ (Tableau 1). La distribution de ces particules se répartit en deux catégories : les grosses, de diamètre 10-200 µm principalement formées de quartz et les petites, avec un diamètre < 10µm principalement formées de calcaire (Hewitt and Jackson, 2009). Ces particules sont considérées inertes à cause de leur nature chimique. Plus de 80% de ces particules ont un diamètre qui varie de un à plusieurs µm.

Les aérosols primaires d'origine anthropique sont constitués essentiellement de particules carbonées (HAP, dioxines, particules métalliques). Les aérosols secondaires d'origine anthropique sont produits suite à des transformations physico-chimiques des composés gazeux. Ces aérosols d'origine anthropique ont généralement un diamètre inférieur au micromètre.

La composition et l'origine des aérosols est donc complexe et des campagnes de mesure des aérosols atmosphériques ont montré que, de manière générale, les principaux constituants des particules atmosphériques sont (Pöschl, 2005; Putaud et al., 2004; Roth et al., 2008) :

- les sulfates, les nitrates, l'ammonium, les sels marins,
- la matière minérale (silice, silicates),

- les composés organiques (acides carboxyliques, polymères ou substances type acide humique, protéines hydrocarbures ou alcools aliphatiques, HAP, bactéries, cellulose..)
- le carbone élémentaire.

Chacune des catégories entre pour 10 à 30% dans la composition globale (Pöschl, 2005).

II. Les pesticides

Selon les résultats publiés par les Nations Unies en Juin 2012 (Nations Unies, 2012), la population globale est passée de 2,5 milliards en 1950 à 6,9 milliards en 2010. Cette augmentation entraîne une augmentation de la demande en matière alimentaire pour répondre aux besoins de la population. Pour assurer ce besoin, il faut maintenir une production constante, de bonne qualité et d'un coût raisonnable. Or, l'attaque des cultures par les ravageurs entraîne de grandes pertes estimées entre 10 et 90 % et nécessite l'emploi de pesticides (J.B. Unsworth et al., 1999). Après la deuxième guerre mondiale, l'utilisation des pesticides de la famille des organochlorés a permis de grands progrès dans le domaine de l'agriculture, permettant d'assurer la production alimentaire pour une population croissante. L'utilisation de ces produits est devenue incontournable. Cependant, leur utilisation excessive a impliqué l'apparition d'effets toxiques et néfastes sur la santé humaine et de plus certains insectes ont développé une résistance contre ces molécules. De ce fait, plusieurs réglementations gouvernementales ont été publiées pour contrôler l'utilisation de ces molécules. Depuis, le mot pesticide est devenue équivalent de dangereux et de toxique.

1. Définition

Le mot pesticide est la combinaison du préfixe "pest" et du suffixe "cide". Le préfixe vient de l'anglais "pest" qui signifie "ravageur" ou organisme nuisible, animal ou végétal, pour l'homme et/ou ses activités et le suffixe signifie "tuer". Le terme pesticide est donc utilisé pour désigner les substances utilisées pour éliminer ou contrôler tout organisme jugé indésirable pour l'activité humaine que ce soit des plantes, animaux, bactéries ou champignons (ORP, 2014).

Selon l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES), les pesticides regroupent les produits phytopharmaceutiques (préparations destinées à protéger les végétaux et les produits de culture), les biocides (substances ou préparations destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique) et les antiparasitaires à usage humain et vétérinaire. Cette nomenclature est disponible dans la directive européenne 91/414/CE du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytosanitaires et la directive européenne 98/8/CE du 16 février concernant la mise sur le marché des produits biocides (ANSES, 2010).

Les pesticides peuvent être classés selon différents critères: leurs utilisations (insecticides, herbicides ...), leurs structures chimiques (organochlorés, organophosphorés ...) et leur mécanisme biologique d'intoxication. Un classement des pesticides selon l'EPA (Environmental Protection Agency) les regroupe selon la cible sur laquelle ils agissent et différencie les algicides (algues), antimicrobiens (virus et microbes), attractants (attire les ravageurs), biopesticides (pesticides naturels), biocides (microorganismes), désinfectants, fongicides (champignons), herbicides (mauvaises herbes), insecticides (insectes) molluscicides (escargots et limaces), nématicides (nématodes), rodenticides ou raticides (rongeurs), etc...(US EPA)

2. Utilisation

L'utilisation des pesticides remonte à plusieurs siècles. La première utilisation connue concerne les Sumériens (troisième millénaire av JC) qui ont utilisé le soufre pour contrôler les insectes et les mites. Dix siècles plus tard, les chinois ont utilisé le mercure et l'arsenic pour traiter les poux. Le goudron a également été utilisé sur des troncs d'arbre pour piéger les insectes rampants. Au XIX^{ème} siècle des produits issus du développement de la chimie minérale, comme l'acéto-arsénite de cuivre, le sulfate de nicotine et l'arséniate de calcium, étaient largement utilisés (J.B. Unsworth et al., 1999).

Tous ces produits n'étaient pas suffisamment efficaces. Le développement de la chimie organique au XX^{ème} siècle et les recherches militaires au cours de deux guerres mondiales pour des armes chimiques (gaz de combat) produisent de nouveaux pesticides.

Le DDT est l'une des célèbres molécules synthétisées pour la première fois en 1874 et dont les propriétés insecticides ont été révélées par le chimiste suisse Paul Hermann Müller en 1939, qui reçut la prix Nobel en 1948 pour cette découverte.

Les années 70 et 80 ont vu l'interdiction des pesticides organochlorés qui ont été remplacés par les organophosphorés et les carbamates. A la même période est apparu l'herbicide le plus vendu à l'échelle mondiale, le glyphosate, ainsi que d'autres herbicides (dinitroaniline, cyclohexandione), insecticides (avermectin, benzoylurée ...) et fongicides (triazole, morpholine, imidazole, pyrimidine). Très vite des problèmes de persistance et de toxicité relative à l'utilisation de ces molécules sont apparus exigeant leur remplacement. Les recherches à la fin du XX^{ème} siècle se sont focalisées sur l'étude de nouvelles molécules possédant une meilleure sélectivité et une moindre persistance.

3. Contexte mondial

La consommation mondiale en pesticide présente une croissance continue, avec un chiffre d'affaire de 45-50 milliards de dollars pour 2011 selon (Matthews et al., 2014; UIPP, 2012) (Figure 1). Ces chiffres ne représentent pas la consommation réelle, car ils ne prennent pas en compte le stockage et le déstockage.

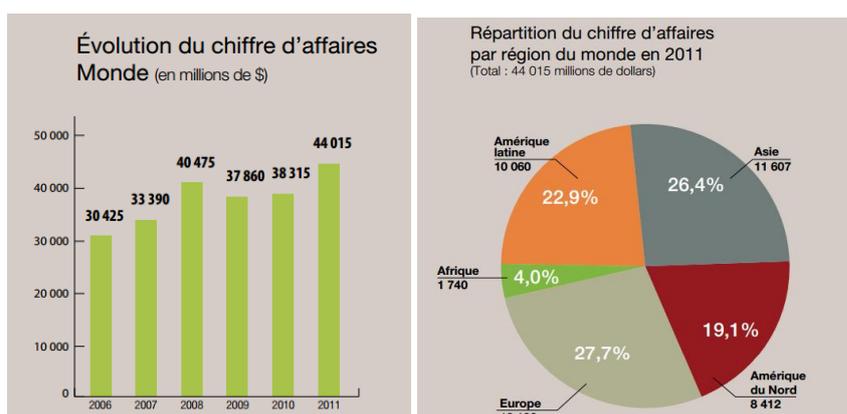


Figure 1: Augmentation mondiale du chiffre d'affaire des pesticides et Répartition de la consommation sur les différentes familles des pesticides (UIPP 2012)

En tonnage, la consommation mondiale des pesticides est estimée à deux millions de tonnes par an dont 45% en Europe et 25% aux États Unis. D'autres pays moins développés comme l'Inde ne consomment que 3,75% malgré sa population élevée (De et al., 2014)

4. Contexte national

La part française de la production végétale européenne est la plus importante avec 20% de la production européenne. La France occupe ainsi la première place en terme de surface de viticulture et la troisième en terme de surface en légumes frais derrière l'Italie et l'Espagne (Eurostat, 2007)

L'agriculture française est relativement gourmande en pesticides, avec un chiffre d'affaire de près de deux milliards d'euros et un tonnage de l'ordre de 63000 tonnes (Eurostat, 2007).

5. Réglementation

Face à l'utilisation massive de pesticides au XX^{ème} siècle et aux effets indésirables de ces produits, les gouvernements ont été obligés de réagir. Plusieurs textes législatifs ont été élaborés pour garantir la sécurité publique et protéger l'environnement par rapport à l'utilisation des pesticides. Ces réglementations varient d'un pays à l'autre.

Elles ne cessent de se développer et d'évoluer en fonction des observations et des recherches scientifiques sur le comportement environnemental et toxicologique de ces molécules. Sur le plan international, la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance (CPATLD ou LRTAP) de 1979 définit les polluants organiques persistants (POP's) comme des substances organiques qui :

- i) possèdent des caractéristiques toxiques;
- ii) sont persistantes;
- iii) sont susceptibles de bioaccumulation;
- iv) peuvent aisément être transportées dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et se déposer loin du lieu d'émission;
- v) risquent d'avoir des effets nocifs importants sur la santé et l'environnement aussi bien à proximité qu'à une grande distance de leur source.

Dans le Protocole d'Aarhus en 1998, dont le but est d'éliminer les émissions de POP's (Polluants Organiques Persistants), 16 substances sont visées en raison de leur caractère toxique. Elles incluent 11 pesticides, deux produits chimiques industriels et 3 autres produits contaminants.

La convention de Stockholm adoptée en 2001 et entrée en vigueur en 2004 couvre 12 POP's prioritaires qui sont produits intentionnellement ou non intentionnellement. La production non intentionnelle de ces substances provient de sources diverses, telles que la combustion domestique ou les incinérateurs de déchets. Ces 12 POP's prioritaires sont l'aldrine, le chlordane, le dichlorodiphényltrichloréthane (DDT), le dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, le mirex, le toxaphène, les polychlorobiphényles (PCB), l'hexachlorobenzène, les dioxines et les furanes. Dans un premier temps, la convention vise à interdire la production et l'utilisation de 9 premiers POP's et à limiter la production et l'utilisation de la dixième substance. Quant aux deux derniers POP's, il s'agit de limiter leur production involontaire et leurs rejets dans l'environnement. Les dispositions de la convention ne s'appliquent pas aux quantités de substances chimiques destinées à la recherche en laboratoire.

La France se doit de respecter la réglementation européenne et les engagements internationaux signés. Au niveau national, la réglementation française a réagi contre les problèmes d'usage excessif de pesticide en établissant une première loi d'homologation dès 1943. D'autres mesures au niveau national ont été élaborées comme le Grenelle de l'Environnement (septembre 2008) dans lequel le gouvernement a pris l'engagement d'une réduction de moitié de l'usage des pesticides en 10 ans et d'une réduction progressive de la liste des substances autorisées mises sur le marché.

Le règlement européen (règlement n°1907/2006) intitulé "*Reach*" est entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne. D'ici 2018, plus de 30 000 substances chimiques seront étudiées pour recenser, évaluer et contrôler la production, l'importation et la mise en marché européenne (ORP, 2014).

III. Les pesticides dans l'atmosphère

Après application, un pesticide peut contaminer tous les compartiments de l'environnement : l'eau, le vivant, le sol et l'air. Le comportement de ces composés dans l'air est de loin le moins étudié en comparaison avec l'eau ou le sol.

1. Teneur de pesticides dans l'atmosphère

L'analyse qualitative et quantitative des pesticides dans l'air extérieur a fait l'objet de nombreuses investigations depuis les années 95 (Millet et al., 1997; Yao et al., 2006, 2008). En France, les associations de surveillance de la qualité de l'air se sont également impliquées dans ces mesures depuis une dizaine d'années (Champagne Ardenne, 2008; Atmo Champagne Ardenne, 2003; Atmo-poitou-charentes, 2002; Coscollà et al., 2010, 2011).

Les concentrations en pesticides dans l'air s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur du pg.m^{-3} à plusieurs centaines de ng.m^{-3} (Bailey and Belzer, 2007; Borrás et al., 2011; Hart et al., 2012; Millet et al., 1997). Elles vont dépendre de différents facteurs liés à l'intensité de la source (proximité de la parcelle, programme de traitement, mode d'application), aux propriétés physico-chimiques du pesticide et aux conditions météorologiques. Après le traitement, la volatilisation ou l'érosion éolienne vont également contribuer à une contamination du compartiment atmosphérique. Ainsi, les concentrations en milieu agricole ou viticole sont globalement plus riches en pesticides dans l'air avec des pics de concentration lors de leur application sur les cultures (Scheyer et al., 2007). Les niveaux de concentration en milieu urbain sont toutefois significatifs témoignant d'un transport à moyenne distance.

Dans l'atmosphère, un pesticide est soumis à de nombreux processus physico-chimiques plus au moins complexes qui contrôlent sa répartition dans les différentes phases de l'atmosphère. Ainsi, les pesticides peuvent se trouver sous forme gazeuse, liquide ou particulaire. La pression de vapeur du pesticide est le paramètre déterminant dans sa répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire (Scheyer et al., 2008 ; Coscollà et al., 2011).

2. Processus de contamination de l'atmosphère par les pesticides

Il y a deux processus de contamination de l'atmosphère par les pesticides : au moment du traitement et après épandage.

2.1. Contamination au moment du traitement

Les émissions de pesticides dans l'air par déviation lors du traitement varient entre 1 et 75 % de la quantité appliquée (Clendening et al., 1990). Cette perte peut même atteindre 90% dans certain cas (Aubertot et al., 2005). Une partie de cette perte rejoint le sol rapidement par déposition après un parcours d'une faible distance dans l'air et une autre dérive au loin. Cette dérive est principalement dépendante de la méthode d'application et des propriétés de la formulation..

2.2. Contamination après épandage

Une fois déposés sur les cultures, les pesticides peuvent être transférés dans l'atmosphère par évaporation, érosion éolienne, sublimation et désorption. La volatilisation est un processus continu, engendrant des pertes qui peuvent être importantes. En effet, dans certains cas, 80 à 90 % du pesticide s'évaporent en quelques jours (Bedos et al., 2002). La vitesse de volatilisation est dépendante de la pression de vapeur du composé, de son interaction avec la surface et bien évidemment des conditions climatiques (Majewski and Capel, 1996; Mayer et al., 1978). L'humidité du sol peut influencer indirectement la volatilisation, en diminuant le nombre de sites d'adsorption sur le sol par effet de compétition avec le pesticide (Bedos et al., 2002).

L'érosion éolienne est une autre voie de transfert vers l'atmosphère. Généralement, cette voie est moins importante que la volatilisation (Glotfelty et al., 1990). Les facteurs contrôlant ce phénomène comprennent la vitesse du vent, les précipitations, la température et la nature de la culture (Chepil and Woodruff, 1963). Les grandes particules (500-1000 μm) tendent à rouler au niveau du sol et ne passent pas dans l'air, mais elles peuvent se fragmenter en plus petites particules. Les particules de diamètre entre 100 et 500 μm peuvent se déplacer par saltation. Ces particules peuvent être emportées sur de grandes distances avec le vent avec des sauts qui peuvent atteindre des hauteurs d'un mètre (Mégie and Peuch, 2005).

3. Transport

3.1. Échelle locale

Une fois volatilisés, les pesticides se retrouvent dans la couche limite atmosphérique (CLA), c'est la couche inférieure de l'atmosphère en contact avec la surface terrestre. Cette couche joue un rôle important dans les mouvements verticaux et horizontaux des pesticides en phase gaz. Le mouvement vertical des polluants dans la CLA est contrôlé par la variation des conditions atmosphériques. Pendant la journée la convection provoquée par le réchauffement du sol renforce les processus de mélange dans cette couche (Moeng and Wyngaard, 1989). Tout produit libéré dans cette couche sera bien mélangé. En fin de journée, la diminution de la température, entraîne la diminution de la hauteur de la CLA et l'apparition de la couche nocturne qui est stable. Les pesticides peuvent alors être transportés horizontalement, sans être fortement mélangés ou dilués (Hewitt and Jackson, 2009; Majewski and Capel, 1996).

3.2. Transport à grande échelle

Le transport à grande échelle est défini comme le transport sur des centaines de kilomètres, loin du milieu d'application. Les pesticides passent dans la zone de troposphère libre, c'est à dire la couche au-dessus de la couche limite. Le temps de transport est de plusieurs semaines à quelque mois (Dickerson et al., 1987). Les pesticides peuvent aussi passer dans la haute troposphère ou la stratosphère pour une large dispersion. Une fois dans les hautes couches la circulation des vents contrôle le transport à grande échelle. C'est le cas pour des composés comme le DDT, HCH et HCB qui ont été détectés en Arctique (Addison et al., 1986; Muir et al., 1988).

4. Élimination

Dans l'atmosphère, deux phénomènes peuvent déterminer la durée de vie des polluants : la déposition et la réactivité chimique. Les pesticides en phase gaz ou en phase particulaire (adsorbés sur des particules) sont concernés par les mêmes processus d'élimination.

Le phénomène de déposition est classé en deux catégories. L'une est reliée aux précipitations et appelée dépôt humide, et l'autre dépôt sec. Le taux d'élimination par ces

processus dépend des caractéristiques physico-chimiques des particules, du taux de précipitations et des conditions climatiques (Majewski and Capel, 1996).

4.1. Dépôt sec

Il traduit la déposition sèche d'un pesticide sous forme d'aérosol ou associé à des particules. Dans l'atmosphère, les pesticides peuvent être adsorbés sur des particules soit avant transfert dans l'atmosphère par érosion, soit par adsorption dans l'atmosphère. La répartition d'un composé entre la phase gaz et la phase particulaire est déterminé par son coefficient de partition K_p ($m^3 \cdot \mu g^{-1}$), donnée par la relation suivante:

$$K_p = \frac{[P]}{[G].[PS]} \quad (24)$$

Avec [P] et [G] respectivement les concentrations du composé en phase particule et en phase gaz en $\mu g \cdot m^{-3}$, et [PS] la concentration des particules en suspension ($\mu g \cdot m^{-3}$) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

Les dépôts secs dépendent principalement de la gravité, des turbulences au niveau du sol. Le taux de déposition par voie sèche dépend de la taille des particules, de leur volume et de leur masse. Les grandes particules ont tendance à se déposer plus rapidement que les petites.

4.2. Dépôt humide

L'importance de ce phénomène est dépendante de la fréquence et de l'intensité des précipitations. On distingue le rainout du washout.

Le rainout concerne la condensation d'eau sur la particule de polluant au sein d'un nuage (lessivage dans le nuage). Les molécules phytosanitaires en phase gazeuse ou liées aux particules participent aux processus microphysiques de formation des nuages ou du brouillard et se trouvent incluses dans les nuages.

Le washout concerne l'élimination des pesticides par lessivage suite à la collision entre les particules et les gouttes d'eau. Les particules sont alors entraînées par les gouttes dans leur chute.

Les petites particules sont principalement éliminées par dépôt humide par rapport au dépôt sec. Les pesticides dont l'adsorption sur les particules est favorisée, peuvent donc être éliminés par dépôt sec et/ou humide selon la taille des particules. (Pankow, 1994; Sanusi et al., 1999; Scheyer et al., 2008).

4.3. Élimination par réaction chimique

Comme tout composé organique, une fois dans l'atmosphère le pesticide peut subir l'agression des différents photooxydants atmosphériques : radicaux OH, NO₃, Cl, molécule d'ozone et photolyse. Ces processus peuvent se produire en phase gazeuse, à la surface d'une particule ou dans la phase condensée. Ces réactions jouent un rôle important dans la persistance des pesticides et sur leur dispersion atmosphérique. Les études cinétiques et mécanistiques de ces polluants permettent d'une part de calculer leur durée de vie et de comprendre leur devenir atmosphérique. La réactivité homogène et hétérogène des pesticides est abordée en détail dans les paragraphes qui suivent.

4.4. Temps de vie

La détermination de ce paramètre est essentielle pour comprendre le devenir d'un polluant dans l'environnement et sa capacité à être transporté et dispersé dans l'atmosphère. Comme décrit précédemment, l'élimination peut se faire par différents processus. La durée de vie totale (τ_{tot}) est la combinaison des différents processus d'élimination chimique et physique. Nous distinguons les équations suivantes:

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{dep}} + \frac{1}{\tau_{Chim}} \quad (25)$$

$$\frac{1}{\tau_{dep}} = \frac{1}{\tau_{hum}} + \frac{1}{\tau_{sec}} \quad (26)$$

$$\frac{1}{\tau_{chim}} = \frac{1}{\tau_{phot}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O3}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{NO3}} \quad (27)$$

Où τ_{dep} et τ_{chim} sont respectivement les durées de vie vis-à-vis des processus d'élimination par dépôt et par voie photochimique. Le premier terme correspond à la combinaison des processus humide et sec (τ_{hum} et τ_{sec}) et le deuxième regroupe les durées de vie des réactions de photolyse et d'oxydation par les OH, O₃, Cl, et NO₃ (τ_{phot} , τ_{OH} , τ_{O_3} , τ_{Cl} et τ_{NO_3} respectivement).

La durée de vie (τ_x) d'un polluant vis-à-vis de sa réaction avec un photooxydant X est donnée par :

$$\tau_x = \frac{1}{k_x [X]} \quad (28)$$

Avec k_x la constante cinétique de la réaction entre le pesticide et l'oxydant X et [X] la concentration atmosphérique de l'oxydant.

La durée de vie relative à la photolyse est inversement proportionnelle à la constante de photolyse (J_p), soit:

$$\tau_{phot} = \frac{1}{J_p} \quad (29)$$

IV. Réactivité atmosphérique des pesticides

La pression de vapeur des pesticides est relativement faible. Ainsi, dans l'atmosphère, ces composés sont répartis entre les phases gaz, solide et liquide. De ce fait, leur dégradation atmosphérique peut se produire soit en phase gazeuse (réaction en phase homogène) soit en à l'interface gaz/solide ou gaz/liquide (réaction en phase hétérogène) ou même au sein de la particule ou la goutte.

Ce paragraphe compile l'ensemble des travaux qui ont été réalisés pour étudier la réactivité atmosphérique des pesticides.

1. Réactivité des pesticides en phase gazeuse homogène

L'étude de la réactivité des composés phytosanitaires en phase gazeuse est relativement délicate et difficilement réalisable vue la faible pression de vapeur de la majorité de ces composés. Une revue de l'état de l'art sur la photo-oxydation des

pesticides a été publiée en 1999 par Atkinson et al. Elle porte essentiellement sur l'étude de la réactivité homogène des radicaux OH et de l'ozone avec un certain nombre de pesticides à pression de vapeur relativement élevée. Cette revue a aussi mis en exergue les lacunes existantes sur le plan cinétique et mécanistique. Depuis, un certain nombre de travaux (Feigenbrugel et al., 2006; Hebert et al., 2000a; Muñoz et al., 2011a; Le Person et al., 2007) ont été réalisés pour améliorer les connaissances sur le devenir atmosphérique des pesticides en phase gazeuse. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont souvent de grandes chambres de simulation atmosphérique couplées à différentes techniques analytiques ou bien des réacteurs chauffés à des températures de 60 à 100° C pour éviter la condensation des pesticides. Les études cinétiques lors de ces travaux ont été réalisées en mode relatif pour la réactivité avec les radicaux OH et en absolu pour la réaction avec l'ozone. Cependant ces études restent très limitées en comparaison avec celles menées sur les COV. En outre, la majorité de ces travaux porte sur l'oxydation des pesticides par les radicaux OH et peu d'études concernent leur ozonolyse ou leur photolyse. Concernant l'oxydation des pesticides par les autres oxydants (radicaux nitrates et chlore), aucune étude n'a été trouvée dans la littérature à notre connaissance.

A ce jour, les déterminations cinétiques de la réactivité homogène des pesticides avec l'ozone et les radicaux OH comprennent celles effectuées sur les thiocarbamates (Kwok et al., 1992), le hexachlorobenzène (Brubaker and Hites, 1998), ainsi que sur d'autres pesticides tels que le chlorpyrifos (Hebert et al., 2000a, 2000b), le chlorpyrifos-méthyle (Muñoz et al., 2011a), la trifluarin (Le Person et al., 2007), le méthylbromide (Tuazon et al., 1986), le diazinon (Muñoz et al., 2011b) et le dichlorvos (Feigenbrugel et al., 2006) (Tableau 2).

Tableau 2 : Synthèse des constantes cinétiques en phase gaz concernant la photolyse (J_p) et la réaction avec les radicaux OH (k_{OH}) et l’ozone (k_{O_3}) de certains pesticides

Composés	J_p (s^{-1})	k_{O_3} ($cm^3 \text{molécule}^{-1} s^{-1}$)	k_{OH} ($cm^3 \text{molécule}^{-1} s^{-1}$)	Références
Chlorpyriphos-methyl	$< 2,10^{-5}$	$< 2,0 \cdot 10^{-18}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	(Muñoz et al., 2011a)
Chlorpyriphos			$7,2 \cdot 10^{-11}$	(Hebert et al., 2000b)
Diazoxon	$< 4,8 \cdot 10^{-5}$	-	$3,0 \cdot 10^{-11}$	(Muñoz et al., 2011b)
Diazoxon			$2,6 \cdot 10^{-11}$	(Hebert et al., 2000b)
Dichlorvos	négligeable	-	$2,6 \cdot 10^{-11}$	(Feigenbrugel et al., 2006)
Propachlore	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	(Muñoz et al., 2012)
Trifluralin	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-	$1,7 \cdot 10^{-11}$	(Le Person et al., 2007)
Cis-1,3dichloropropene		$1,5 \cdot 10^{-19}$	$8,4 \cdot 10^{-12}$	(Tuazon et al., 1984)
Trans-1,3-dichloropropene		$6,7 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	(Tuazon et al., 1984)
Cycloate		$< 3,0 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-19}$	(Kwok et al., 1992)
1,2-dibromo-3-chloropropane		$< 3,0 \cdot 10^{-20}$	$4,3 \cdot 10^{-13}$	(Tuazon et al., 1986)
Hexachlorobenzene			$2,7 \cdot 10^{-14}$	(Brubaker and Hites, 1998)

La réactivité des pesticides avec les radicaux OH est de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et varie d'un ordre de grandeur pour l'ensemble des pesticides étudiés (Tableau 2). Dans le cas de l'ozone, les constantes de vitesse d'ozonolyse sont de l'ordre de 10^{-18} à $10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et varient sur trois ordres de grandeur. Les constantes de photolyse sont également très différentes en fonction du pesticide et semblent liées à leur capacité à absorber les rayonnements solaires.

Sur le plan mécanistique, l'ensemble des travaux effectués a montré que le mécanisme est dominé soit par transfert d'hydrogène soit par addition du photooxydant sur les liaisons éthyléniques. Toutefois, la structure chimique de la majorité de ces composés fait apparaître plusieurs groupements fonctionnels, rendant l'établissement de corrélations structure-réactivité très difficile. Par ailleurs, la multiplicité des sites d'attaque dans une même structure complique l'élaboration des mécanismes réactionnels et, in fine, la prédiction des produits de réaction.

2. Réactivité des pesticides en phase hétérogène

2.1. Les modèles de chimie hétérogène

Lors d'une interaction gaz-particule, l'adsorption de la molécule gazeuse sur la particule peut constituer la première étape de la réaction hétérogène. Pour décrire ce phénomène, l'isotherme de Langmuir est le modèle le plus fréquemment utilisé. Cette dernière est fondée sur la base de trois hypothèses (Seinfeld and Pandis, 2012) :

- (1) tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- (2) l'énergie d'adsorption pour les différents sites est égale
- (3) il n'y a pas d'interactions horizontales entre les molécules adsorbées.

Sur le plan cinétique, plusieurs modèles ont été développés pour caractériser la réactivité atmosphérique en phase hétérogène :

- **Le modèle cinétique de résistance.** Dans ce modèle les différents processus qui se produisent, simultanément ou successivement, à l'interface gaz-phase condensée et dans la particule (adsorption, désorption, diffusion / réaction à la surface, ...) sont assimilés à des résistances. Par analogie avec le courant électrique, la loi d'additivité des résistances est appliquée. Une présentation de la formulation mathématique de ce modèle est détaillée dans les travaux de : Ammann et al. (2003); Davidovits et al. (2006); Jayne et al. (1990); Pöschl et al. (2007)... .
- **Les modèles de Langmuir-Hinshelwood (LH) et Eley-Rideal (ER).** Ces deux modèles sont fréquemment utilisés pour décrire les vitesses de réactions bi-moléculaires à la surface d'un solide. Ces réactions se divisent en deux catégories selon qu'une (ER) ou deux (LH) molécules sont adsorbées à la surface (El-Rachidi, 2012). Ces modèles utilisent des hypothèses simplifiées où les processus de diffusion sont négligés, seule la réaction au niveau de la surface est prise en compte.

Le modèle ER permet de déterminer une constante cinétique de second ordre entre le pesticide adsorbé et l'ozone gazeux, k_{O_3} . Le modèle LH détermine la constante d'équilibre de l'ozone entre la surface et la phase gazeuse, K_{O_3} , et la constante cinétique limite maximale de premier ordre, k_{max} . Ces deux modèles, utilisés pour interpréter nos résultats, sont détaillés dans le chapitre II.

La réaction avec les radicaux OH est suivie en mode relatif, vue l'incapacité technique de mesurer la concentration de l'oxydant dans le milieu

2.2. Travaux existants sur la réactivité des pesticides en phase hétérogène

Dans l'atmosphère, une grande partie des pesticides se trouve en phase particulaire (Coscollà et al., 2011; Scheyer et al., 2008). Par conséquent, les études concernant la réactivité atmosphérique des pesticides dans cette phase sont très importantes pour l'évaluation de leur impact atmosphérique. Cette section résume l'ensemble des travaux qui ont été publiés dans ce domaine.

Il existe diverses méthodes expérimentales pour la caractérisation de la cinétique de la réactivité hétérogène dans des conditions proches des conditions atmosphériques. Ces expérimentations se différencient les unes par rapport aux autres par le mode de préparation de l'échantillon, la nature du réacteur utilisé et la méthode d'extraction et d'analyse.

2.2.1 Mode de préparation de l'échantillon

Il s'agit de fixer par adsorption ou par dépôt l'analyte sur un support solide (Usher et al., 2003). La silice (SiO_2), constituant important des aérosols minéraux, est souvent choisie comme support pour la préparation d'échantillons de pesticides (Palm et al., 1997, 1998; Pflieger et al., 2009, 2012; Al Rashidi et al., 2014). Il existe différents protocoles. Le plus utilisé consiste à préparer un mélange d'une quantité connue de silice et de pesticide dans un volume connu d'un solvant organique volatil. Ainsi, après évaporation du solvant, les particules supports sont revêtues de pesticides (Grosjean et al., 1996; Palm et al., 1997; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007, 2010; Wu et al., 1984).

D'autres techniques basées sur l'équilibre gaz/solide ont aussi été utilisées pour la préparation des échantillons. Un protocole consiste à générer les particules par nucléation et les diriger vers une enceinte de condensation maintenue à basse température (279K) (Gan et al., 2010; Kwamena et al., 2004; Meng et al., 2010; Pflieger et al., 2013; Pöschl et al., 2001; Yang et al., 2010). Un autre protocole consiste à fixer le composé à étudier par adsorption sur la surface solide, comme les parois du réacteur (Pflieger et al., 2009, 2013).

2.2.2 Réacteurs utilisés

Les réacteurs utilisés pour étudier la réactivité hétérogène des pesticides sont très variés et sont construits dans des matériaux relativement inertes (Téflon, quartz et pyrex). Ils sont généralement couplés à des systèmes permettant de générer les oxydants atmosphériques in situ. Ils permettent de travailler soit en mode dynamique ou en mode statique.

L'exposition des particules contaminées par le pesticide se fait de différentes manières :

- particules contaminées en suspension dans un flux gazeux, technique du lit fluidisé (Kwamena et al., 2004; Pöschl et al., 2001).
- particules contaminées brassées en permanence dans un évaporateur rotatif sous atmosphère oxydante (Net et al., 2009; Pflieger et al., 2011, 2012).
- particules adsorbées sur les parois (Pflieger et al., 2009, 2013).
- films minces de pesticide déposés sur des surfaces supports (Al Rashidi et al., 2011, 2014a, 2013; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007, 2010).
- Chambre de simulation, où les particules sont en suspension dans la phase gaz au sein d'un réacteur. L'homogénéisation est assurée par un système de ventilation installé dans le réacteur.(Gao et al., 2009; Meng et al., 2010; Yang et al., 2010)

Les échantillons récupérés en fin d'expérience sont généralement extraits par simple lavage avec un solvant organique ou par extraction sous ultrasons. Une étape de filtration ou de centrifugation peut être requise selon la nature des particules. L'extrait est analysé par les méthodes analytiques classiques de chromatographie (GC, HPLC) couplée à différents types de détecteurs (UV, FID, MS). Ces méthodes séparatives permettent la quantification des produits étudiés ainsi que l'identification de certains produits de la réaction.

2.2.3 Résultats expérimentaux de réactivité hétérogène des pesticides

Ces études portent sur l'ozonolyse des pesticides et leur réaction avec les radicaux OH. Le Tableau 3 regroupe l'ensemble des données cinétiques provenant de certains travaux retrouvés dans la littérature.

Les constantes d'ozonolyse sont de l'ordre de 10^{-20} à 10^{-17} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cadre d'une exploitation des résultats considérant que l'ozone gazeux réagit avec le pesticide solide (modèle ER).

Si on considère que l'ozone s'adsorbe sur le support avant de réagir avec le pesticide (modèle de LH), les valeurs de k_{max} , la constante maximale de premier ordre, varient sur deux ordres de grandeur, soit de $4,9 \cdot 10^{-5}$ et $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ce paramètre est impacté par la nature chimique du pesticide et/ou du matériau support (Kwamena et al., 2004; Al Rashidi et al., 2013). Les constantes d'équilibre de l'ozone obtenues pour différents supports (silice, acide azélaïque ou quartz), K_{O_3} , varient sur un ordre de grandeur. La répartition de l'ozone entre le solide et le gaz est influencée par la nature de la particule sur laquelle le pesticide est déposé. En outre, pour un même support des études ont montré que ce paramètre peut varier d'un ordre de grandeur. Cette variation a été interprétée par le fait que le pesticide adsorbé fait partie intégrante de la surface du solide et peut ainsi modifier et influencer le coefficient de partage de l'ozone (Al Rashidi et al., 2013).

Les résultats concernant la réactivité des pesticides avec les radicaux OH montrent que pour un même pesticide, ce processus est largement plus important que l'ozonolyse. Les constantes cinétiques, k_{OH} , obtenues sont de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 3). Ces données montrent que la nature chimique du composé phytosanitaire et les propriétés de la surface supportant le pesticide sont les principaux facteurs pouvant avoir un impact sur la cinétique de cette réaction.

A ce jour, vu la multiplicité des pesticides utilisés, la complexité de leur structure chimique et la diversité de leur propriétés physico-chimiques, il est très difficile de corrélérer leur réactivité atmosphérique avec leur nature chimique et celle du matériau de support. Des études complémentaires sont nécessaires.

Tableau 3 : Paramètres d'ozonolyse hétérogène (k_{OH} : constante de second ordre, K_{O_3} : coefficient de partage de l'ozone entre la surface de la particule et la phase gazeuse, k_{max} : constante cinétique maximale de premier ordre) et d'oxydation hétérogène par les radicaux OH (k_{OH})

Composé	Support	OH	Ozonolyse (modèle LH)		Ozonolyse (modèle ER)	Référence
		k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{max} (s^{-1})	K_{O_3} (cm^3)	k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
Chlorpyrifos	acide azélaïque				$1,5 \times 10^{-18}$	(Meng et al., 2010)
Z-Diméthomorphe	plaques de quartz	$(2,0 \pm 1,1)10^{-14}$	$(2,8 \pm 1,4) 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,6) 10^{-15}$	$(1,7 \pm 0,5) 10^{-19}$	(Al Rashidi et al., 2014a, 2013)
E -Dimethomorphe	plaques de quartz	$(1,7 \pm 1,0)10^{-14}$	$(2,7 \pm 1,0) 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,9) 10^{-15}$	$(2,1 \pm 0,8) 10^{-19}$	(Al Rashidi et al., 2014a, 2013)
Folpel	plaques de quartz	$(1,6 \pm 0,9)10^{-13}$	$(1,9 \pm 0,9) 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,9) 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,2) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al., 2014a, 2013))
CPMPM	plaques de quartz	$(1,9 \pm 1,1)10^{-12}$	$(1,7 \pm 1,0) 10^{-4}$	$(2,1 \pm 1,2) 10^{-16}$	$(2,7 \pm 0,2) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al., 2014a, 2013)
Difénoconazole	plaques de quartz	$(7,1 \pm 0,8) 10^{-14}$	$(4,9 \pm 0,5) 10^{-5}$	$(9,1 \pm 1,0) 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,4) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al., 2011)
Terbutylazine	silice	$(1,5 \pm 0,8) 10^{-13}$	–	–	$< 0,5 \times 10^{-19}$	(Pflieger et al., 2013)
	silice	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-11}$	–	–	$< 5 \times 10^{-19}$	(Palm et al. 1997)
Trifluarine	silice		$(1,1 \pm 0,9) 10^{-3}$	$(3,4 \pm 3,6) 10^{-16}$	$(2,9 \pm 0,1) 10^{-19}$	(Pflieger et al., 2009)

3. Conclusion

Les études élaborées jusqu' à présent montrent que l'oxydation atmosphérique des pesticides est globalement différente, en termes de vitesse réactionnelle et de mécanisme, en phase gazeuse homogène par rapport à la phase hétérogène gaz/solide. Cette différence est influencée par la nature des particules supports de pesticides ainsi que par les propriétés physico-chimiques du pesticide lui-même. De ce fait, l'utilisation des méthodes SAR (Structure-Activity Relationship) élaborées en phase gazeuse n'est pas représentative pour estimer la cinétique hétérogène des pesticides. Pour la compréhension du devenir atmosphérique des pesticides, il est très important de tenir compte de leur réactivité dans les différentes phases atmosphériques. Cependant, notre compréhension de la chimie atmosphérique de ces composés reste lacunaire. Ceci est dû à la complexité et la diversité des pesticides d'une part et aux difficultés techniques liées à leur manipulation d'autre part.

Ce travail est dans la continuité des études développées depuis quelques années dans notre laboratoire. Il concerne la réactivité atmosphérique hétérogène des pesticides et vise à expliquer leur devenir dans l'environnement et à évaluer leur impact atmosphérique. Il porte plus particulièrement sur l'étude de la réactivité atmosphérique de Chlorpyrifos et de ses métabolites.

V. Le chlorpyrifos

Dans ce travail notre choix s'est porté sur le **chlorpyrifos (CLP)** (Figure 2). C'est l'insecticide le plus répandu dans le monde. Il est utilisé dans l'agriculture, le jardinage,... Ce produit est initialement commercialisé en 1968 sous le nom de Dursban. On le retrouve aussi sous d'autres noms commerciaux comme Lorsban, Stipend...

Sur le plan chimique, le chlorpyrifos appartient à la famille des organophosphorés. Sa formule chimique précisée ci-dessous fait apparaître un groupement phosphorothioate où l'atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène et à un atome de soufre avec une double liaison P=S. Une fois absorbés par les insectes, les phosphorothioates sont désulfurisés avec la formation de la liaison P=O (oxon). La formation de la liaison oxon est

responsable de la toxicité de la molécule pour l'insecte (Carlile). Le groupement trichloropyridinol confère une stabilité thermique au chlorpyrifos.

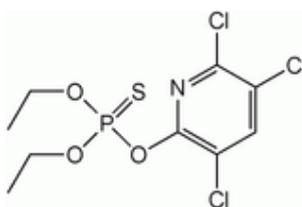


Figure 2: Structure chimique du Chlorpyrifos (CLP) $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du CLP

Paramètre physico-chimique		Références
Poids moléculaire	350,6 g	
Solubilité dans l'eau	1,12 – 2 mg.L ⁻¹	(Drummond JN, 1986; Felsot and Dahm, 1979; Hummel and Crummet, 1964)
Point de fusion	41,5 – 44°C	(Bowman and Sans, 1983; Brust, 1966; McDonald et al., 1985; Rigterink and Kenaga, 1966)
Pression de vapeur (25°C)	2,4 – 2,7 10 ⁻³ Pa	(Brust, 1966; Chakrabarti and Gennrich, 1987; McDonald et al., 1985)
Constante de Henry	0,4 – 0,9 Pa.m ³ .mol ⁻¹	(Downey, 1987; Fendinger and Glotfelty, 1990; Tomlin; Wu et al., 2002)

A température ambiante le CLP est un solide de faible solubilité dans l'eau (Tableau 4). Vu sa faible pression de vapeur, il peut se répartir entre la phase particulaire et la phase gazeuse de l'atmosphère. En effet, Hart et al. (2012) ont détecté le CLP à des teneurs comprises entre 1,3 et 210,6 pg.m^{-3} dans 50% des échantillons de PM10 (particules de diamètre inférieur à 10 μm) prélevés dans la région de Valence (Espagne). Borrás et al. (2011) ont détecté du CLP à des concentrations de 0,22 à 2,66 ng.m^{-3} dans la phase particulaire de l'atmosphère et de 29,1 à 1428,3 ng.m^{-3} dans la phase gazeuse. Au niveau national, le CLP a été détecté dans 50% des échantillons avec un maximum de 98 ng.m^{-3} (ANSES, 2010). Bailey and Belzer (2007) ont mesuré des concentrations de CLP entre 10 et 264 pg.m^{-3} dans des prélèvements atmosphériques regroupant les phases gazeuses et particulaires.

Un des produits de dégradation du CLP attendu, le **chlorpyriphos-oxon (CLPO)** a également été détecté dans l'atmosphère à des teneurs 3,9 à 5,6 fois plus élevées que le CLP (Bailey and Belzer, 2007; Borrás et al., 2011)

Cependant, il existe peu d'information concernant la dégradation atmosphérique de ce composé. En effet, en phase gazeuse, des études cinétiques de la réaction avec les radicaux OH ont été réalisées à haute température 60-80° par Hebert et al. (2000b). Les auteurs ont estimé une durée de vie du CLP de quelques heures. Par ailleurs, ces travaux ont montré que la cinétique de la réaction entre les radicaux OH et le CLP est indépendante de la température.

Muñoz et al. (2011a) ont étudié la cinétique et le mécanisme de la réaction d'oxydation du chlorpyriphos méthyle (CLPM) par les radicaux OH, les molécules d'ozone et sa photolyse en phase gaz. Ces travaux ont montré que l'élimination atmosphérique du CLPM est contrôlée en grande partie par sa réaction avec les radicaux OH.

En phase particulaire, une seule étude existe dans la littérature. Elle porte sur l'ozonolyse du CLP déposé sur des particules d'acide azélaïque (Meng et al., 2010). Ces travaux utilisent une chambre de simulation à aérosols, ils ont permis d'estimer la durée de vie du CLP relativement à l'ozone en phase particulaire à 8 jours.

Les concentrations troposphériques relativement élevées du CLP et du CLPO et la rareté des études concernant la dégradation atmosphérique de ces composés, en particulier en phase particulaire, ont motivé ce travail de thèse. Ainsi pour comprendre le devenir de CLP dans l'atmosphère nous avons réalisé les études suivantes :

En phase hétérogène :

- Études cinétiques et mécanistiques de l'oxydation du CLP par l'ozone et les radicaux OH.
- Études cinétiques d'oxydation du CLPO, produit de dégradation du CLP en phase particulaire, par l'ozone et les radicaux OH.

En phase gazeuse :

- Étude de la photolyse du CLP et détermination de son spectre d'absorption UV, dans le but de déterminer la contribution de la photolyse dans son élimination atmosphérique.
- Études cinétiques d'oxydation, par les radicaux OH et chlore, de composés organophosphorés légers, O,O,O,triéthylposphate (TEP) et le O,O,diéthyl éthylphosphonate (DEEP), composés de structure similaire aux produits de dégradation attendus du CLP susceptibles d'être transférés en phase gazeuse.

Chapitre II : Réactivité hétérogène du CLP et du CLPO sur des plaques de quartz

Dans cette partie la réactivité hétérogène du Chlorpyrifos (CLP) et celle de son produit de dégradation le Chlorpyrifos-Oxon (CLPO) sont étudiées. Les deux composés sont fixés sur des plaques de quartz sous forme d'un film mince. Leur réactivité est mesurée vis-à-vis de l'ozone ainsi que des radicaux OH.

Les expériences sont effectuées au sein d'un réacteur photochimique, dont le montage est modifié en fonction du type de photooxydant et de la nature du support.

Dans cette partie les études d'optimisations en termes des conditions expérimentales, des méthodes d'analyses et d'exploitation des résultats expérimentaux sont développées. Enfin, les implications atmosphériques liées à la dégradation des produits étudiés sont présentées et discutées en termes de persistance atmosphérique et génération des polluants secondaires.

I. Introduction

Dans cette partie l'étude de la réactivité hétérogène des composés organiques avec l'ozone et les radicaux OH sur des plaques de quartz est élaborée. Dans un premier temps, le montage expérimental et la technique utilisée pour réaliser les expériences sont décrits en partant de la préparation des échantillons, en passant par les différentes étapes jusqu'à l'analyse et la détermination des taux de disparition des composés étudiés. Dans un deuxième temps, les détails des résultats expérimentaux et les modèles d'exploitation de ces résultats sont présentés afin de déterminer les constantes cinétiques de la réaction et les implications atmosphériques.

II. Matériels et méthodes

Le montage et le protocole expérimentaux pour étudier la réactivité hétérogène des pesticides sur plaques de quartz ont été mis au point et optimisés lors des travaux de thèse d'El Mouden (2010) et El-Rachidi (2012) sur des composés comme le diméthomorphe, le folpel, le difénoconazole.

Le dispositif est constitué d'un réacteur photochimique, au sein duquel sont déposées des plaques de quartz dopées par le composé organique à étudier. Un environnement oxydant est généré dans le réacteur. La concentration de l'oxydant en phase gaz est suivie par spectroscopie UV-Visible dans le cas de la réaction avec l'ozone et celle du précurseur (l'acide nitreux) dans le cas de la réaction avec les radicaux OH. La concentration des produits en phase condensée est déterminée par extraction des dépôts, l'extrait est analysé par GC-MS. Le suivi de la concentration des oxydants et celle des pesticides nous permet de déterminer les constantes cinétiques des réactions.

La procédure expérimentale est constituée de plusieurs étapes : la préparation des dépôts, la génération de l'oxydant, l'exposition (réaction oxydant – dépôt), l'extraction des dépôts et enfin la quantification des réactifs résiduels et l'identification éventuelles des produits de dégradation.

1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons se fait par équilibre solide liquide. Une solution liquide du pesticide préparée dans le dichlorométhane est déposée dans une nacelle parallélépipédique de quartz de dimension 60x30x10 mm (Lxlxh). Le solvant est éliminé par évaporation sous la hotte. Un film de pesticide est ainsi obtenu à la surface du quartz. Les différentes expériences sont réalisées à des taux de recouvrement fixes et bien définis.

Un millilitre d'une solution de 1ppm du pesticide dissous dans du dichlorométhane est déposé sur les plaques de quartz. La quantité de pesticide déposée est choisie de façon à ne pas saturer les sites du support. Une analyse AFM (Atomic Force Microscopy) de la surface des nacelles de quartz permet de déterminer que la surface des plaques est estimée à 56cm² (El-Rachidi, 2012). Le taux de recouvrement du dépôt de pesticide est de 64% et de 67% pour une monocouche de CLP et de CLPO respectivement. Les détails du

calcul du taux de recouvrement concernant les composés étudiés sont disponibles dans l'Annexe I.

2. Génération de l'oxydant.

Les oxydants atmosphériques utilisés pour étudier la dégradation du CLP et du CLPO sont : l'ozone et les radicaux OH.

2.1. Génération de l'ozone

L'ozone est généré au moyen d'un ozoniseur. Ce dernier est composé d'un cylindre à double parois en pyrex placé entre deux électrodes de cuivre, qui sont reliées à un générateur haute fréquence 400Hz/15 kV. La procédure de production de l'ozone (Griggs, 1968) consiste à dissocier le dioxygène circulant entre les deux électrodes, et ainsi conduit à la formation de l'ozone selon les réactions ci-dessous :



A la sortie de l'ozoniseur le mélange ozone/oxygène est dilué avec de l'air sec et dirigé vers le réacteur.

La concentration d'ozone $[\text{O}_3]_g$ dans le réacteur est déterminée par absorption dans l'UV, à partir de la loi de Beer Lambert :

$$[\text{O}_3]_g = DO_{\text{O}_3} / \sigma_{\text{O}_3} \cdot l \quad (32)$$

Avec DO_{O_3} : la densité optique de l'ozone, l : la longueur du réacteur et σ_{O_3} : la section efficace de l'ozone à la longueur d'onde (λ). La densité optique de l'ozone est suivie à une longueur d'onde de 254 nm où $\sigma_{\text{O}_3-254} = 1,128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ (Brion et al. 1998)

Pour faire varier la concentration d'ozone, il est possible soit de changer les débits des gaz, soit de modifier la puissance de l'ozoniseur.

Les expériences sont réalisées dans l'obscurité et à température ambiante (20°C).

A la sortie du réacteur l'ozone est dissocié en dioxygène par voie catalytique sur un fil d'argent chauffé à 70°C. Ce système est suivi d'un piège à azote liquide avant pompage et évacuation.

2.2. Génération des radicaux OH

Les radicaux OH sont obtenus par la photolyse de l'acide nitreux à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999) :



Pour réaliser la photolyse, le réacteur est installé dans une enceinte cylindrique de 130 cm de long et de diamètre interne de 53 cm équipée de manière symétrique de 12 lampes à lumière noire émettant dans le domaine spectral 280-400 nm. Les lampes sont des tubes fluorescents de longueur 120 cm chacune. Elles assurent une distribution homogène de la lumière tout autour du réacteur.

L'acide nitreux est produit par réaction de l'acide sulfurique à 5 % avec une solution de 0,5M de nitrite de sodium NaNO_2 .



À l'aide d'une ampoule à décanter quelques gouttes d'acide sont versés dans 20 mL de nitrite de sodium. Un flux d'air sec traverse le mélange pour entraîner l'acide nitreux produit vers un piège refroidi par un bain éthanol / azote liquide à -6°C pour éliminer les traces de vapeur d'eau (Figure 3: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique hétérogène avec les radicaux OH).

La concentration du HONO dans le réacteur est déterminée, par absorption dans l'UV, en mesurant la densité optique à la longueur d'onde 354 nm où $\sigma_{\text{HONO-354}} = 4,87 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ (Sander et al.2006).

Étant dans l'incapacité technique de déterminer la concentration des radicaux OH, par absence des dispositifs appropriés, les réactions sont étudiées en mode relatif. Un composé référence, dont la constante cinétique de la réaction hétérogène avec les radicaux OH est connue est sélectionné. Les nacelles contaminées par le composé à étudier ainsi que celles contaminées par le composé référence sont soumises à la même atmosphère photooxydante. Les prélèvements des deux composés sont effectués au même temps à intervalles croissants.

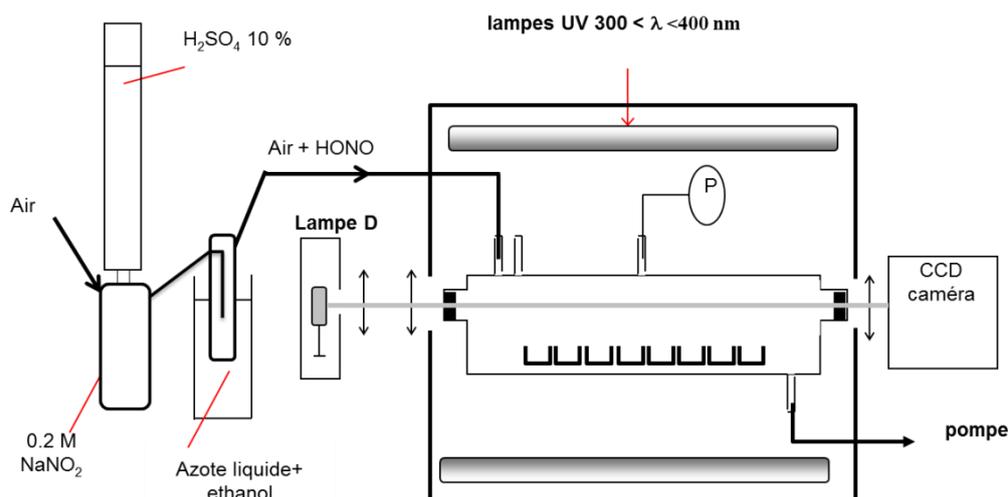


Figure 3: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique hétérogène avec les radicaux OH

3. Exposition dans le réacteur

Les nacelles dopées de pesticide sont insérées dans le « réacteur photochimique » au sein duquel la réaction se déroule. Le réacteur photochimique est un tube cylindrique en pyrex d'un mètre de long et de 5 centimètres de diamètre externe. Aux deux extrémités du réacteur des fenêtres optiques en quartz sont fixées, afin de permettre le passage d'un faisceau d'analyse UV. La cellule est traversée par un faisceau lumineux émis par une lampe à deutérium. Ce faisceau est focalisé à l'entrée du réacteur par une lentille de distance focale de 30 cm. À la sortie du réacteur le faisceau émergent est focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale de 25 cm à l'entrée d'un spectromètre.

Le spectromètre UV-visible utilisé est un Avaspec-2048. Il est de type Czerny-Turner de focale 75 mm, muni d'un réseau holographique de 600 l.mm^{-1} permettant d'avoir une résolution de 1,2 nm. La détection est assurée par une matrice CCD 2048 pixels. L'ensemble est piloté par un logiciel fourni par la firme Avantes « Avaspec 7.7 ».

Le réacteur est muni d'un système d'entrées et de sorties, assurant l'arrivée et l'évacuation des gaz. Un capteur de pression 0-1000 Torr de type Edwards 655AB 1000TR est branché au réacteur pour mesurer la pression.

Les débits de gaz (air, oxygène) sont réglés par des débitmètres Tylan 2900, assurant un débit constant. Une vanne d'évacuation à la sortie assure un débit de pompage modulable.

4. Extraction des dépôts et analyses

Afin de suivre la vitesse de disparition du pesticide au cours de la réaction, des prélèvements des échantillons (nacelles) à intervalles de temps croissants sont réalisés. Le dépôt résiduel est extrait et analysé par la suite.

L'extraction des dépôts de pesticide est effectuée par simple lavage de la surface de la nacelle dopée avec un volume de 2 mL de dichlorométhane. Plusieurs cycles de lavage sont effectués, afin d'assurer la récupération de la totalité du pesticide adsorbé à la surface. L'extrait est récupéré dans une fiole de 10mL, prêt pour être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Le rendement d'extraction est calculé pour les différents composés étudiés en comparant la concentration de l'extrait d'une nacelle dopée par 1 µg de pesticide dans 10 mL de dichlorométhane avec une solution standard de 0,1 ppm du même composé. Les rendements d'extraction des différents composés étudiés (le CLP et le CLPO) ainsi que les références utilisées (la Terbutylazine et le (4-chlorophenyl)(3,4-dimethoxyphenyl)méthanone « CPMPM ») sont présentés dans le Tableau 5.

5. Analyse par GC-MS

La quantification des résidus de pesticide est effectuée par analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC-MS (Thermo Ultra –DSQ II). Pour plus de sensibilité l'analyse est réalisée en mode SIM (Selected Ion Monitoring). Nous avons aussi utilisé le mode TIC (Total Ion Current) pour détecter tout composé susceptible de se produire lors de la réaction d'oxydation. L'identification des composés détectés se fait par comparaison des spectres obtenus par nos analyses aux spectres de masse de la banque de données NIST (National Institute of Standards and Technology).

Le protocole d'analyse chromatographique est le suivant :

Deux microlitres de l'extrait sont injectés dans un injecteur type split/splitless, maintenu à 230°C. L'injecteur fonctionne en mode splitless pendant une minute. La séparation a lieu dans une colonne Agilent (DB-5ms) de dimensions 15 m x 0.25 mm x 0.025 µm. À sa sortie l'échantillon est analysé par spectrométrie de masse. La ligne de transfert entre la colonne et le détecteur est maintenue à une température supérieure à celle de la colonne pour éviter la condensation. L'ionisation des molécules se fait par impact électronique en mode positif. Toutes les analyses sont réalisées en mode SIM. Les différents paramètres analytiques sont optimisés en fonction du composé à analyser. Le Tableau 5 présente une synthèse des différents paramètres analytiques utilisés pour chacun des composés ainsi que les performances analytiques en termes de domaine de linéarité et limite de quantification.

Les analyses sont réalisées par une méthode d'étalonnage externe. L'analyse de solution standards de 100 ppb encadre celles des échantillons permettant la normalisation des résultats, afin d'atténuer toute fluctuation de l'appareil.

Tableau 5 : Conditions expérimentales d'analyse en GC-MS, rendement d'extraction, et performances analytiques pour le CLP, le CLPO, la terbuthylazine et le CPMPM

		CLP	CLPO	Terbuthylazine	CPMPM
Injecteur	Température de l'injecteur (°C)	230	230	230	230
	Split flow (mL/min)	50	50	50	50
	Splitless time (minutes)	1	1	1	1
	Gas saver flow (mL/min)	2	2	2	2
	Débit du Gaz (mL/minute)	1,2	1,2	1,2	1,2
Four	Température initial (°C)	80	80	80	80
	Rampe (°C/min)	40	40	40	25
	Température finale (°C)	200	200	250	250
	Rampe (°C/min)	20	20		
	Température finale (°C)	250	250	250	250
Température de la ligne de transfert		260	260	260	260
Spectromètre de masse DSQ II	Température de la source (°C)	220	220	220	220
	Gain du détecteur (V)	1651	1651	1651	1651
	SIM Mass	197-96	197-242	173-214	165
	Sim Width	0,2	0,2	0,4	1
	Dwell Time (ms)	50	50	200	100
	Vitesse de Balayage (secondes)	0,14	0,14	0,44	0,13
	Temps d'allumage (minutes)	2	2	2,5	4
Performances Analytiques	Rendement d'extraction	90,5	97,1	96,4	96,0
	Écart-type (%)	3,0	6,6	9,4	3,0
	Domaine de Linéarité (mg/L)	0,02-0,1	0,025-0,1	0,02-0,1	0,02-0,1
	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99
	LQ (mg/L)	0,004	0,019	0,012	0,005

Les incertitudes assorties au rendement d'extraction correspondent à l'écart type sur trois extractions. La limite de quantification est déterminée par dix fois la valeur d'intégration du bruit de fond du chromatogramme au même temps de rétention et en absence du produit.

6. Exploitation des résultats

Le suivi de la dégradation des pesticides en présence des photooxydants au cours du temps nous permet de déterminer les constantes cinétiques des réactions étudiées. Sachant qu'on travaille avec deux types différents d'oxydant, l'ozone et les radicaux OH, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'exploitation appropriée avec la nature des informations extraites des expériences.

Dans le cas de l'ozone, la concentration de celui-ci étant mesurée directement par spectroscopie UV, le suivi de la réaction est effectué en mode absolue. Dans le cas des radicaux OH, la concentration de ces réactifs dans le réacteur n'étant pas déterminée expérimentalement, la cinétique est alors étudiée en mode relatif.

6.1. Ozonolyse

Lors de la réaction avec l'ozone, les concentrations de l'ozone et du pesticide sont suivies en fonction du temps. L'ozone est mesuré en phase gaz par spectroscopie UV et la quantité de pesticide est mesurée en phase condensée par GC-MS après extraction.

Les réactions d'ozonolyse sont réalisées avec un grand excès d'ozone. De telles sortes que la variation de celui-ci lors de la réaction est très faible voire inobservable. Dans nos expériences, les concentrations d'ozone utilisées varient entre $(0,5 - 4,4) \cdot 10^{15}$ molécules.cm⁻³. Dans ces conditions la dégradation de pesticide peut être considérée comme une cinétique de pseudo premier ordre :



$$-d[P]_s/dt = k_{obs} [P]_s \quad (36)$$

Où $[P]_s$ est la concentration du pesticide dans le dépôt et k_{obs} la constante cinétique de pseudo premier ordre en s⁻¹.

En intégrant l'équation $-d[P]_s/dt = k_{obs} [P]_s$

(36) on obtient :

$$[P]_t/[P]_0 = \exp(-k_{obs}t) \quad (37)$$

Avec $[P]_0$ la concentration initiale du pesticide à l'instant t_0 et $[P]_t$, la concentration du pesticide dans le résidu à l'instant t .

La concentration est proportionnelle au signal du détecteur :

$$[P] = k_{ap} \times A \quad (38)$$

Où k_{ap} est la constante de réponse de l'appareil et A l'aire du pic. En combinant les deux équations $[P]_t/[P]_0 = \exp(-k_{obs}t)$

$$(37) \text{ et } [P] = k_{ap} \times A \quad (38),$$

on obtient la relation suivante :

$$A/A_0 = \exp(-k_{obs}t) \quad (39)$$

Avec A_0 l'aire du pic au temps initial (t_0), A l'aire du pic au temps (t).

Ainsi, en traçant le rapport A/A_0 en fonction du temps on obtient une décroissance exponentielle de constante k_{obs} .

Plusieurs modèles cinétiques sont développés pour interpréter la cinétique hétérogène entre une espèce gazeuse et un composé solide. Les deux modèles de base les plus couramment utilisés et les plus connus sont le modèle de Langmuir-Hinshelwood et le modèle d'Eley-Rideal. Une nouvelle nomenclature adopté par le sous-comité de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 2010 et 2013 (Ammann et al. 2013; Crowley et al. 2010) qui a fait état de « *Bimolecular reaction between two surface species* » c'est-à-dire réaction bimoléculaire entre deux espèces en surface pour le premier modèle et « *Direct gas surface reaction* » c'est-à-dire réaction directe gaz-surface pour le deuxième. Les nouveaux modèles intègrent des paramètres permettant d'étudier la diffusion des molécules dans le support solide, liquide et les autres processus qui peuvent avoir lieu sur les différents types du support. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec des plaques de quartz comme support en faisant appel aux modèles de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal. Ce choix nous permet de nous limiter à la

réaction au niveau de la surface entre pesticides et oxydant en négligeant les autres processus liés à la diffusion dans la phase solide et l'interaction avec les sous couches du support.

- *Langmuir-Hinshelwood*

Selon ce modèle les deux espèces doivent être adsorbées à la surface pour que la réaction ait lieu. La cinétique de la réaction dépend à la fois de l'adsorption de l'ozone gazeux sur la surface, et de la réaction surfacique entre l'ozone et le pesticide adsorbés.

Ainsi, un équilibre est établi entre la concentration d'ozone $[O_3]_g$ en phase gaz et la concentration d'ozone adsorbé $[O_3]_{ads}$:



Avec, K_{O_3} la constante d'équilibre d'adsorption de l'ozone exprimée en cm^3 .

Une fois l'ozone adsorbé sur la surface, il peut réagir avec les autres espèces adsorbées selon :



$k_{O_3}^s$ est la constante de vitesse surfacique entre les composés adsorbés ($cm^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$).

La vitesse de disparition du pesticide s'écrit alors :

$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3}^s \cdot [P]_s \cdot [O_3]_{ads} \quad (42)$$

A forte concentration d'ozone la dégradation de pesticides suit une cinétique de pseudo premier ordre par rapport à la concentration de pesticide adsorbé. La cinétique peut être décrite de la façon suivante :

$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3}^s \cdot [P]_s \cdot [O_3]_{ads} = k_{obs} [P]_s \quad (43)$$

Où k_{obs} est la constante cinétique observée de pseudo premier ordre qui n'est autre que le produit de la constante de vitesse de la réaction surfacique $k_{O_3}^s$, par la concentration d'ozone adsorbée $[O_3]_{ads}$.

La concentration d'ozone adsorbé dépend du taux de recouvrement de la surface par l'ozone (θ_{O_3}) et du nombre total des sites d'adsorption, exprimé en concentration surfacique $[SS]$ (cm^{-2}). Ces trois paramètres sont reliés selon la relation suivante :

$$[O_3]_{ads} = [SS] \cdot \theta_{O_3} \quad (44)$$

D'après la théorie des isothermes de Langmuir (Seinfeld and Pandis, 2012), pour un système où tous les sites possèdent la même surface et énergie d'adsorption et si aucune interaction horizontale entre les molécules n'a lieu, θ_{O_3} est donné par la relation suivante :

$$\theta_{O_3} = \frac{K_{O_3} \cdot [O_3]_g}{1 + K_{O_3} \cdot [O_3]_g} \quad (45)$$

Ainsi, la constante cinétique de pseudo premier ordre peut être écrite de la façon suivante :

$$k_{obs} = \frac{k_{O_3}^s [SS] \cdot K_{O_3} [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g} = \frac{k_{max} K_{O_3} [O_3]_g}{1 + K_{O_3} [O_3]_g} \quad (46)$$

En inversant l'équation, on obtient:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}} \quad (47)$$

Avec: $k_{max} = k_{O_3}^s [SS]$ (48)

k_{max} représente la valeur maximale de la constante cinétique de la réaction (s^{-1}).

En traçant l'inverse de k_{obs} en fonction de l'inverse de la concentration d'ozone en phase gazeuse, on obtient une droite dont k_{max} est l'inverse de la valeur à l'origine. La valeur de K_{O_3} est déduite à partir de celle de la pente.

- *Eley-Rideal*

Selon l'approche d'Eley-Rideal la réaction se passe directement entre les molécules en phase gaz et les molécules adsorbées au niveau de la surface, sans avoir besoin que les deux espèces coexistent au niveau des sites d'adsorption. La réaction se déroule suivant une seule étape :



$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \cdot [P]_s \quad (50)$$

Où k_{O_3} est la constante cinétique de la réaction d'ozonolyse en $cm^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot s^{-1}$.

Travaillant à haute concentration d'ozone dans la phase gazeuse, on peut la considérer constante tout au long de la réaction, ce qui est vérifié par spectroscopie UV.

La cinétique est donc une cinétique de pseudo premier ordre par rapport à la concentration de pesticide, avec k_{obs} la constante cinétique observée du pseudo premier ordre.

$$-\frac{d[P]_s}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \cdot [P]_s = k_{obs} \cdot [P]_s \quad (51)$$

$$\text{Avec } k_{obs} = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \quad (52)$$

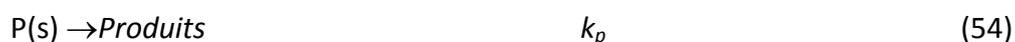
La représentation graphique de k_{obs} en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse nous permet de déterminer la constante cinétique de la réaction k_{O_3} .

6.2. Réaction avec les radicaux OH

L'étude de la réaction avec les radicaux OH est effectuée en relatif. L'étude de la cinétique en mode relatif nous permet de comparer la réactivité du composé étudié par rapport à celle d'un composé de référence dont la constante de réaction hétérogène sur un même type de support est disponible dans la littérature.

Le composé et la référence sont soumis potentiellement à la photolyse, à une perte par volatilisation et à d'autres réactions de pseudo premier ordre. L'ensemble des réactions dans le milieu peut être résumé par les processus suivants :

- Pour le produit étudié en phase solide :



$$\frac{-d[P]_s}{dt} = k_{OH} \cdot [P]_s \cdot [OH]_g + k_p \cdot [P]_s \quad (55)$$

- Pour la référence en phase solide:



$$\frac{-d[\text{Ref}]_s}{dt} = k_{ref} \cdot [\text{Ref}]_s \cdot [OH]_g + k_p' \cdot [\text{Ref}]_s \quad (58)$$

Avec $[P]_s$ et $[Ref]_s$ les concentrations du composé étudié et de la référence, $[OH]_g$ la concentration des radicaux OH en phase gazeuse, k_p la somme des constantes de premier ordre (photolyse, volatilisation) et de pseudo premier ordre des réactions secondaires concernant le composé étudié et k_p' celles concernant la référence.

$$\begin{aligned} \text{Les équations} \quad & \frac{-d[P]_s}{dt} = k_{OH} \cdot [P]_s \cdot [OH]_g + k_p \cdot [P]_s \\ (55) \text{ à} \quad & \frac{-d[Ref]_s}{dt} = k_{ref} \cdot [Ref]_s \cdot [OH]_g + k_p' \cdot [Ref]_s \end{aligned} \quad (58)$$

conduisent à la relation suivante :

$$\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[P]_{t0}}{[P]_t}\right) = R \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[Ref]_{t0}}{[Ref]_t}\right) + (k_p - R \cdot k_p') \quad (59)$$

Avec $R = k_{OH}/k_{ref}$; $[P]_{t0}$ et $[Ref]_{t0}$ sont les concentrations initiales, à t_0 , du composé étudié et de la référence, $[P]_t$ et $[Ref]_t$ les concentrations résiduelles du composé étudié et de la référence à l'instant (t).

Le tracé de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[P]_{t0}}{[P]_t}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[Ref]_{t0}}{[Ref]_t}\right)$ nous permet de déterminer le

rapport des constantes cinétiques de second ordre du pesticide et de la référence, R .

III. Résultats et discussion

Nos expériences ont été réalisées dans des conditions expérimentales optimisées (débits et pression). Les résultats obtenus ont été exploités par l'utilisation des différentes approches de modèles cinétiques, présentée dans le paragraphe II.6. Pour chaque expérience les résultats obtenus sont discutés en termes de précision cinétique et schéma réactionnel. Ainsi les différents paramètres extraits nous permettent d'évaluer le devenir des composés étudiés dans les conditions atmosphériques.

En outre une comparaison des résultats avec d'autres études sur des composés similaires sera effectuée. Le mécanisme réactionnel de la dégradation du CLP sera discuté pour la réaction d'ozonolyse ainsi que la réaction avec les radicaux $\cdot OH$.

1. Études préliminaires

Avant de commencer les expériences, une optimisation préalable des conditions expérimentales est nécessaire pour évaluer la perte du composé en l'absence du photooxydant. Ces pertes peuvent être dues principalement à la volatilisation et à la photolyse par les rayonnements des lampes photolytiques utilisées pour la génération des radicaux OH

1.1. Volatilisation

La volatilisation du composé est liée d'une part à la pression de vapeur de composé et d'autre part aux conditions expérimentales de pression, de débit de balayage, de température etc... . Dans un premier temps une série d'expériences est réalisée afin d'optimiser ces paramètres de manière à minimiser la volatilisation.

Tout d'abord il est décidé de travailler en mode dynamique en assurant un balayage de gaz à débit constant au cours du temps et à pression stable (Al Rashidi et al. 2011). Cette technique permet, lors de l'introduction d'oxydant, de garantir une concentration constante dans le milieu réactionnel. Deux pressions sont testées : 150 et 400 Torr. Le Tableau 6 résume les conditions expérimentales et donne les résultats en termes de constante de disparition issue d'une modélisation des résultats expérimentaux par une cinétique du 1er ordre, de la forme $A/A_0 = \exp(-k.t)$ (

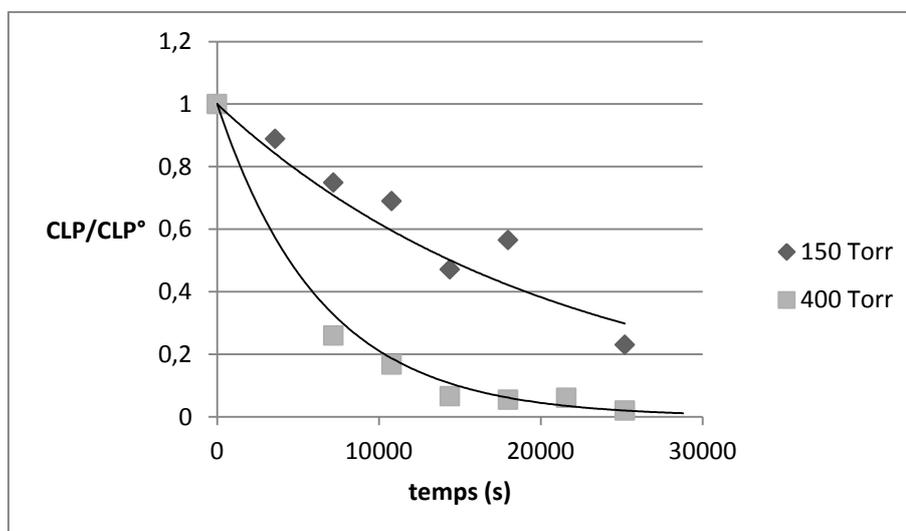


Figure 4).

Tableau 6 : Conditions expérimentales des expériences de volatilisation et constantes de disparition

Pression	150Torr	400Torr
Temps de résidence du gaz dans le réacteur	37,5 s	311 s
Débit	8,0mL/s	2,9 mL/s
Constante de disparition	$1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

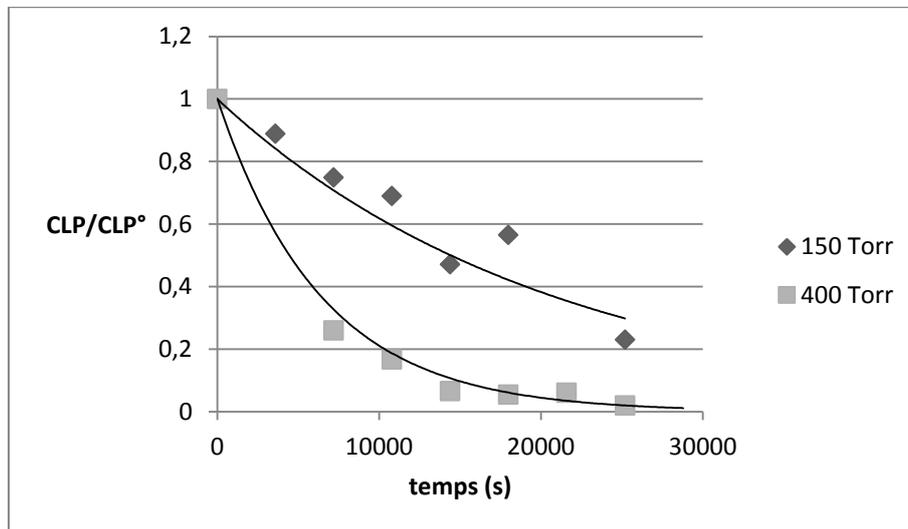


Figure 4 : Volatilisation dynamique du CLP à 150 et 400 Torr

Dans les deux cas la perte du CLP est non négligeable. A 400 Torr, la perte est certes plus faible, mais reste importante vu que 50% du CLP est volatilisé au bout de cinq heures. Le choix de travailler en mode dynamique n'est pas favorable vu les valeurs importantes de perte par volatilisation. Il est choisi alors de tester le mode statique, où le réacteur est maintenu fermé, et ne sera ouvert que lors d'un prélèvement. Le réacteur est maintenu à une pression de 400 Torr et un pompage jusqu'à 100 Torr est effectué après chaque prélèvement tout en balayant à l'air sec afin d'éliminer toute trace d'humidité entraînée par l'air ambiant de la pièce. La constante de volatilisation en mode statique est de l'ordre de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le CLP et le CLPO (Figure 5).

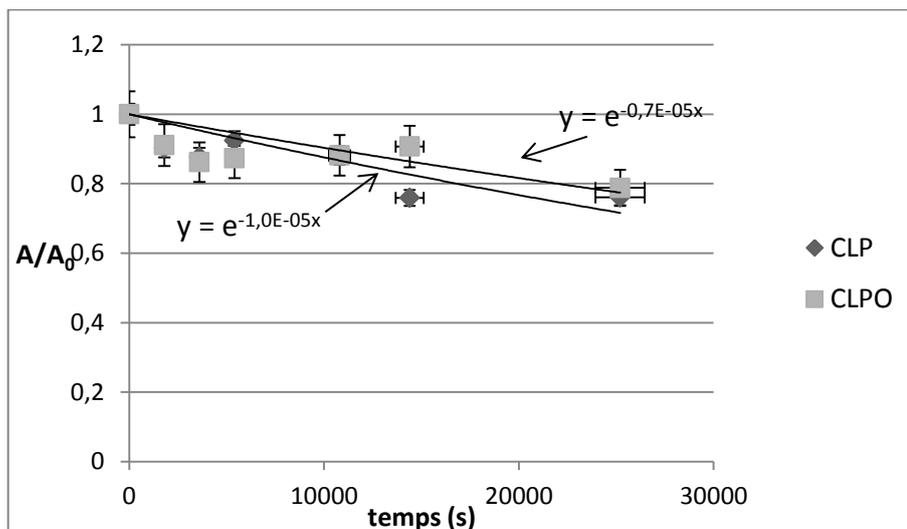


Figure 5 : Volatilisation en mode statique du CLP et du CLPO

Cette valeur qui est environ cinq fois plus faible que celle obtenue en mode dynamique. Au bout de 8 heures le taux de consommation de composé est de l'ordre de 20 %. Ces conditions sont adoptées pour le reste des expériences. L'erreur sur le temps est estimé à 5% de la valeur indiquée.

1.2. Photolyse

La génération des radicaux OH est assurée par la photolyse de l'acide nitreux. De ce fait les rayonnements peuvent photolyser les composés étudiés. Des tests préliminaires sont réalisés en absence de l'acide nitreux pour étudier l'influence de la photolyse sur la décroissance des composés en fonction du temps.

Ces expériences sont réalisées sous les mêmes conditions de température et de pression que celles effectuées en présence d'acide nitreux, c'est-à-dire à une pression de 400 Torr et à une température de 30°C. L'augmentation de la température par rapport à la température ambiante est due à l'échauffement du réacteur suite à l'allumage des 12 lampes, qui induit une augmentation de 10° au-dessus de la température ambiante.

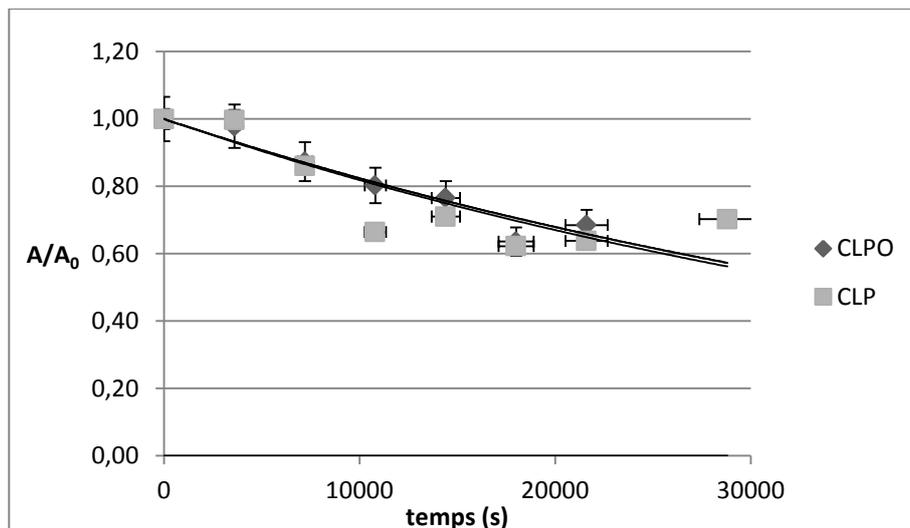


Figure 6 : Photolyse du CLP et CLPO

Les deux composés se photolysent de la même manière (Figure 6), avec des constantes de photolyse de $1,9 \cdot 10^{-5}$ et $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ respectivement pour le CLP et le CLPO (Figure 6). Notons que ces décroissances incluent aussi les pertes par volatilisation.

Néanmoins, la cinétique en relatif nous permet d'éliminer l'influence des réactions secondaires de pseudo premier ordre qui peuvent avoir lieu dans le milieu réactionnel, incluant la photolyse et la volatilisation.

2. Oxydation par l'ozone

Dans cette partie nous détaillons les conditions expérimentales des expériences d'ozonolyse du CLP et du CLPO. Ces réactions sont effectuées à différentes concentrations d'ozone en phase gazeuse. L'exploitation des résultats expérimentaux, ainsi que la comparaison des deux modèles de cinétique hétérogène (celui de Langmuir-Hinshelwood et celui d'Eley-Rideal) sont abordés par la suite.

2.1. Conditions et résultats expérimentaux

Toutes les réactions sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales déjà optimisées lors de la volatilisation (pression 400 Torr en mode statique et température ambiante). La concentration d'ozone est modifiée en changeant la tension appliquée entre les deux électrodes de l'ozoniseur. Elle varie entre $4,97 \cdot 10^{14}$ et $2,72 \cdot 10^{15}$

molécules.cm⁻³ pour l'étude de la réaction du CLP et entre 1,62 10¹⁵ et 4,44 10¹⁵ molécules.cm⁻³ pour l'étude de la réaction du CLPO.

Le Tableau 7 synthétise les différentes expériences réalisées avec les concentrations d'ozone correspondantes. Les incertitudes sur la densité optique sont évaluées par calcul de l'écart-type de l'ensemble des valeurs enregistrées au cours de l'expérience.

Tableau 7 : Conditions expérimentales en termes de densité optique et de concentration d'ozone en phase gazeuse associée

	Expériences	D.O.	[O ₃] _g (molécules.cm ⁻³)
CLP	1	0	0
	2	0,56 ± 0,06	(5,0 ± 0,5)10 ¹⁴
	3	1,08 ± 0,16	(9,6 ± 1,4)10 ¹⁴
	4	1,33 ± 0,03	(1,2 ± 0,2)10 ¹⁵
	5	1,72 ± 0,10	(1,5 ± 0,1)10 ¹⁵
	6	3,08 ± 0,24	(2,7 ± 0,2)10 ¹⁵
	7	4,28 ± 0,28	(3,8 ± 0,2)10 ¹⁵
CLPO	1	0	0
	2	1,83 ± 0,21	(1,6 ± 0,2)10 ¹⁵
	3	3,23 ± 0,37	(2,9 ± 0,3)10 ¹⁵
	4	3,81 ± 0,28	(3,4 ± 0,2)10 ¹⁵

Les **Figure 7** : Cinétiques de dégradation du CLP à différentes concentrations d'ozone. **Figure 7** et **Figure 8** présentent le rapport A/A₀ en fonction du temps pour le CLP et le CLPO respectivement à différentes concentrations d'ozone. Ces graphiques sont analysés par une cinétique de pseudo premier ordre (en trait continu).

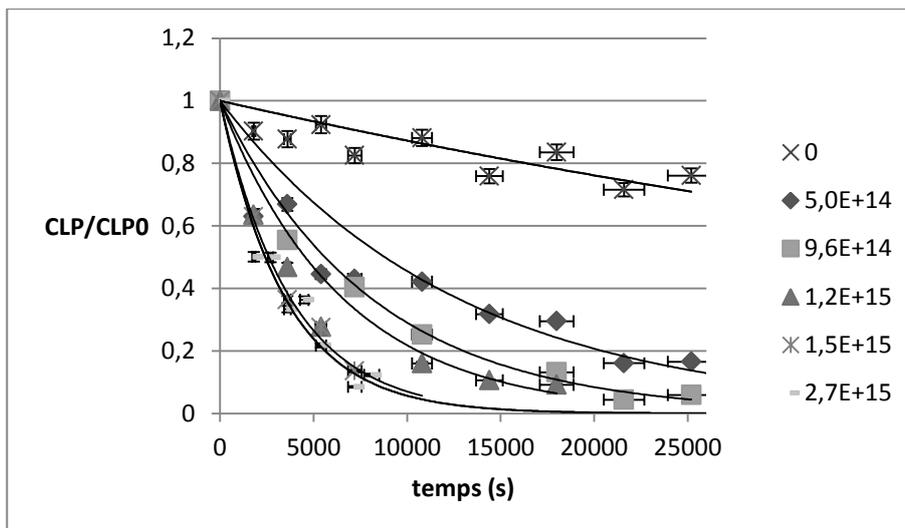


Figure 7 : Cinétiques de dégradation du CLP à différentes concentrations d’ozone

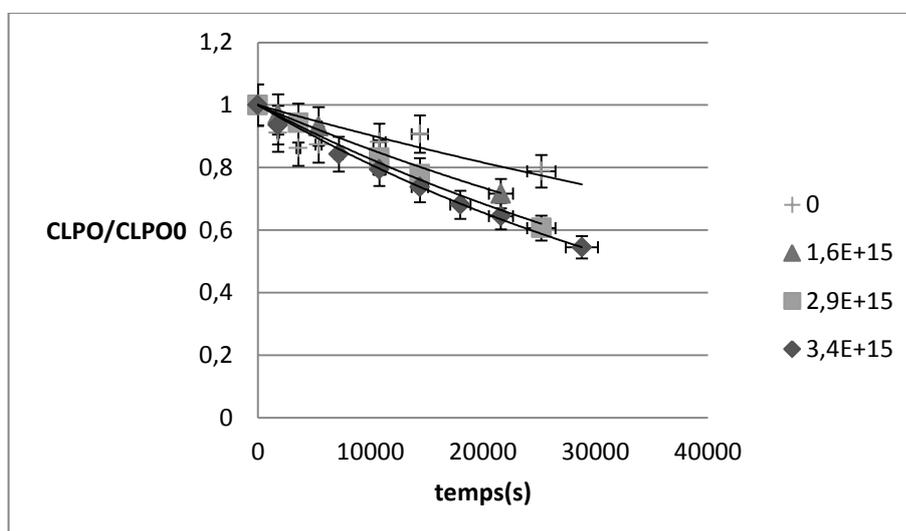


Figure 8 : Cinétiques de dégradation du CLPO à différentes concentrations d’ozone

De ces figures on constate que : au bout de trois heures le taux de consommation du CLP dépasse 50%, quant à CLPO sa réactivité vis-à-vis de l’ozone est très lente. Par ailleurs, dans le cas du CLPO la contribution de la volatilisation dans l’élimination du produit est comparable à celle de l’ozonolyse.

Notons, qu’en absence d’ozone, la constante de premier ordre déterminée correspond à la constante de volatilisation k_v . En présence d’ozone, la constante de pseudo premier ordre mesurée correspond en fait à la somme de la constante de

volatilisation et de la constante de pseudo premier ordre liée à la réaction entre le pesticide et l’ozone, k_{obs} . Expérimentalement, on détermine donc k'_{obs} :

$$k'_{obs} = k_v + k_{obs} \quad (60)$$

Les constantes cinétiques de pseudo premier ordre k'_{obs} du CLP et du CLPO sont regroupées dans le Tableau 8. Les valeurs indiquées de k'_{obs} ainsi que les valeurs d’erreur sont obtenues par un modèle de cinétique de pseudo premier ordre en utilisant la méthode des moindres carrés, à l’aide du logiciel OriginLab.

Tableau 8 : Constantes d'ozonolyse du CLP et du CLPO

	Expériences	$[O_3]_g$ (molécules.cm ⁻³)	k'_{obs} (s ⁻¹)
CLP	1	0	$(0,7 \pm 0,2)10^{-05}$
	2	$(5,0 \pm 0,5)10^{14}$	$(7,5 \pm 1,2)10^{-05}$
	3	$(9,6 \pm 1,4)10^{14}$	$(1,3 \pm 0,1)10^{-04}$
	4	$(1,2 \pm 0,1)10^{15}$	$(1,9 \pm 0,2)10^{-04}$
	5	$(1,5 \pm 0,1)10^{15}$	$(2,0 \pm 0,2)10^{-04}$
	6	$(2,7 \pm 0,2)10^{15}$	$(3,0 \pm 0,2)10^{-04}$
	7	$(3,8 \pm 0,2)10^{15}$	$(3,2 \pm 0,4)10^{-04}$
CLPO	1	0	$(9,8 \pm 2,0)10^{-06}$
	2	$(1,6 \pm 0,2)10^{15}$	$(1,5 \pm 0,1)10^{-05}$
	3	$(2,9 \pm 0,3)10^{15}$	$(1,9 \pm 0,3)10^{-05}$
	4	$(3,4 \pm 0,3)10^{15}$	$(2,1 \pm 0,1)10^{-05}$

2.2. Détermination des constantes d'ozonolyse

2.2.4 Exploitation des résultats

Après avoir réalisé les différentes expériences les résultats expérimentaux sont traités pour pouvoir déterminer les constantes cinétiques réelles à partir des constantes cinétiques observées à différentes concentrations d'ozone (k_{obs}). La Figure 9 et la Figure 10 représentent l'évolution de k'_{obs} en fonction de la concentration d'ozone, respectivement pour le CLP et le CLPO.

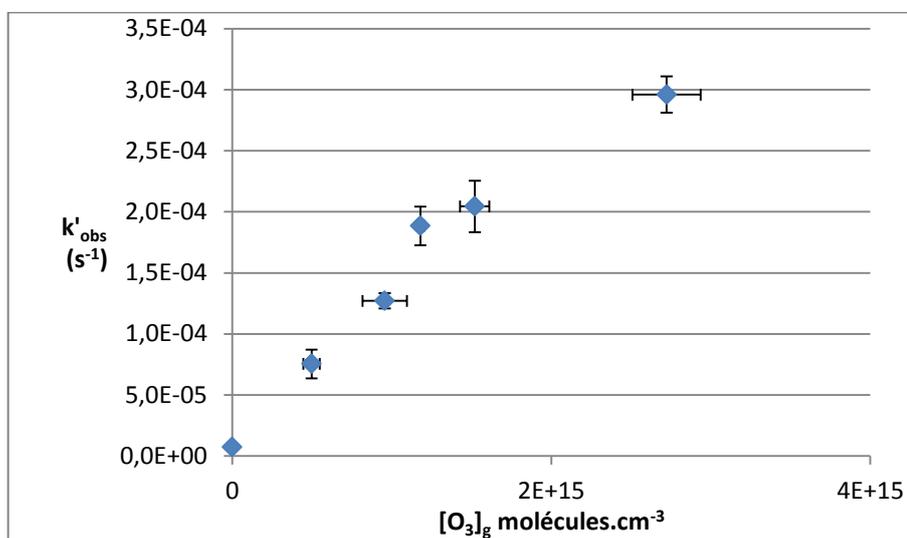


Figure 9 : Constantes cinétiques observées du CLP en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse

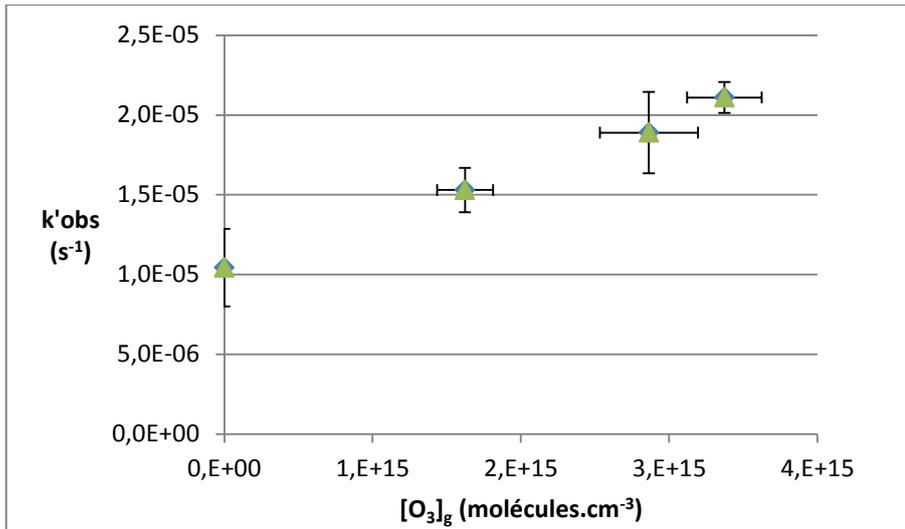


Figure 10 : Constantes cinétiques observées du CLPO en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse

Nous remarquons que dans le cas du CLPO la valeur de k'_{obs} augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ozone d'une façon linéaire. Dans le cas du CLP on observe la même tendance, augmentation linéaire, jusqu'à une concentration d'ozone de $2 \cdot 10^{15}$ molécules.cm⁻³. Au-delà de cette valeur l'augmentation de k_{obs} est ralentie (changement de pente).

- *Modèle de Langmuir Hinshelwood (LH)*

D'après ce modèle, la réaction se passe au niveau de la surface lorsque les deux réactifs sont adsorbés. L'ozone doit donc être adsorbé avant de pouvoir réagir avec le pesticide.

Notons que nous avons obtenu expérimentalement les valeurs de k_v et de k'_{obs} .

Sachant que $k_{obs} = k'_{obs} - k_v$ alors l'équation
$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}}$$

(47) peut s'écrire sous la forme ci-dessous :

$$\frac{1}{k'_{obs} - k_v} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}} \quad (61)$$

Le tracé de l'inverse de $(k'_{obs} - k_v)$ en fonction de l'inverse des concentrations d'ozone nous permet de calculer les valeurs de k_{max} et K_{O_3} pour le CLP et le CLPO (Figure 11 et

Figure 12 respectivement). Les valeurs de la pente et celle de l'ordonnée à l'origine sont calculées à partir de la régression linéaire de l'ensemble de points en tenant compte de la valeur d'intervalle d'erreur de chacun des points de la courbe.

Dans le cas du CLP (Figure 11) on observe une droite de coefficient de corrélation de 0,98 avec une valeur de k_{max} de $(8,2 \pm 2,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une valeur de K_{O_3} de $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$.

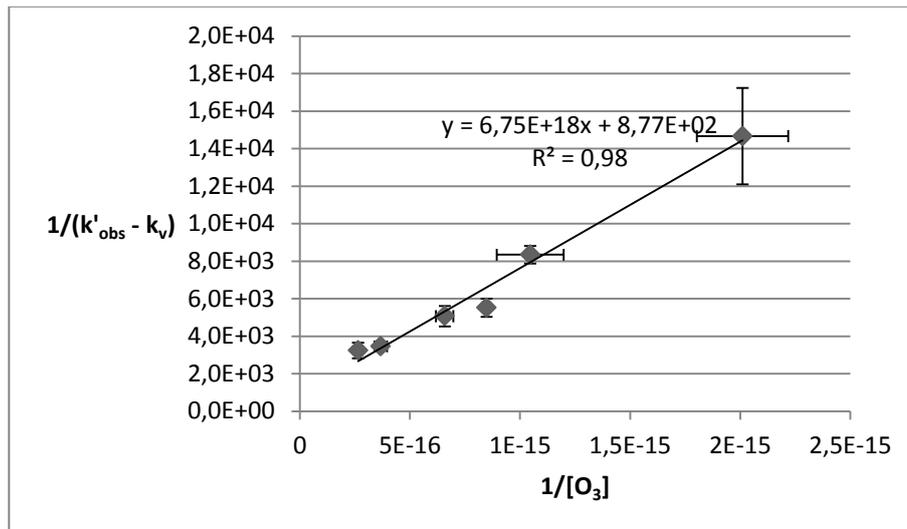


Figure 11 : Linéarisation du modèle L-H pour le CLP

Dans le cas du CLPO, le tracé de l'équation $\frac{1}{k'_{obs} - k_v} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}}$

(61), (Figure 12), nous permet d'extraire une valeur de $k_{max} = (5,8 \pm 33) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et de $K_{O_3} = (6,2 \pm 36) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$.

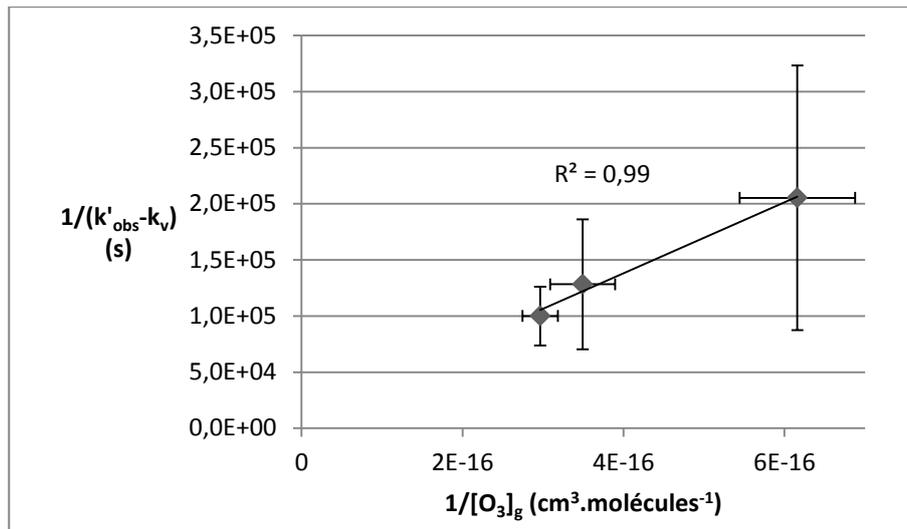


Figure 12 : Linéarisation du modèle L-H pour le CLPO

De ces résultats on peut déduire les constats suivants :

- Comme il a été expliqué précédemment la contribution de la volatilisation dans le cas du CLP est largement inférieure à celle de l'ozonolyse. Toutefois dans le cas de CLPO la contribution de la volatilisation est comparable à celle de l'ozonolyse. De ce fait, l'analyse d'erreur sur k_{max} et K_{O_3} montre que ces paramètres sont plus sensibles aux variations de la constante de volatilisation dans le cas de CLPO que dans le cas du CLP. En effet une variation de 2% sur la constante de volatilisation entraîne une variation d'un facteur 100 et un facteur 10 respectivement pour K_{O_3} et k_{max} alors que dans le cas de CLP une modification de 20 % sur la constante de volatilisation implique une variation de l'ordre de 5% sur les valeurs de k_{max} et K_{O_3} . Cela explique les grands intervalles d'erreur obtenus pour k_{max} et K_{O_3} dans le cas du CLPO.
- Entre les deux composés on observe un facteur quatorze pour k_{max} et un facteur trois pour K_{O_3} . Cela montre que l'ozone a plus d'affinité avec le CLP qu'avec le CLPO.

- *Eley-Rideal (ER)*

L'approximation décrite par le modèle d'Eley-Rideal implique que la réaction est directe entre l'ozone gazeux et le pesticide adsorbé. En traçant k_{obs} en fonction des

concentrations d'ozone en phase gazeuse, on doit observer une fonction linéaire dont la pente n'est autre que la constante cinétique de la réaction :

$$k_{obs} = k'_{obs} - k_v = k_{O_3} \cdot [O_3]_g \quad (62)$$

En traçant la droite de cette équation pour le CLP et le CLPO (Figure 13 et Figure 14 respectivement), on obtient une valeur de $k_{O_3} = (1,2 \pm 0,1) 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le CLP et de $k_{O_3} = (2,9 \pm 0,7) 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le CLPO. Il y a donc un facteur 200 entre la réactivité des deux composés vis-à-vis de l'ozone selon le modèle d'ER pour la cinétique hétérogène.

Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la structure chimique des deux composés. La présence de la double liaison P=O à la place de la liaison P=S dans le CLPO, implique une persistance vis-à-vis de l'oxydation par ozonolyse.

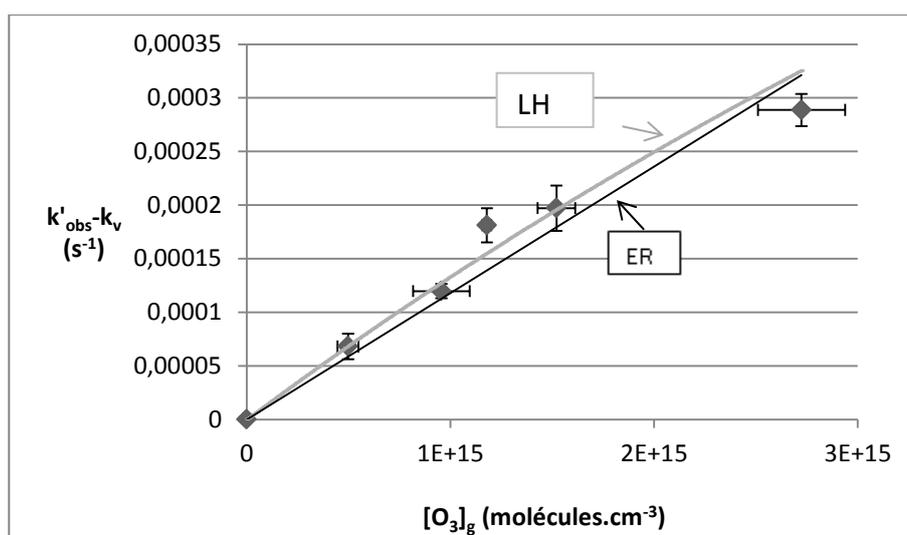


Figure 13 : $k'_{obs} - k_v$ en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse et modélisation par les modèles LH et ER pour le CLP

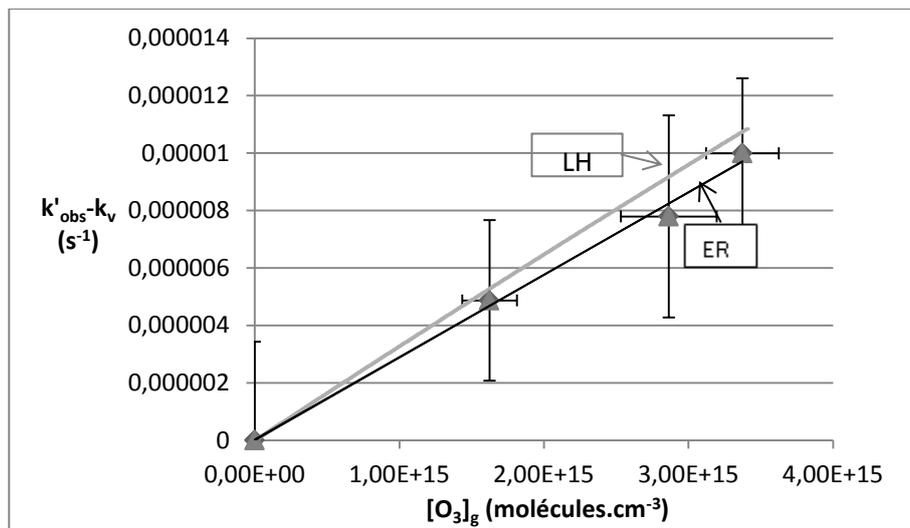


Figure 14 : $k'_{obs} - k_v$ en fonction de la concentration d'ozone en phase gazeuse et modélisation par les modèles LH et ER pour le CLPO

2.2.5 Discussion

Quel que soit le modèle utilisé pour exploiter les données expérimentales, le CLP montre une réactivité avec l'ozone significativement plus importante que celle du CLPO. L'application des deux modèles de cinétiques hétérogènes est possible sur tous les points expérimentaux du CLP et du CLPO. Nous discuterons dans ce paragraphe de la différence obtenue entre les constantes cinétiques pour chacun des deux composés tout en comparant ces valeurs avec d'autres disponibles dans la bibliographie et nous expliquerons comment ces valeurs peuvent être utilisées pour comprendre la réaction au niveau de la surface.

- Comparaison des modèles :

Les deux modèles décrivent bien la dégradation hétérogène du CLP par l'ozone. Pour le modèle d'Eley-Rideal on observe un coefficient de corrélation de 0,94 pour la droite du $k'_{obs} - k_v$ en fonction de la concentration d'ozone (Figure 13). Le modèle de Langmuir Hinshelwood présente également une bonne corrélation avec un coefficient de 0,98. Il n'est donc pas possible de discriminer l'un des mécanismes par rapport à l'autre pour le CLP. On peut conclure que les deux modèles décrivent bien la cinétique de la réaction

hétérogène du CLP avec l’ozone, et le fait de favoriser un modèle sur l’autre n’est pas évident.

Le Tableau 9 résume l’ensemble des résultats obtenus pour les constantes cinétiques ainsi que les durées de vie calculées.

Dans le cas du CLPO on observe que le modèle d’Eley-Rideal nous permet d’avoir des constantes cinétiques à faible intervalle d’erreur. Cela crédibilise les résultats obtenus. Toutefois les paramètres k_{max} et K_{O_3} extraits du modèle Langmuir-Hinshelwood sont obtenus avec un large intervalle d’erreur. À la lumière de ces résultats on peut conclure que le modèle LH est difficilement applicable pour exploiter les résultats expérimentaux obtenus pour le CLPO. Cela est principalement dû à la faible réactivité du CLPO. Pour pouvoir appliquer le modèle LH il est préférable de travailler dans des conditions favorables à ce modèle, à savoir travailler avec des concentrations élevées d’ozone qui dépassent 10^{16} molécules.cm⁻³. Cela se traduit par l’augmentation de taux de consommation de CLPO et aussi par la réduction de l’impact de la volatilisation sur la constante globale de la consommation. Cependant sur le plan technique nous ne disposons pas d’appareillage nous permettant de travailler avec de telles concentrations.

Tableau 9 : Paramètres de l’ozonolyse hétérogène du CLP et du CLPO

	ER	LH	
	k_{O_3} (cm ³ .molécules ⁻¹ .s ⁻¹)	K_{O_3} (cm ³)	k_{max} (s ⁻¹)
CLP	$(1,2 \pm 0,1) 10^{-19}$	$(2,0 \pm 0,5) 10^{-16}$	$(8,2 \pm 2,1) 10^{-04}$
CLPO	$<(2,9 \pm 0,7) 10^{-21}$	$(6,2 \pm 36) 10^{-17}$	$(5,8 \pm 33) 10^{-05}$

- *Comparaison avec les données de la littérature*

Dans la littérature nous n’avons trouvé qu’une seule étude sur la réactivité hétérogène du CLP vis-à-vis de l’ozone. Cette étude, réalisée par Meng et al.(2010), utilise l’acide azélaïque comme support, pour lequel il détermine une constante cinétique de $k_{O_3}=1,5 10^{-18}$ cm³molécule⁻¹s⁻¹ selon une approche de type ER. Cette valeur est dix fois

plus importante que la nôtre. Cet écart pourrait être à priori dû à l'effet de support: l'acide azélaïque semble favoriser la réaction avec l'ozone.

Cependant, les particules d'acide azélaïque produites dans l'étude de Meng et al. (2010) ont un diamètre moyen de 148 nm avant contamination et de 376 nm après contamination par le CLP. La couche de CLP est donc de 114 nm d'épaisseur. Elle est donc supérieure à environ cinq couches de CLP. L'ozone n'a pas accès directement à la surface du substrat. Dans ces conditions on ne peut pas affirmer que cette différence de réactivité est due à l'effet du support.

Par ailleurs la constante k_{O_3} obtenues par Meng et al et très proche de celle obtenue par Muñoz et al., 2011 lors de l'étude de l'ozonolyse du chlorpyrifos-méthyl en phase homogène (composé de structure chimique proche du CLP). Le fait que les deux déterminations soient très voisines d'une part, et d'autre part, vu les conditions des expériences élaborées par Meng et al., 2010 (Particules d'acide azélaïque hautement dopées par du CLP et exposition de ces particules en suspension à une atmosphère riche en ozone) nous permet de conclure que ces conditions sont comparables à des particules de CLP sans support.

Concernant le CLPO à notre connaissance aucune étude d'ozonolyse de ce composé n'a été trouvée dans la littérature.

- *Comparaison avec d'autres composés*

Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur la cinétique hétérogène de la réaction d'ozonolyse des composés organiques, en particulier la nature du composé et le support. Pour déterminer l'impact de ces paramètres sur la cinétique hétérogène d'ozonolyse, nous avons comparé nos résultats avec d'autres trouvés dans la littérature.

Le Tableau 10 présente des données concernant l'ozonolyse d'un certain nombre de composés organiques semi volatils en phase hétérogène.

Plusieurs observations peuvent être déduites de ces données :

- La constante d'ozonolyse k_{O_3} obtenue en phase hétérogène varie de $10^{-18} - 10^{-21}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ (variation sur une échelle de quatre ordres de grandeur). Cette variation montre que ce processus dépend de la structure chimique de composés

étudiés (par exemple la présence d'une double liaison éthylénique favorise cette réaction).

- Selon le modèle de LH, pour un même support les valeurs de k_{max} et de K_{O_3} présentent une variation d'un ordre de grandeur. La variation de K_{O_3} montre que la nature du composé adsorbé sur la surface peut modifier les propriétés de la surface, vu qu'il possède un temps de séjour infini alors il fait partie intégrante de cette surface. Les valeurs de k_{max} et de K_{O_3} déterminées dans le présent travail complètent les données existantes et confirment les conclusions émises dans les précédents travaux (El-Rachidi, 2012). Cependant, contrairement aux travaux antérieurs qui supposent que l'ozonolyse en phase hétérogène est indépendante de la nature du composé chimique, nos déterminations de k_{max} montrent que ce paramètre présente une variation et cette variation dépend de la nature du composé étudié.

Tableau 10 : Paramètres cinétiques d'ozonolyse de composés organiques

Composé	Support	LH		ER	Référence
		k_{\max} s^{-1}	K_{O_3} cm^3	k_{O_3} $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$	
Chlorpyriphos	plaques de quartz	$(8,2 \pm 2,1) 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,5) 10^{-16}$	$(1,2 \pm 0,1) 10^{-19}$	ce travail
Chlorpyriphos-oxon	plaques de quartz	$\sim 5,8 10^{-5}$	$\sim 6,2 10^{-17}$	$\sim 2,9 \times 10^{-21}$	ce travail
Chlorpyriphos	acid azelaic			$\sim 1,5 \times 10^{-18}$	(Meng et al. 2010)
Chlorpyriphos-méthyle	phase gazeuse			$< 2 \times 10^{-18}$	(Munoz et al 2011)
Z-Dimethomorphe	plaques de quartz	$(2,8 \pm 1,4) 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,6) 10^{-15}$	$(1,7 \pm 0,5) 10^{-19}$	(Al Rashidi et al. 2013a)
E -Dimethomorphe	plaques de quartz	$(2,7 \pm 1,0) 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,9) 10^{-15}$	$(2,1 \pm 0,8) 10^{-19}$	(Al Rashidi et al. 2013a)
Folpel	plaques de quartz	$(1,9 \pm 0,9) 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,9) 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,2) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al. 2013a)
CPMPM	plaques de quartz	$(1,7 \pm 1,0) 10^{-4}$	$(2,1 \pm 1,2) 10^{-16}$	$(2,7 \pm 0,2) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al. 2013a)
Difenoconazole	plaques de quartz	$(4,9 \pm 0,5) 10^{-5}$	$(9,1 \pm 1,0) 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,4) 10^{-20}$	(Al Rashidi et al. 2011)
Terbutylazine	silice	–	–	$< 0,5 \times 10^{-19}$	(Pflieger et al. 2009b)
	silice	–	–	$< 5 \times 10^{-19}$	(Palm et al. 1997)
Trifluarine	silice	$(1,1 \pm 0,9) 10^{-3}$	$(3,4 \pm 3,6) 10^{-16}$	$(2,9 \pm 0,1) 10^{-19}$	(Pflieger et al. 2009b)

3. Oxydation avec les radicaux OH

3.1. Conditions expérimentales

Toutes les expériences sont effectuées dans des conditions expérimentales similaires : une pression de 400 Torr et une température de 305°K en mode statique. A intervalles de temps croissants une nacelle du pesticide et une nacelle de la référence sont prélevées. Au minimum deux expériences ont été réalisées pour chaque étude cinétique. La concentration de l'acide, générateur des radicaux OH, a été optimisée en fonction de la réactivité du milieu réactionnel. Pour faire varier cette concentration on a fait varier la pression du gaz diluant. En effet, pour les systèmes moins réactifs nous avons utilisé une quantité importante d'acide nitreux. Cela permet de produire plus de radicaux OH et de pouvoir suivre l'évolution du milieu réactionnel à taux relativement avancé.

Le choix du composé de référence doit être basé sur le fait que la cinétique de sa réaction avec l'oxydant (OH) est bien connue dans des conditions voisines à nos expérimentations et du même ordre de grandeur (un rapport des constantes de vitesse de 0,1 à 10) que celle de la réaction avec le composé à étudier. Par ailleurs cette référence utilisée ne doit pas gêner les analyses chromatographiques (pas d'interférence). Dans notre cas le choix du composé de référence a été relativement limité, car peu d'études sur d'autres composés ont été réalisées dans des conditions voisines à nos expérimentations. Après plusieurs essais notre choix de référence s'est porté sur le CPMPM pour étudier la réactivité de CLP avec les radicaux OH. Dans le cas de la réaction de CLPO avec les radicaux OH nous avons utilisé deux références : CPMPM et le terbuthylazine.

Les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux OH et les composés de référence utilisés sont :

$$k_{(\text{OH} + \text{CPMPM})} = (1,9 \pm 1,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Al Rashidi et al., 2014a)}$$

$$k_{(\text{OH} + \text{Ter})} = (1,5 \pm 0,8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Pflieger et al., 2013)}$$

Le Tableau 11 résume l'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour les différentes séries d'expériences réalisées.

Tableau 11 : Conditions expérimentales des expériences de réaction hétérogène entre le CLP et le CLPO avec les radicaux OH

Produit étudié	référence	Pression	Concentration d'HONO
		(Torr)	(molécules.cm ⁻³)
CLP	CPMPM	300	(1,4-3,5) 10 ¹⁶
		400	(3,1-6,7) 10 ¹⁶
CLPO	CPMPM	400	(4,2-6,1) 10 ¹⁵
		400	(4,1-8,9) 10 ¹⁵
CLPO	TERB	400	(8,4-1,2) 10 ¹⁶
		400	(1,2-1,3) 10 ¹⁷

3.2. Résultats expérimentaux

Les points expérimentaux sont analysés par l'équation

$$\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[P]_{t_0}}{[P]_t}\right) = R \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{[Ref]_{t_0}}{[Ref]_t}\right) + (k_p - R \cdot k_p') \quad (59) \quad \text{en}$$

représentant $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P_t}\right)$ en fonction de $\frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{Ref_0}{Ref_t}\right)$ avec P_0 et P_t , les aires du composé étudié aux temps initial et au temps « t » respectivement et Ref_0 et Ref_t , les aires de la référence. Ces représentations graphiques (Figure 15 à Figure 18) présentent toutes une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation de 0,7 à 0,98. La pente de la droite de régression linéaire donne le rapport des deux constantes de vitesse. Connaissant la constante de vitesse k_{Ref} on peut extraire les constantes de vitesse des réactions recherchées. A noter que dans le cas de CLPO, les résultats obtenus, quelle que soit la référence utilisée, convergent vers des valeurs de constante de vitesse dont l'écart est inférieur à 10%. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 12 ci-dessous.

Tableau 12 : Rapport des constantes cinétiques de la réaction du CLPO avec les radicaux OH

		R	k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
CLP-CPMPM	série 1	3,1 ± 0,7	
	série 2	3,01 ± 0,33	
	Moyenne	3,05 ± 0,51	(5,8 ± 4,0)10 ⁻¹²
CLPO-CPMPM	série 1	0,12 ± 0,02	
	série 2	0,13 ± 0,02	
	Moyenne	0,13 ± 0,03	(2,41 ± 1,80) 10 ⁻¹³
CLPO-Terbuthylazine	série 1	1,61 ± 0,08	
	série 2	1,71 ± 0,31	
	Moyenne	1,66 ± 0,38	(2,49 ± 1,90) 10 ⁻¹³
Moyenne			(2,45 ± 2,61) 10 ⁻¹³

L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur :

$$\Delta k = k \cdot [(\Delta k_{\text{ref}} / k_{\text{ref}})^2 + (\Delta R / R)^2]^{1/2} \quad (63)$$

Les origines de cette incertitude sont:

- **La détermination de k_{ref}** : Cette erreur varie entre 53 et 58 % selon le composé référence utilisé.
- **La détermination de la pente k/k_{ref}** : La pente k_{OH}/k_{ref} est déterminée directement à partir des points expérimentaux. L'incertitude sur ce paramètre est liée aux aires chromatographiques correspondantes au composé étudié et au composé référence. Pour réduire cette incertitude nous avons travaillé en mode SIM et l'analyse de chaque échantillon a été encadrée par l'analyse de solutions standards de 100 ppb. Cela nous a permis de normaliser les résultats, afin d'atténuer toute dérive de l'appareil.

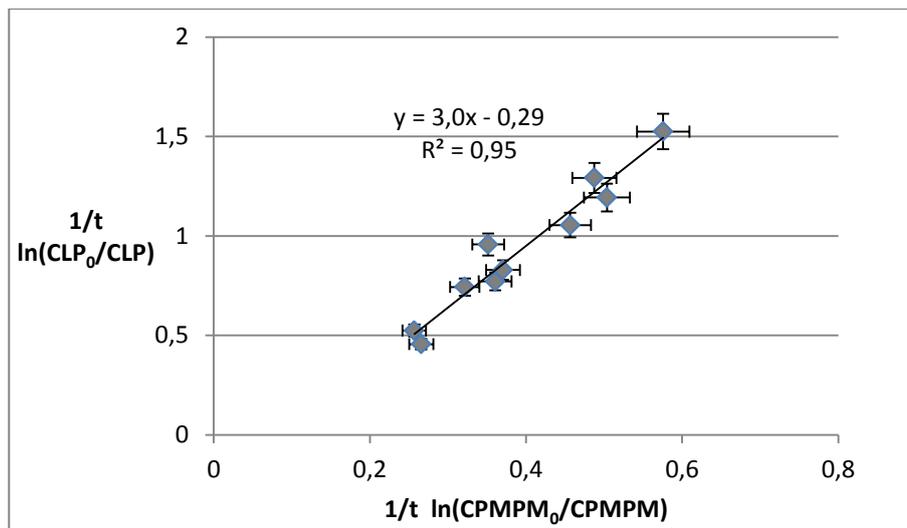


Figure 15 : Représentation de $1/t \ln(\text{CLP}_0/\text{CLP})$ en fonction de $1/t \ln(\text{CPMPM}_0/\text{CPMPM})$ à 300 Torr

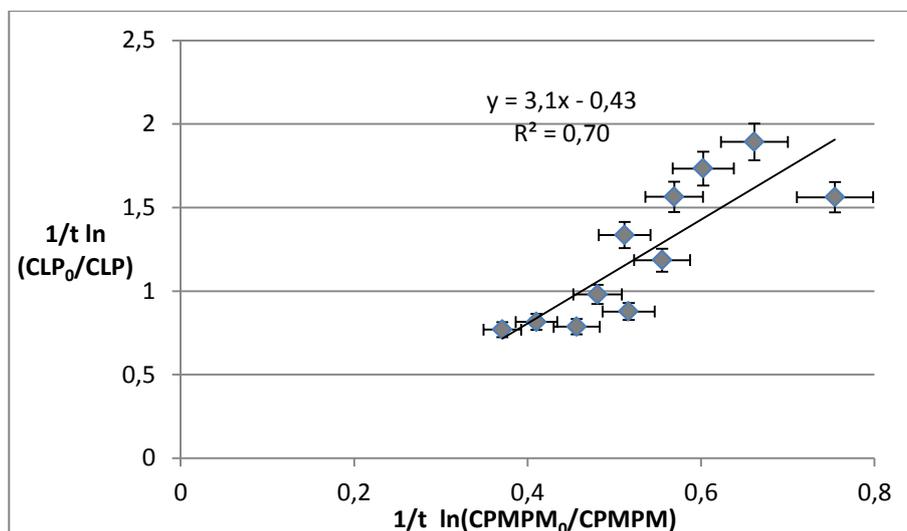


Figure 16 : Représentation de $1/t \ln(\text{CLP}_0/\text{CLP})$ en fonction de $1/t \ln(\text{CPMPM}_0/\text{CPMPM})$ à 400 Torr

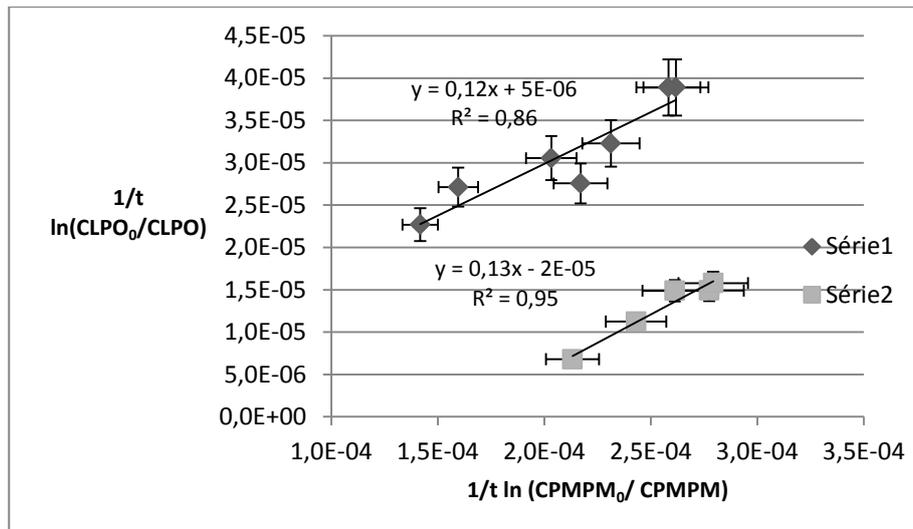


Figure 17 : Représentation de $1/t \ln(\text{CLPO}_0/\text{CLPO})$ en fonction de $1/t \ln(\text{CPMPM}_0/\text{CPMPM})$, pour deux séries d'analyse.

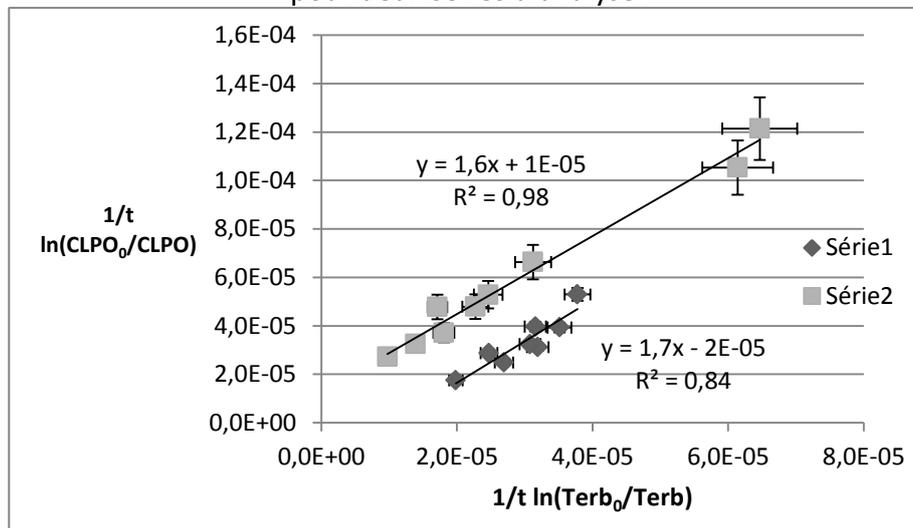


Figure 18 : Représentation de $1/t \ln(\text{CLPO}_0/\text{CLPO})$ en fonction de $1/t \ln(\text{Terb}_0/\text{Terb})$, pour deux séries d'analyse.

3.3. Discussion

L'étude de la cinétique en mode relatif permet d'éliminer toute influence qui peut être due à une réaction secondaire provoquée par la présence des autres espèces dans le

milieu réactionnel ou dégradation par photolyse ou élimination par volatilisation. Le facteur trois entre la réactivité du CLP et celle du CPMPM est acceptable pour la comparaison des deux cinétiques, par contre le rapport est plus important pour le CLPO. L'utilisation de la deuxième référence nous permet d'éliminer toute ambiguïté sur la valeur obtenue, d'autant plus que les valeurs obtenues par les deux références sont très proches (Tableau 12).

Nous retrouvons un facteur supérieur à 20 entre le CLP et le CLPO vis-à-vis de leurs réactions hétérogènes avec les radicaux OH. Cette différence est principalement due à la liaison P=O dans le CLPO qui est beaucoup plus stable que la liaison P=S du CLP. Les études en phase homogène des composés organophosphorés montrent en effet que la réactivité des composés thiophosphatés est beaucoup plus importante que celle des composés phosphatés (Aschmann and Atkinson, 2006; Aschmann et al., 2005; Tuazon et al., 1986) : par exemple le O,O,O-triméthylphosphorothioate $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ est dix fois plus réactif que le triméthyl phosphate $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, de même que le O,O diethyl methyl phosphonothioate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(S)CH}_3$ est 4 fois plus réactif que le O,O-diéthylméthylphosphonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)CH}_3$.

Notre étude est la première pour le CLP en phase hétérogène avec les radicaux OH. Une seule étude existe pour ce composé en phase gazeuse (Hebert et al. 2000) qui a déterminé une constante $k_{\text{OH}} = (7,2 \pm 1,7) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette étude est réalisée à haute température 60-80°C. Muñoz et al. (2011) ont étudié, en phase gazeuse homogène, la réaction entre le CLPM et les radicaux OH et ont déterminé une constante de $(4,1 \pm 0,4) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les constantes d'oxydation homogène du CLP et du CLPM, qui sont relativement proches, sont toutefois supérieures à celle déterminée pour le CLP en phase hétérogène d'un ordre de grandeur. La présence d'un support a un caractère inhibant sur la réactivité vis-à-vis des radicaux OH.

3.4. Comparaison avec la réactivité des autres composés

Plusieurs conclusions peuvent être déduites des résultats présentés dans le Tableau 13:

- Les études sur la réactivité hétérogène des composés organiques avec les radicaux OH sont peu nombreuses. Pour les pesticides étudiés par Al Rashidi et al.

(2012) (le diméthomorphe, le folpel, le CPMPM et le difénoconazole) ; Pflieger et al. (2013) (terbuthylazine), les valeurs de constantes de vitesse s'étalent entre 2×10^{-12} et $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De ces valeurs on peut conclure que la réaction dépend principalement de la nature du produit adsorbé.

- Palm et al. (1997) et Pflieger et al. (2013) ont étudié la réactivité du terbuthylazine sur des particules de silice. Les premiers ont déterminé une constante $k_{\text{OH}} = (1,1 \pm 0,2) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que Pflieger et al. (2013) ont rapporté une constante beaucoup plus faible de $k_{\text{OH}} = (1,5 \pm 0,8) 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette différence est attribuée au protocole utilisé pour réaliser le dépôt du contaminant sur le support (réalisation par équilibre solide-gaz ou équilibre solide-liquide). En outre le taux d'humidité a beaucoup d'influence sur la réactivité vis-à-vis des radicaux OH. En effet, Palm et al. 1997 ont utilisé un aérosol de terbuthylazine dans l'eau ce qui a impliqué une humidité relative dans le milieu réactionnel de 50%, alors que Pflieger et al. (2013) ont travaillé sous une atmosphère sèche. De ces données on peut déduire que le protocole utilisé pour réaliser le dépôt ainsi que l'humidité peut influencer la cinétique de l'oxydation hétérogène des composés organiques
- Les études qui ont été faites en phase gazeuse concernant la réactivité des pesticides avec les radicaux OH (Feigenbrugel et al., 2006; Muñoz et al., 2011b; Le Person et al., 2007) montrent que ces composés sont très réactifs. Toutes les constantes de vitesse déterminées dépassent largement $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En outre les estimations des constantes de vitesse par les méthodes SAR (EPI, AOPWIN) confirment cette tendance : la réactivité, en phase gazeuse, de ces composés vis-à-vis des radicaux OH est largement supérieure à celle obtenue en phase hétérogène. Cette différence montre que le mode d'action du radical OH en phase hétérogène est totalement différent de celui de la phase gazeuse.

Tableau 13 : Constantes cinétiques de la réaction des pesticides avec les radicaux OH

Composé	Support	k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Référence
Chlorpyriphos	plaques de quartz	$(5,8 \pm 4,0) 10^{-12}$	Cette étude
	Phase gazeuse	$(7,2 \pm 1,7) 10^{-11}$	(Hebert et al., 2000b)
Chlorpyriphos-oxon	plaques de quartz	$(2,4 \pm 1,8) 10^{-13}$	Cette étude
		$(2,5 \pm 1,9) 10^{-13}$	Cette étude
Z-Dimethomorphe	plaques de quartz	$(2,0 \pm 1,1) 10^{-14}$	(Al Rashidi et al., 2014b)
	Phase gazeuse	$1,1 10^{-10}$	(EPI. AOPWIN v.1.92a, 2000)
E-Dimethomorphe	plaques de quartz	$(1,7 \pm 1,0) 10^{-14}$	(Al Rashidi et al., 2014b)
	Phase gazeuse	$1,1 10^{-10}$	(EPI. AOPWIN v.1.92a, 2000)
Folpel	plaques de quartz	$(1,6 \pm 0,9) 10^{-13}$	(Al Rashidi et al., 2014b)
	Phase gazeuse	$1,1 10^{-11}$	(EPI. AOPWIN v.1.92a, 2000)
CPMPM	plaques de quartz	$(1,9 \pm 1,1) 10^{-12}$	(Al Rashidi et al., 2014b)
	Phase gazeuse	$2,0 10^{-11}$	(EPI. AOPWIN v.1.92a, 2000)
Difenoconazole	plaques de quartz	$(7,1 \pm 0,8) 10^{-14}$	(Al Rashidi et al., 2011)
Terbutylazine	silice	$(1,5 \pm 0,8) 10^{-13}$	(Pflieger et al., 2013)
	silice	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-11}$	(Palm et al., 1997)
Trifluarine	Phase gazeuse	$(1,7 \pm 0,4) 10^{-11}$	(Le Person et al., 2007)
Dichlorvos	Phase gazeuse	$(2,6 \pm 0,3) 10^{-11}$	(Feigenbrugel et al., 2006)
Diazinon	Phase gazeuse	$(3,5 \pm 1,2) 10^{-11}$	(Muñoz et al., 2011b)

4. Identification et taux de formation des produits de réactions

4.1. Identification des produits de dégradation

Nous avons identifié deux produits de réaction le Chlorpyriphos-oxon (CLPO) $C_9H_{11}Cl_3NO_4P$ et le trichloropyridinole (TCP) $C_5H_2Cl_3NO$, lors l'oxydation hétérogène du CLP par les radicaux OH comme par l'ozone.

Lors des analyses du CLP résiduel pendant une expérience d'oxydation, l'identification du CLPO est évidente en raison de fragments communs entre les deux molécules lors de l'ionisation dans le spectromètre de masse, notamment les ions 197 et 96. Le CLPO possède un temps de rétention légèrement inférieur au CLP sans toutefois provoquer de chevauchement des pics.

Concernant le TCP, sa détection dans l'extrait d'une nacelle lors des expériences d'oxydation est impossible en raison de la faible sensibilité du TCP vis-à-vis de la méthode analytique. En effet, la limite de quantification étant de l'ordre de 1 ppm en mode SIM, il est impossible de le détecter dans les extraits. Pour l'identifier, les extraits des nacelles aux différents temps d'extraction sont regroupés, évaporés à sec et repris dans 2 mL de dichlorométhane avant analyse en mode TIC. Les spectres de masse des pics séparés par GC-MS sont comparés à la banque de donnée de spectres de masse NIST.

4.2. Taux de formation des produits de dégradation d'ozonolyse hétérogène

La détermination du taux de formation des différents produits de dégradation permet également de mieux définir les implications atmosphériques du pesticide.

Le suivi de la dégradation du CLP et de la formation du CLPO par étalonnage externe permet de déterminer le pourcentage molaire de décroissance du CLP et le pourcentage d'apparition du CLPO.

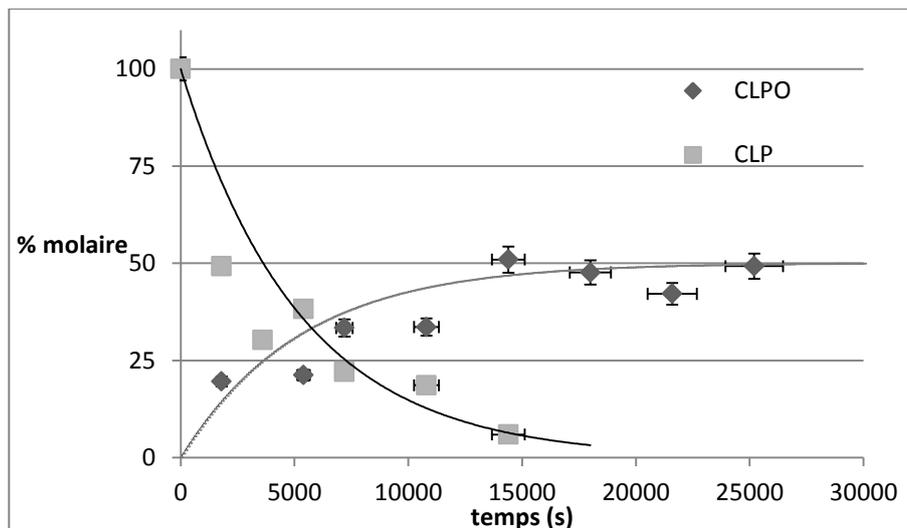


Figure 19 : Cinétique de dégradation du CLP et de formation du CLPO

Le taux de formation de CLPO lors de l'ozonolyse du CLP est obtenu en traçant la quantité de CLPO formée en fonction de la quantité de CLP disparue. On obtient une droite dont la pente représente le taux de formation de CLPO (Figure 20) Ce taux est de l'ordre de $47 \pm 2 \%$ avec un coefficient de corrélation de 0,94 pour l'ensemble des points. Cette linéarité montre que le CLPO ne subit pas de dégradation observable.

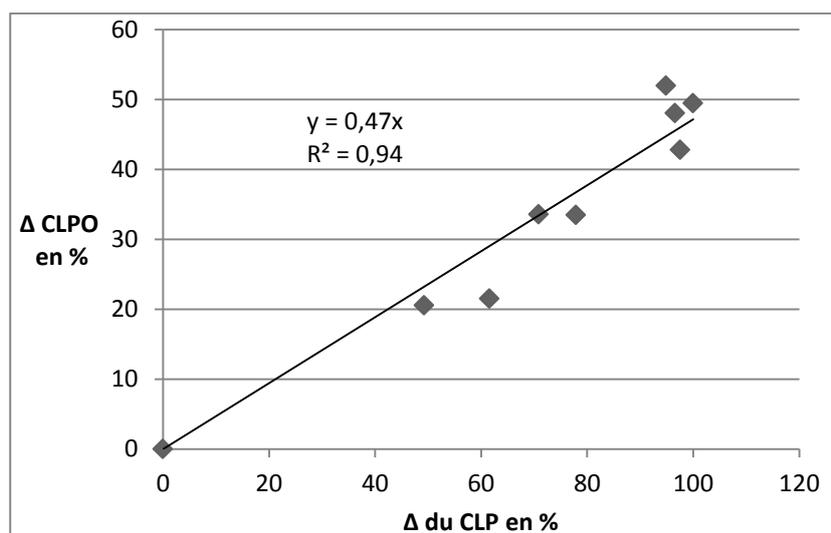


Figure 20: taux de formation de CLPO en fonction de la disparition du CLP par ozonolyse.

Comme il a été expliqué précédemment, pour des raisons de sensibilité la formation du TCP ne peut pas être suivie au cours du temps. Afin de déterminer son taux de formation, plusieurs nacelles sont exposées pendant 7h, extraites, évaporées à sec et reprises dans un volume connu de dichlorométhane. Les deux composés de la dégradation sont identifiés et quantifiés par étalonnage externe. Il en découle un taux de formation de $57 \pm 0,6 \%$ pour le TCP et de $52 \pm 1,6 \%$ pour le CLPO (l'incertitude est calculée par rapport à la variation de la réponse d'extrait avec les deux blancs qui l'entourent). Ces résultats conduisent à un bilan carbone de l'ordre de 75%. Les 25% restant sont probablement transférés en phase gazeuse sous forme de petites molécules organophosphorées comme nous l'indiquera les mécanismes développés par la suite.

4.3. Taux de formation des produits de dégradation d'oxydation hétérogène par les radicaux OH

Dans le cas de l'oxydation de CLP par les radicaux OH, l'évolution de la formation du CLPO a été suivie par étalonnage externe (Figure 21). La Figure 22 présente la variation de la quantité de CLPO formée en fonction de la quantité de CLP disparue. La valeur de la pente donne un rendement de formation du CLPO de l'ordre de $48 \pm 2\%$.

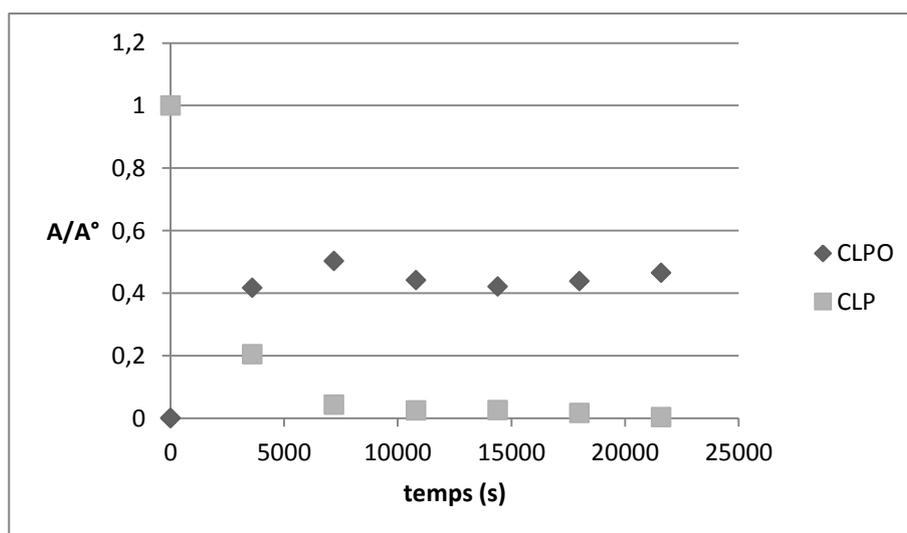


Figure 21: Cinétique de dégradation du CLP et de formation du CLPO par réaction avec les radicaux OH

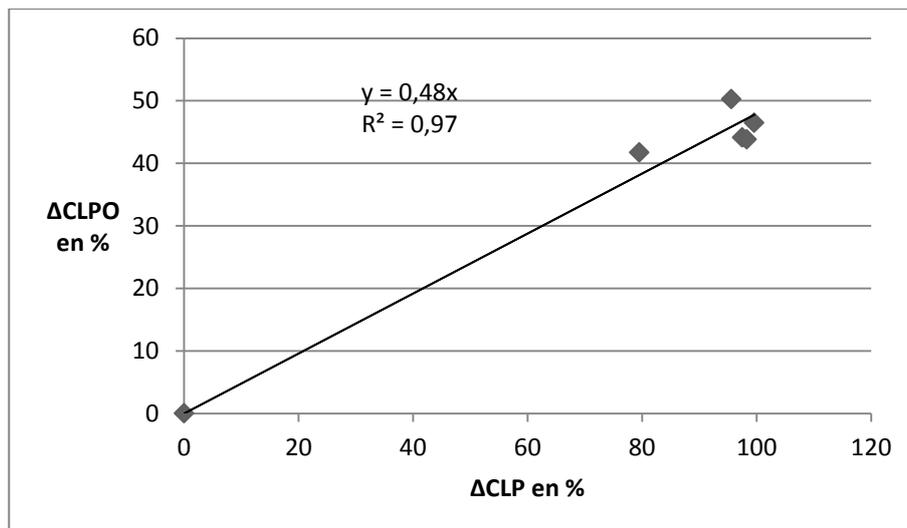


Figure 22: taux de formation de CLPO en fonction de la disparition du CLP par réaction avec les radicaux OH

Dans le cas de TCP, nous avons utilisé la même procédure que celle utilisée lors l'ozonolyse pour déterminer son rendement de formation. Un rendement de l'ordre de $24 \pm 3 \%$ a été déterminé. Nous constatons que :

- Dans le cas de l'ozonolyse le taux de formation de CLPO est pratiquement identique à celui obtenu pour le TCP. On peut déduire que les voies réactionnelles qui conduisent à la formation de CLPO et TCP sont équivalentes.
- Dans le cas de réactions avec les radicaux OH le taux de formation du TCP est égal à la moitié de celui obtenu pour le CLPO. Cela peut s'expliquer par le fait que lors de la réaction le TCP peut être consommé par photolyse et/ou par réaction avec les radicaux OH.

5. Mécanisme de formation des produits de dégradation

Les produits CLPO et TCP détectés lors de l'ozonolyse et de l'oxydation du CLP par les radicaux OH ainsi que les données de la littérature sur les organophosphorés, nous permettent de proposer des mécanismes réactionnels pour ces processus.

5.1. Mécanisme d'oxydation hétérogène par les radicaux OH

Les résultats des travaux de Atkinson et al. (1989), Tuazon et al. (2007) et Muñoz et al. (2011) concernant l'oxydation des composés organophosphorés montrent que la réaction des radicaux OH avec ces composés entraînent principalement l'oxydation de la liaison P=S en P=O. Tuazon et al. (2007) ont discuté le mécanisme de l'oxydation homogène du O,O-diéthylméthylphosphonothioate et du O,O,O-triéthylphosphorothioate (TEPT) avec les radicaux OH, où ils démontrent que le triéthyl phosphate (TEP) est le produit majoritaire avec un taux de formation de 62% accompagné d'une formation de SO₂.

Muñoz et al. (2011) se sont basés sur les travaux de (Tuazon et al., 2007) pour proposer un mécanisme, expliquant la formation du CLPMO (chlorpyriphosméthyl-oxon) et du TCP, dans la dégradation du CLPM (chlorpyriphos méthyl) avec les radicaux OH en phase gazeuse.

Une étude théorique publiée par Zhou et al. (2010) sur la dégradation du CLP par les radicaux OH[•] en phase gazeuse, montre que les réactions les plus probables (sur le plan énergétique) sont les réactions qui impliquent la formation du CLPO et de SO₂ ainsi que celle qui implique la formation du TCP avec le diéthylphosphorothioate (DEPT). Les autres possibilités d'attaque sur le groupement pyridine ou les atomes d'hydrogène des groupements éthyles sont négligeables.

Par analogie avec le mécanisme proposé par Muñoz et al. (2011) concernant l'oxydation de CLPM, la réaction entre le CLP et les radicaux OH procède principalement par addition du radical OH sur la double liaison. L'attaque du radical OH peut avoir lieu sur un des deux atomes de la double liaison P=S : l'une implique la formation de l'oxon et du SO₂ (Figure 23) et l'autre la formation du TCP et un autre produit organophosphoré : le O,O-diéthylphosphorothioate ou le O,O-diéthyl phosphate plus SO₂ (Figure 24).

Si l'attaque se fait sur l'atome de soufre (Figure 23), on forme l'intermédiaire $(C_5H_1Cl_3NO)(C_2H_5O)_2P(S)OH$ qui se décompose en CLPO et SO_2 par réaction avec une molécule de dioxygène.

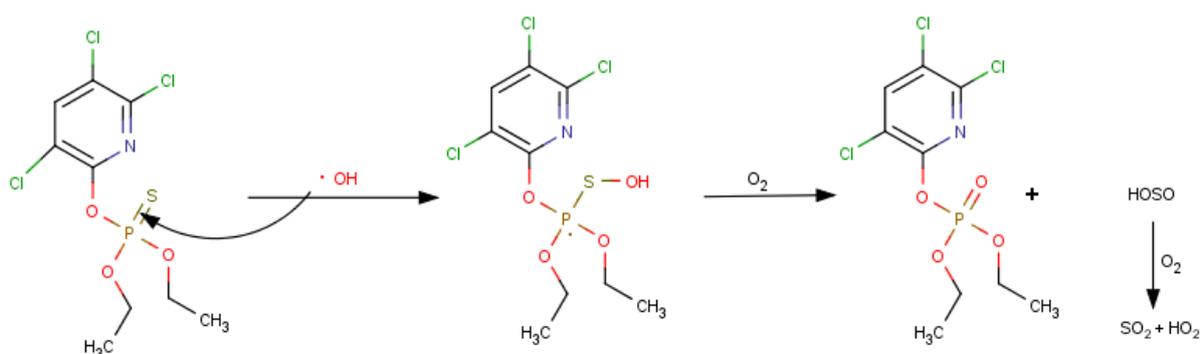


Figure 23 : Oxydation du CLP par les radicaux OH selon la voie 1

Le deuxième type d'attaque peut avoir lieu sur l'atome de phosphore entraînant la formation d'un intermédiaire qui implique la rupture de la liaison entre le phosphore et l'oxygène reliant le groupement pyridine. Nous obtenons donc le TCP et une molécule organophosphorée (Figure 24).

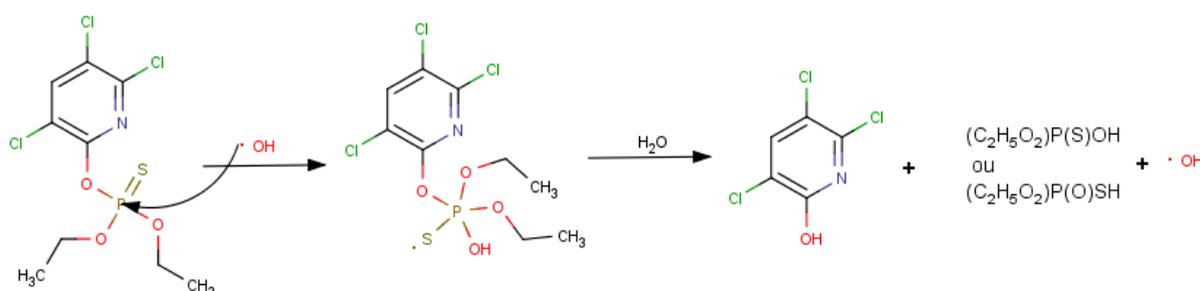


Figure 24 : Oxydation du CLP par les radicaux OH selon la voie 2

5.2. Mécanisme d'ozonolyse hétérogène

Pour la réaction avec l'ozone, l'attaque de celui-ci se fait de préférence par addition sur la double liaison $P=S$ pour former l'ozonide. Ce dernier peut évoluer selon 2 voies (Seinfeld and Pandis, 2012) :

1. Décomposition pour former SO₂ et du produit complémentaire CLPO (Figure 25).

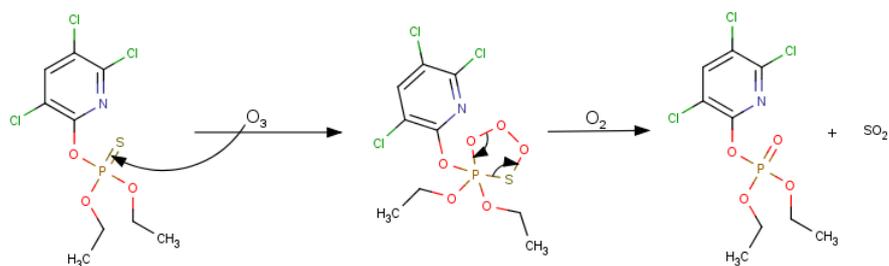


Figure 25 : Mécanisme d'ozonolyse du CLP aboutissant à la formation du CLPO (voie 1)

2. Décomposition par élimination d'un atome d'oxygène, ce qui implique la rupture de la liaison P-O et la formation du TCP et du DEPT (Figure 26).

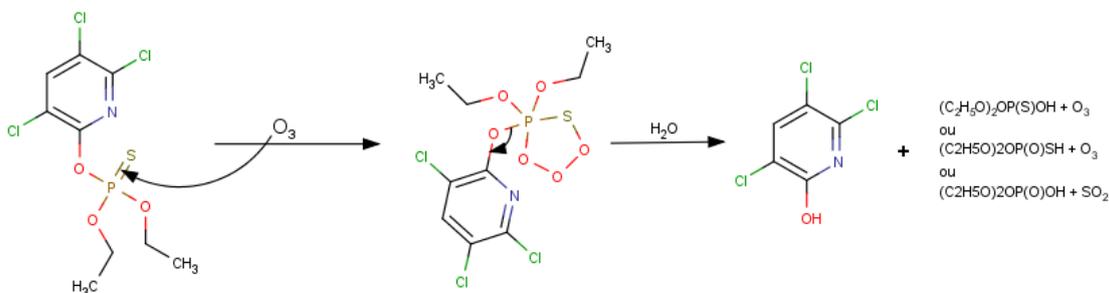


Figure 26 : Mécanisme d'ozonolyse du CLP aboutissant à la formation du TCO (voie 2)

IV. Implications atmosphériques

L'implication atmosphérique d'un composé est liée à :

- Sa capacité à se transformer pour produire d'autres polluants secondaires, qui peuvent présenter une toxicité et une persistance plus importantes vis-à-vis des processus d'élimination dans l'atmosphère.
- Sa persistance vis-à-vis des processus d'élimination dans l'atmosphère, qui influe sa capacité à être transporté dans des zones géographiques éloignées et à s'accumuler dans l'atmosphère.

- *Formation des polluants secondaires*

Dans notre cas, les processus d'oxydation du CLP par O₃ et par les radicaux OH conduisent principalement à deux produits de réaction en phase particulaire : le CLPO et le TCP. Le CLPO et le TCP présentent une toxicité plus importante (Krajl et al., 2007) que la molécule parente. En outre, une partie de la molécule de CLP a probablement été transférée en phase gazeuse sous forme de molécules organophosphorées plus légères.

- *Calculs de la durée de vie*

Dans nos calculs de durée de vie, nous avons utilisé une concentration moyenne de l'ozone de l'ordre de 40 ppb (Vingarzan, 2004) et une concentration moyenne des radicaux OH sur 24 heures de 10⁶ molécules.cm⁻³ (Finlayson-Pitts et Pitts, 1999).

Les durées de vie du CLP et du CLPO vis-à-vis de la réaction hétérogène avec l'ozone sont respectivement de 3,3 mois et supérieure à onze ans. L'ozonolyse n'est donc pas le processus d'élimination principal pour ces composés. La durée de vie relativement à l'ozonolyse hétérogène du CLP est largement supérieure à celle déterminée pour le CLP déposé sur l'acide azélaïque (Meng et al., 2010) et à celle en phase gazeuse pour le CLPM ((Muñoz et al., 2011b)) (Tableau 14).

Tableau 14: Temps de vie du CLP et du CLPO et comparaison avec la littérature

Phase		Ozonolyse		Réaction avec les radicaux OH	
		k_{O_3} (cm ³ .molécules ⁻¹ .s ⁻¹)	$\tau_{O_3}^*$	k_{OH} (cm ³ .molécules ⁻¹ .s ⁻¹)	τ_{OH}
CLP	Plaques quartz	1,2 10 ⁻¹⁹	3,3 mois	5,8 10 ⁻¹²	2 jours
CLP ¹	Acide azélaïque	~ 1,5 10 ⁻¹⁸	8 jours		
CLP ²	gaz			7,2 10 ⁻¹¹	4 heures
CLP-M ³	gaz	~ 2 10 ⁻¹⁸	6 jours	4,1 10 ⁻¹¹	7 heures
CLPO	Plaques quartz	< 2,9 10 ⁻²¹	> 11 ans	2,5 10 ⁻¹³	1,6 mois

*la durée de vie est calculée selon le modèle cinétique d'ER

¹Meng et al. (2010) ²Hebert et al. (2000) ; ³Munoz et al. (2011)

Les durées de vie du CLP et du CLPO sont beaucoup plus faibles relativement aux radicaux OH que par rapport à l'ozone. En effet, concernant la réaction hétérogène avec les radicaux OH, la durée de vie du CLP est de 2 jours. En phase gazeuse sa durée de vie est de l'ordre de 4 heures selon Hebert et al. (2000). Cette dernière valeur est identique à celle déterminée pour le CLPM en phase gazeuse (Muñoz et al., 2011a). Dans le cas du CLPO on trouve une durée de vie relativement élevée de l'ordre de 1,6 mois.

Le CLP est un composé non persistant dans les deux phases de l'atmosphère (gazeuse et particulaire) : une fois dans l'atmosphère il peut se dégrader non loin de ses sources d'émission pour former le CLPO. Ce dernier étant plus persistant, il peut alors être transporté à plusieurs kilomètres loin de la source d'émission.

V. Conclusion

Cette étude fournit les premières déterminations d'oxydation hétérogène du CLPO par l'ozone et les radicaux OH et la première étude d'oxydation hétérogène du CLP par les radicaux OH.

Les constantes cinétiques hétérogènes ont été déterminées à température ambiante dans un réacteur photochimique. Le suivi du résidu de pesticide dans le dépôt solide est réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après extraction du résidu par un solvant. Quel que soit l'oxydant, les produits de dégradation dans le résidu solide, le chlorpyriphos-oxon et le trichloropyridinol, sont identifiés et quantifiés. Des mécanismes d'oxydation par les radicaux OH et par l'ozone sont ainsi proposés sur la base des deux produits identifiés. Ils font apparaître des petites molécules organophosphorées probablement transférées en phase gazeuse.

Les durées de vie calculées montrent qu'une fois dans l'atmosphère, le CLP est dégradé en 2 jours par les radicaux OH principalement. Par contre, le CLPO est beaucoup moins réactif que le CLP vis-à-vis de l'ozone et des radicaux OH. Il possède une durée de vie de quelques semaines indiquant qu'il est beaucoup plus persistant que la molécule mère.

Chapitre III : Étude de l'ozonolyse hétérogène du Chlorpyriphos sur du sable.

Après avoir discuté la cinétique de la réaction hétérogène du CLP déposé sous forme d'un film fin sur des plaques de quartz vis-à-vis des radicaux OH et de l'ozone, nous proposons d'étudier l'effet du taux de contamination sur l'ozonolyse hétérogène du CLP en remplaçant la plaque de quartz par des particules de sable représentatives d'une partie de l'aérosol atmosphérique. Borrás et al. (2011) ont mesuré des concentrations en CLP entre 0,22 à 2,66 ng/m³ dans la phase particulaire de l'atmosphère. Pour se situer dans cet ordre de grandeur, nous avons contaminé les particules de sable avec 10 µg à 100 µg de CLP par gramme de sable. Ainsi, si on considère que les PM10 atmosphériques ont un niveau moyen de 40 µg/m³ selon les standards européens (Putaud et al., 2010), cette contamination correspond à une concentration atmosphérique particulaire de 0,4 à 4 ng de CLP/m³.

Dans ce chapitre, les modifications apportées au dispositif expérimental utilisé dans l'étude du CLP sur plaques sont présentées. Les optimisations sur le système d'extraction du CLP du sable et le système analytique sont détaillées.

L'exploitation des résultats expérimentaux est effectuée suivant les deux modèles de cinétique hétérogène : Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal. Les différents paramètres cinétiques sont calculés et discutés dans les deux cas. D'autres informations sur le taux de formation du CLPO, l'évolution des constantes cinétiques en fonction du taux de contamination du sable par le CLP sont présentées.

I. Matériels et méthodes

1. Dopage du sable par le CLP

La nature chimique du sable est proche de celle quartz, tous les deux étant principalement formés d'oxyde de silice (SiO_2). La principale différence est d'ordre structurel avec un état amorphe pour le sable et cristallin pour le quartz. Les clichés MEB du sable présentent une porosité importante tandis que ceux du quartz présentent une surface relativement plane avec des petites aspérités (Figure 27).

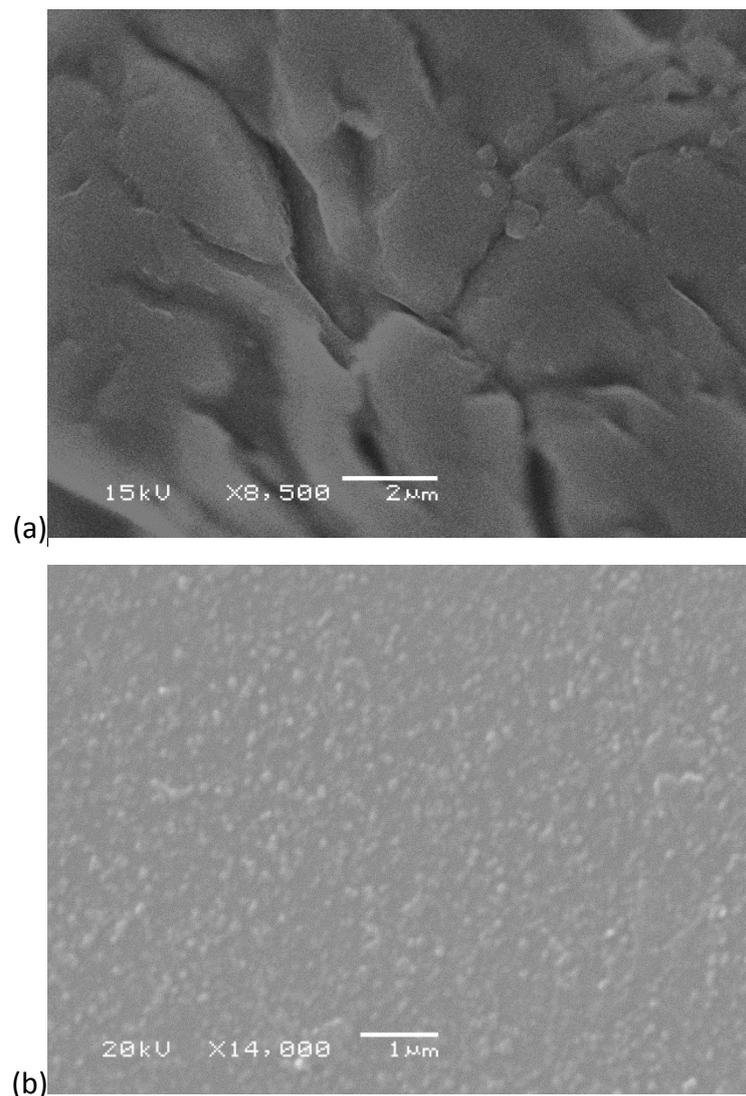


Figure 27 : Clichés en microscopie électronique à balayage du sable (a) et du quartz (b)

L'utilisation du sable comme support exige le développement d'un nouveau montage expérimental, ainsi qu'une technique de dépôt et d'extraction convenable à la forme et la nature du support.

1.1. Caractérisation du sable

Le sable utilisé est du sable de type NE34 fourni par SIBELCO - France. Il possède une granulométrie moyenne de 210 μm et de densité réelle de 2,65. Il est composé principalement de dioxyde de silicium SiO_2 à 99,86% et d'autres minéraux (Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,...). La fiche technique est disponible en annexe II.

La surface spécifique du sable est déterminée à $0,573 \pm 0,003 \text{ m}^2/\text{g}$ par la technique BET avec du diazote (Brunauer–Emmett–Teller).

1.2. Préparation des dépôts

La préparation des dépôts est réalisée par équilibre liquide/solide entre les grains de sable et une solution de CLP préparée dans du dichlorométhane. Le sable dopé est obtenu après évaporation du solvant. Des échantillons de sable dopés à différentes concentrations sont préparés en variant la concentration du CLP dans le dichlorométhane. Pour doper 30 g de sable à $N \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ on utilise 10 mL d'une solution de CLP à $3 \times N$ ppm. Cinq dopages du sable par le CLP sont préparés : 10, 25, 50, 75 et 100 μg de CLP par gramme de sable.

A partir de la surface spécifique du sable et de la surface d'une molécule de CLP, on peut calculer un taux de recouvrement du sable par le CLP en supposant une répartition du CLP en monocouche jusqu'à saturation de la surface. Les calculs sont détaillés en annexe III.

La correspondance entre dopage et taux de recouvrement initial (θ_0) ainsi défini est fournie dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Correspondance entre dopage et taux de recouvrement des grains de sable

Dopage en μg de CLP par g de sable ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	10	25	50	75	100
taux de recouvrement θ (%)	6	15	30	45	60

Notons qu'un taux de recouvrement du sable de 60 % ainsi calculé correspond à celui obtenu sur les plaques de quartz.

1.3. Extraction du CLP résiduel dans le sable

Un gramme de sable est immergé dans 10 mL de dichlorométhane et extrait dans un bain à ultrasons Bandelin Sonorex.

L'extraction est testée à 3 températures (20, 30 et 40°C) pendant 15 minutes. L'influence de la température s'avère être négligeable. Néanmoins il est choisi d'opérer à 20°C pour éviter la perte du solvant due à la non-étanchéité de la fiole aux plus hautes températures.

De même l'influence du temps d'extraction sur le rendement d'extraction est testée pour des temps de 15 et 30 min. Il en ressort que le temps d'extraction n'a pas beaucoup d'influence sur le rendement d'extraction. Pour éviter l'augmentation de la température du bain, un temps de 15 min d'ultrasons est choisi.

L'influence de la masse à extraire à volume constant de 10 mL sur le rendement d'extraction est testée avec des échantillons d'un et de deux grammes (Figure 28 **Figure 28**: Représentation de la concentration de l'extrait en CLP en fonction de la concentration théorique à obtenir pour l'extraction de 1 ou 2 g de sable à différents dopages.).

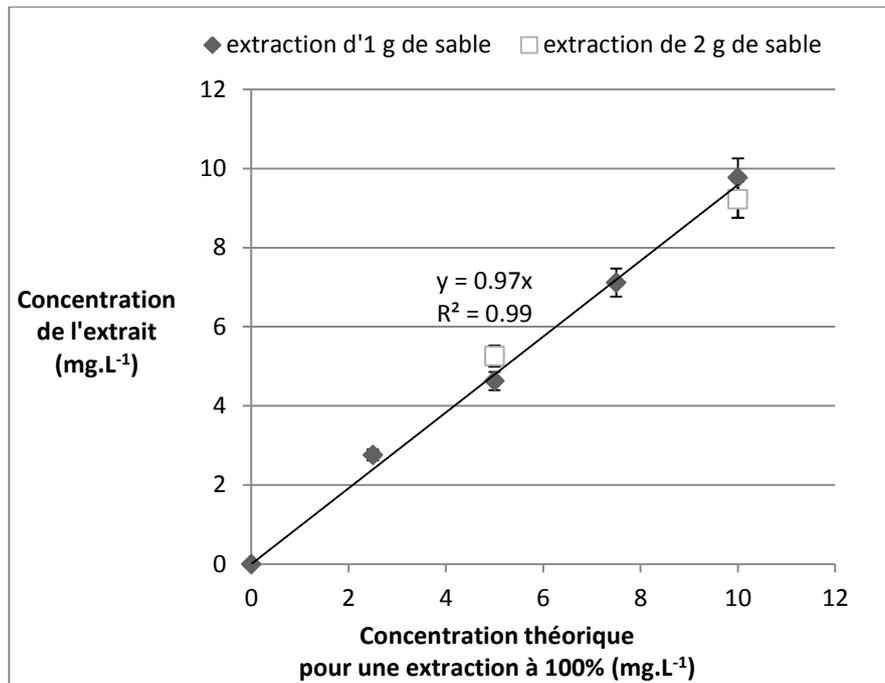


Figure 28: Représentation de la concentration de l'extrait en CLP en fonction de la concentration théorique à obtenir pour l'extraction de 1 ou 2 g de sable à différents dopages.

La concentration de l'extrait en CLP en fonction de la concentration théorique à obtenir pour l'extraction est linéaire avec une pente proche 1 (Figure 28). Le rendement d'extraction ne dépend pas non plus de la masse de sable à extraire dans un même volume. Le rendement d'extraction moyen calculé à partir de ces expériences est de $97,4 \pm 7,2 \%$.

Ainsi, l'extraction de 1 g de sable dans 10 mL de dichlorométhane pendant 15 minutes à température ambiante est adoptée pour le reste des expériences.

1.4. Analyse du CLP

La concentration de l'extrait d'un gramme de sable dopé à $100 \mu\text{g/g}$ dans 10 mL donne une concentration de 10 ppm, concentration bien trop élevée pour un dosage en GC-MS. Pour éviter des dilutions sources d'erreurs et consommatrices de solvant, nous avons travaillé avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) moins sensible mais qui permet toutefois d'obtenir une réponse répétable.

Le type de colonne, les réglages de l'injecteur et de la chromatographie sont les mêmes que dans l'étude de l'ozonolyse du CLP sur plaques de quartz. Le FID est maintenu à une température de 230°C. Tous les paramètres de la GC-FID et les performances analytiques de l'analyse du CLP sont synthétisés dans le Tableau 16.

Tableau 16: Paramètres de la GC et du FID et performances analytiques

injecteur	Température de l'injecteur (°C)	230
	Split flow (mL/min)	50
	Splitless time (min)	1
	Gas saver flow (mL/min)	2
	Débit du Gaz (mL/min)	1,2
Four	Température initiale (°C)	80
	Rampe (°C/min)	20
	Température finale (°C)	230
FID	Température du FID (°C)	230
	débit d'air (mL/minute)	350
	débit d'hydrogène (mL/min)	35
	débit du make up gas (mL/min)	30
	Seuil d'ignition (pA)	0,5
Performances Analytiques	Rendement d'extraction (%)	97,4 ± 7,2
	RSD (%)	5
	Domaine de Linéarité (mg/L)	1-30
	R ²	0,99
	Limite de quantification (mg/L)	0,8

La limite de quantification est déterminée par dix fois la valeur d'intégration du bruit de fond du chromatogramme au même temps de rétention et en absence du CLP.

2. Montage expérimental

2.1 Description

Afin d'exposer toute la surface des grains à l'ozone, il n'est pas judicieux de déposer ces grains de sable dans les nacelles de quartz. Il convient donc d'adapter le dispositif expérimental utilisé pour les plaques de quartz. Grgić et al. (2009), Net et al. (2009), Nieto-Gligorovski et al. (2010) et Pflieger et al. (2011) ont tous adopté une technique qui consiste à utiliser un système d'évaporateur rotatif comme réacteur. Nous avons également utilisé un évaporateur rotatif type Heidolph 94200 muni d'un ballon de 250 mL. Au cours d'une expérience le réacteur tourne à la vitesse constante de 90 rotations par minute assurant le mélange du sable tout au long de la réaction et l'exposition de l'ensemble des grains au gaz oxydant. Le gaz oxydant est conduit au cœur du ballon par un tube en verre. L'ozone est généré par décharge électrique comme décrit dans les expériences avec les plaques de quartz. La concentration de l'ozone est contrôlée par modification de la puissance du générateur.

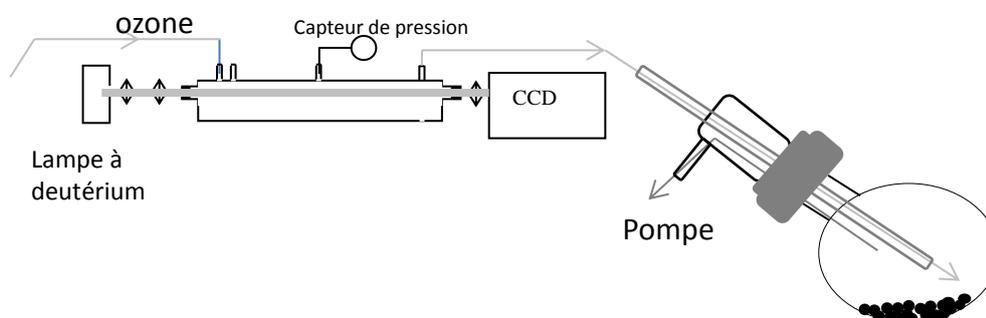


Figure 29 : Montage expérimental de l'ozonolyse hétérogène du sable dopé par du CLP

Le réacteur photochimique utilisé pour l'étude de la réaction du CLP sur plaques avec l'ozone est relié en amont du ballon (Figure 29). Il sert de cellule de mesure de la concentration d'ozone en phase gazeuse par spectroscopie UV à 254 nm où la section efficace de l'ozone est $\sigma_{O_3-254} = 1,128 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ (Brion et al., 1998) grâce au système lampe à deutérium / caméra CCD. La liaison entre le réacteur photochimique et

l'évaporateur rotatif est faite par un tube en téflon. Une pompe à vide reliée au réacteur nous permet de fixer la pression de travail.

A la sortie du ballon, l'ozone est dissocié par voie catalytique, sur un fil d'argent chauffé à 70°C suivi d'un piège à azote liquide avant évacuation par pompage.

2.2 Conditions expérimentales

Pour chaque dopage, le sable est exposé à plusieurs concentrations d'ozone. Ces concentrations sont obtenues à partir de la mesure de son absorbance dans l'UV et de la loi de Beer Lambert. La concentration d'ozone est variée en modifiant la puissance de l'ozoniseur, tout en gardant des débits de gaz constants pour l'ensemble des expériences. Durant l'expérience, la concentration d'ozone est contrôlée par la caméra CCD.

Les différentes expériences sont réalisées à température ambiante, à une pression de 400 Torr et en mode statique. Avant d'isoler le réacteur, un balayage continu d'ozone est réalisé pendant quelques minutes dans le réacteur pour garantir une distribution homogène de l'oxydant dans l'ensemble du système à la concentration désirée. Le Tableau 17 synthétise les différentes expériences réalisées avec les concentrations d'ozone correspondantes. Les incertitudes sur la densité optique sont évaluées par le calcul de l'écart type de l'ensemble des valeurs enregistrées au cours de l'expérience.

Tableau 17: Conditions expérimentales en termes de dopage en CLP et concentrations d'ozone

Dopage ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Expérience	Absorbance	[O₃]_g (molécules.cm ⁻³)
10	1	0	0
	2	0,77 ± 0,30	(6,84 ± 2,63) · 10 ¹⁴
	3	0,82 ± 0,15	(7,24 ± 1,29) 10 ¹⁴
	4	1,14 ± 0,48	(1,01 ± 0,42) 10 ¹⁵
	5	1,60 ± 0,26	(1,42 ± 0,23) 10 ¹⁵
	6	2,47 ± 0,17	(2,19 ± 0,15) 10 ¹⁵
25	1	0	0
	2	0,70 ± 0,18	(6,20 ± 1,61) 10 ¹⁴
	3	0,75 ± 0,05	(6,66 ± 0,43) 10 ¹⁴
	4	0,81 ± 0,11	(7,12 ± 0,94) 10 ¹⁴
	5	1,68 ± 0,16	(1,49 ± 0,14) 10 ¹⁵
	6	2,63 ± 0,14	(2,33 ± 0,12) 10 ¹⁵
50	1	0	0
	2	0,68 ± 0,07	(6,00 ± 0,66) 10 ¹⁴
	3	1,22 ± 0,12	(1,08 ± 0,11) 10 ¹⁵
	4	1,60 ± 0,20	(1,42 ± 0,18) 10 ¹⁵
	5	1,94 ± 0,19	(1,72 ± 0,17) 10 ¹⁵
	6	2,72 ± 2,79	(2,41 ± 0,25) 10 ¹⁵
75	1	0	0
	2	0,72 ± 0,09	(6,39 ± 0,80) 10 ¹⁴
	3	1,23 ± 0,06	(1,09 ± 0,06) 10 ¹⁵
	4	1,27 ± 0,09	(1,12 ± 0,08) 10 ¹⁵
	5	1,66 ± 0,08	(1,47 ± 0,07) 10 ¹⁵
	6	2,61 ± 0,11	(2,31 ± 0,10) 10 ¹⁵
100	1	0	0
	2	2,61 ± 0,14	(2,31 ± 0,13) 10 ¹⁵
	3	2,87 ± 0,16	(2,54 ± 0,15) 10 ¹⁵
	4	3,05 ± 0,16	(2,70 ± 0,14) 10 ¹⁵
	5	3,94 ± 0,28	(3,49 ± 0,24) 10 ¹⁵
	6	5,32 ± 0,12	(4,71 ± 0,10) 10 ¹⁵

II. Résultats

1. Résultats expérimentaux

Pour chaque dopage du sable par le CLP (100, 75, 50, 25 et 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$), des expériences d'ozonolyse sont réalisées à plusieurs concentrations d'ozone variant entre 0 et $5 \cdot 10^{15}$ molécules. cm^{-3} (Tableau 17). Les valeurs des constantes de volatilisation (k_v) sont obtenues à concentration d'ozone nulle, dans les mêmes conditions de température, de pression et de débits de gaz que celles utilisées dans une expérience d'ozonolyse.

L'analyse du taux de dégradation du CLP en fonction du temps par une cinétique de pseudo premier ordre comme décrit au chapitre 2 permet de déterminer k'_{obs} (Figure 30 à Figure 34). k'_{obs} n'est autre que la constante de pseudo premier ordre d'ozonolyse (k_{obs}) additionnée de la constante de volatilisation (k_v) : $k'_{obs} = k_{obs} + k_v$. Les valeurs de k'_{obs} , k_v , k_{obs} ainsi que les concentrations d'ozone pour chaque expériences sont regroupées dans le Tableau 18.

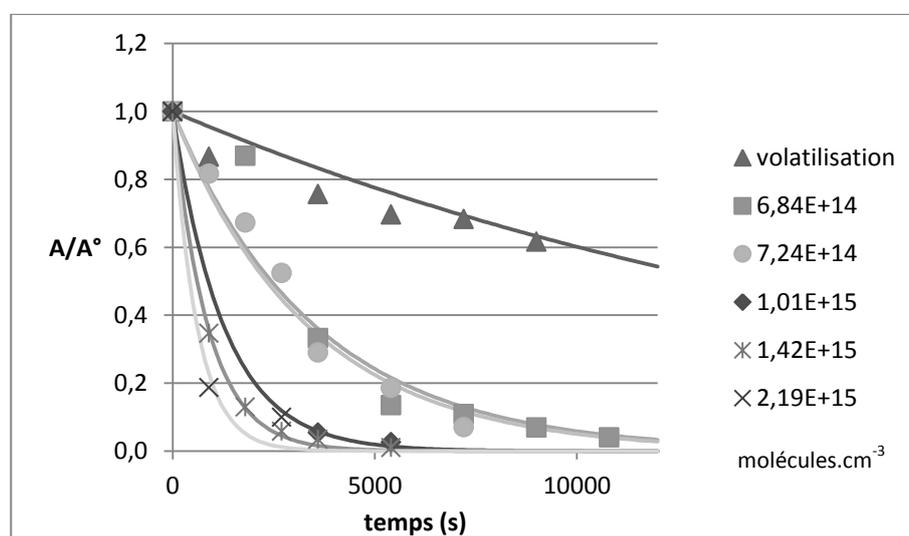


Figure 30: Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone

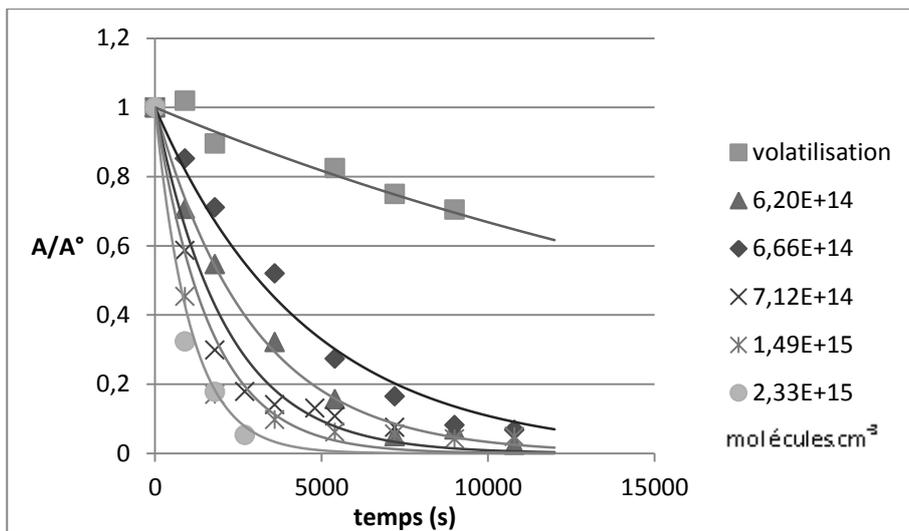


Figure 31: Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $25 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone

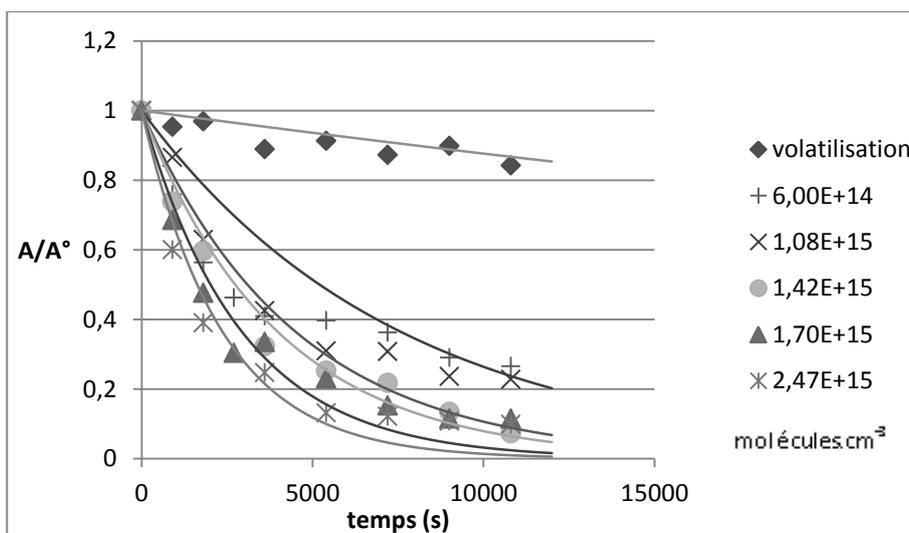


Figure 32 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone

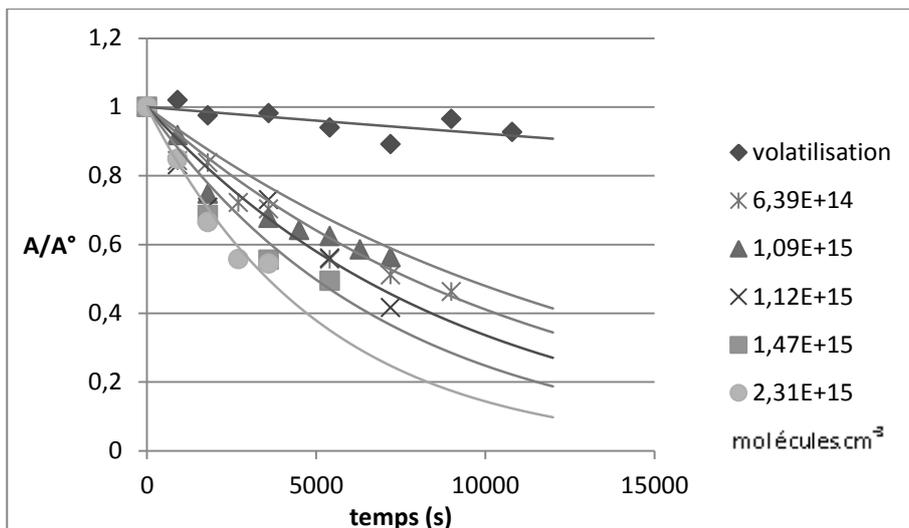


Figure 33 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone

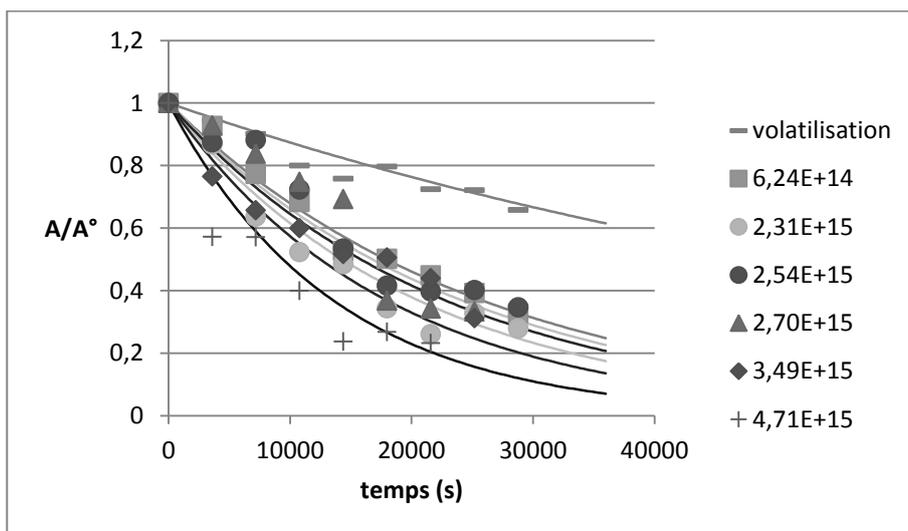


Figure 34 : Ozonolyse du CLP sur du sable dopé à $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ à différentes concentrations d'ozone

Tableau 18: Conditions et résultats expérimentaux de l'ozonolyse hétérogène du CLP à différentes concentrations d'ozone et à différents dopages

Dopage ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$[\text{O}_3]_g$ (molécules. cm^{-3})	k'_{obs} (s^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	
10	1	–	$(5,08 \pm 0,70) 10^{-5}$	–
	2	$(6,84 \pm 2,63) 10^{14}$	$(2,84 \pm 0,53) 10^{-4}$	$(2,33 \pm 0,53) 10^{-4}$
	3	$(7,24 \pm 1,29) 10^{14}$	$(2,99 \pm 0,29) 10^{-4}$	$(2,48 \pm 0,29) 10^{-4}$
	4	$(1,01 \pm 0,42) 10^{15}$	$(7,90 \pm 2,04) 10^{-4}$	$(7,39 \pm 2,04) 10^{-4}$
	5	$(1,42 \pm 0,23) 10^{15}$	$(1,15 \pm 0,04) 10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,04) 10^{-3}$
	6	$(2,19 \pm 0,15) 10^{15}$	$(1,65 \pm 0,45) 10^{-3}$	$(1,60 \pm 0,45) 10^{-3}$
25	1	–	$(4,03 \pm 0,48) 10^{-5}$	–
	2	$(6,20 \pm 1,61) 10^{15}$	$(3,41 \pm 0,11) 10^{-4}$	$(3,01 \pm 0,12) 10^{-4}$
	3	$(6,66 \pm 0,43) 10^{14}$	$(2,22 \pm 0,13) 10^{-4}$	$(1,82 \pm 0,14) 10^{-4}$
	4	$(7,12 \pm 0,94) 10^{14}$	$(4,72 \pm 0,34) 10^{-4}$	$(4,31 \pm 0,34) 10^{-4}$
	5	$(1,49 \pm 1,40) 10^{15}$	$(6,08 \pm 0,71) 10^{-4}$	$(5,68 \pm 0,71) 10^{-4}$
	6	$(2,33 \pm 1,20) 10^{15}$	$(9,46 \pm 0,33) 10^{-4}$	$(9,05 \pm 0,33) 10^{-4}$
50	1	–	$(1,64 \pm 0,21) 10^{-5}$	–
	2	$(6,00 \pm 0,66) 10^{14}$	$(1,33 \pm 0,18) 10^{-4}$	$(1,17 \pm 0,18) 10^{-4}$
	3	$(1,08 \pm 0,11) 10^{15}$	$(2,24 \pm 0,45) 10^{-4}$	$(2,08 \pm 0,45) 10^{-4}$
	4	$(1,42 \pm 0,18) 10^{15}$	$(2,54 \pm 0,19) 10^{-4}$	$(2,37 \pm 0,19) 10^{-4}$
	5	$(1,72 \pm 0,17) 10^{15}$	$(3,96 \pm 0,47) 10^{-4}$	$(3,80 \pm 0,47) 10^{-4}$
	6	$(2,41 \pm 0,25) 10^{15}$	$(4,27 \pm 0,12) 10^{-4}$	$(4,10 \pm 0,12) 10^{-4}$
75	1	–	$(0,81 \pm 0,17) 10^{-5}$	–
	2	$(6,39 \pm 0,80) 10^{14}$	$(7,35 \pm 0,82) 10^{-5}$	$(6,54 \pm 0,84) 10^{-5}$
	3	$(1,09 \pm 0,06) 10^{15}$	$(8,89 \pm 0,90) 10^{-5}$	$(8,08 \pm 0,92) 10^{-5}$
	4	$(1,12 \pm 0,08) 10^{15}$	$(1,09 \pm 0,11) 10^{-4}$	$(1,01 \pm 0,11) 10^{-4}$
	5	$(1,47 \pm 0,07) 10^{15}$	$(1,40 \pm 0,30) 10^{-4}$	$(1,32 \pm 0,30) 10^{-4}$
	6	$(2,31 \pm 0,10) 10^{15}$	$(1,94 \pm 0,29) 10^{-4}$	$(1,86 \pm 0,29) 10^{-4}$
100	1	–	$(2,14 \pm 0,14) 10^{-5}$	–
	2	$(6,24 \pm 0,77) 10^{14}$	$(3,87 \pm 0,16) 10^{-5}$	$(1,73 \pm 0,53) 10^{-5}$
	3	$(2,31 \pm 0,13) 10^{14}$	$(5,33 \pm 0,29) 10^{-5}$	$(3,19 \pm 0,59) 10^{-5}$
	4	$(2,54 \pm 0,15) 10^{15}$	$(5,02 \pm 1,23) 10^{-5}$	$(2,88 \pm 1,33) 10^{-5}$
	5	$(2,70 \pm 0,14) 10^{15}$	$(4,46 \pm 0,29) 10^{-5}$	$(2,32 \pm 0,58) 10^{-5}$
	6	$(3,49 \pm 0,24) 10^{15}$	$(5,55 \pm 0,56) 10^{-5}$	$(3,41 \pm 0,76) 10^{-5}$
	7	$(4,71 \pm 0,10) 10^{15}$	$(7,36 \pm 1,17) 10^{-5}$	$(5,22 \pm 0,91) 10^{-5}$

Les valeurs des constantes de volatilisation sont faibles et du même ordre de grandeur ($1 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) quel que soit le dopage. La variation de cette constante dépend principalement du mode opératoire (paragraphe I.2.2).

2. Analyse par les modèles ER et LH

Les deux modèles de cinétique hétérogène (LH et ER) sont utilisés pour analyser les résultats expérimentaux pour chaque taux de recouvrement (Figure 35 à Figure 39).

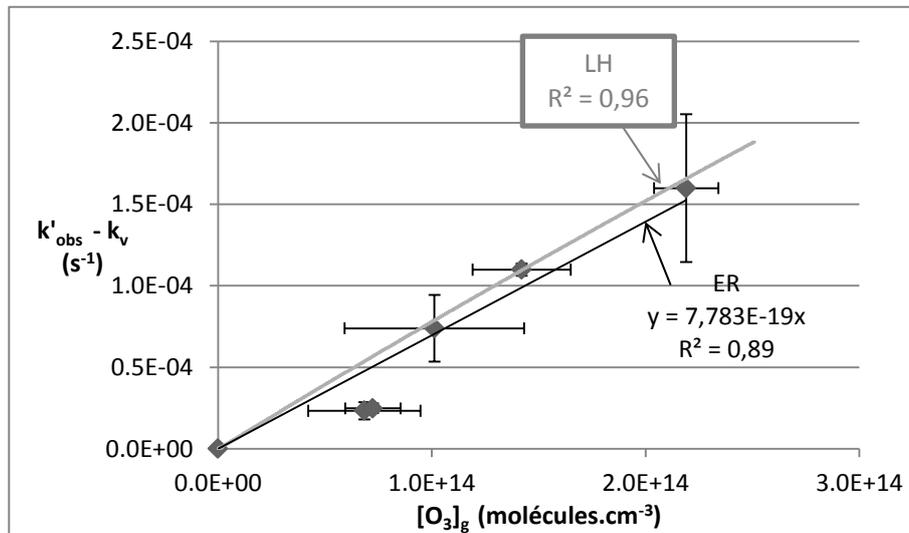


Figure 35: Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à $10 \mu\text{g CLP.g}^{-1}$

Les valeurs des constantes cinétiques du modèles LH pour à $10\mu\text{g CLP.g}^{-1}$ sont calculées sans tenir compte des deux points à basses concentrations d'ozone.

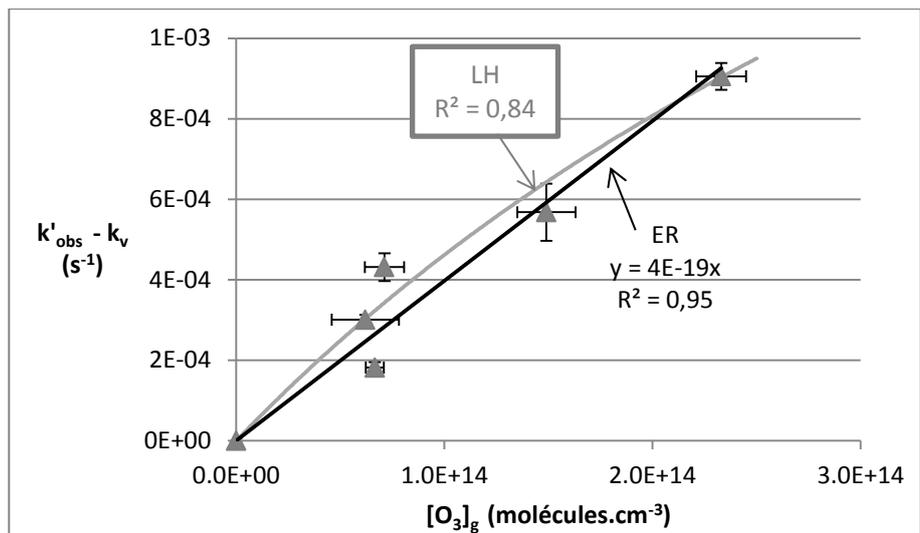


Figure 36 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 25 $\mu\text{g CLP.g}^{-1}$

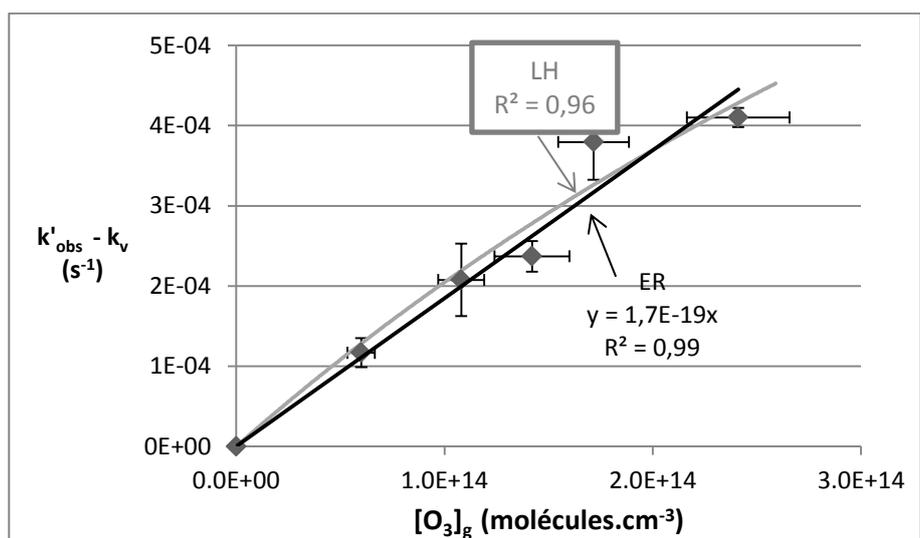


Figure 37 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 50 $\mu\text{g CLP.g}^{-1}$

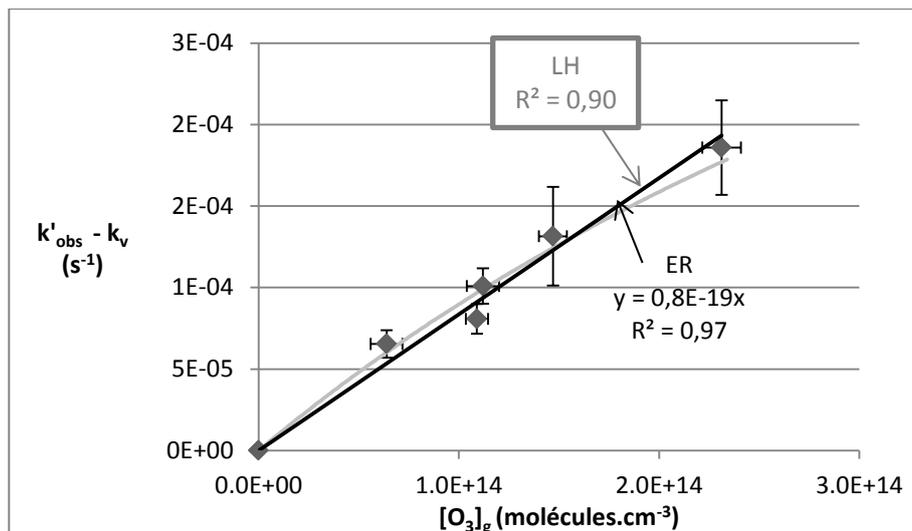


Figure 38 : Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 75 µg CLP.g⁻¹

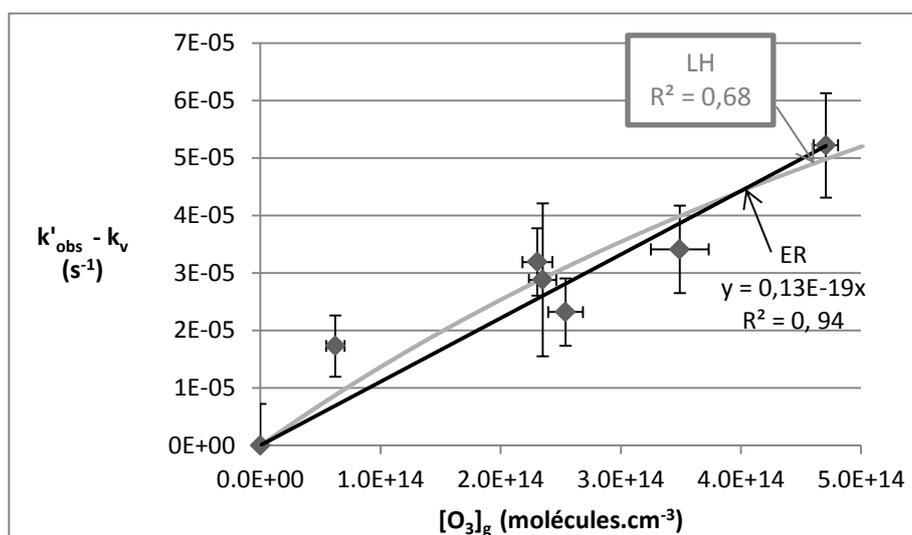


Figure 39: Traitement des résultats expérimentaux par les modèles LH et ER pour du sable contaminé à 100 µg CLP.g⁻¹

Pour l'ensemble des données (Figure 35 à Figure 39), il existe une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les modèles théoriques avec toutefois de meilleurs coefficients de corrélation pour le modèle ER. Comme signalé dans l'étude de la réactivité du CLP sur les plaques, les deux modèles se rapprochent des résultats expérimentaux et la différence ne peut être remarquée qu'à des concentrations d'ozone très élevées.

Les valeurs des constantes de second ordre selon le modèle d'ER sont calculées à partir de la pente de la droite de k_{obs} en fonction de la concentration d'ozone en phase

gaz $[O_3]_g$. Les valeurs des constantes cinétiques maximales k_{max} et les constantes d'équilibre d'adsorption de l'ozone à la surface du sable K_{O_3} sont calculées à partir de la relation du modèle de LH, en traçant la droite de $1/k_{obs}$ en fonction de $1/[O_3]_g$. Les valeurs d'incertitudes sur k_{max} et K_{O_3} sont calculées par propagation de l'erreur (Annexe IV).

Le Tableau 19 synthétise l'ensemble des constantes cinétiques calculées pour chacun des deux modèles à chaque taux de recouvrement.

Tableau 19: Paramètres cinétiques liés aux modèles LH et ER pour les différents dopages

Dopage ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Taux de recouvrement initial θ_0 (%)	k_{O_3} ($\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	K_{O_3} (cm^3)	k_{max} (s^{-1})
10	6	$(6,28 \pm 0,91)10^{-19}$	$(0,27 \pm 0,97)10^{-16}$	$(0,30 \pm 1,07)10^{-1}$
25	15	$(3,95 \pm 0,37)10^{-19}$	$(1,68 \pm 1,47)10^{-16}$	$(3,21 \pm 2,72)10^{-3}$
50	30	$(1,74 \pm 0,04)10^{-19}$	$(1,21 \pm 0,97)10^{-16}$	$(1,90 \pm 1,47)10^{-3}$
75	45	$(8,38 \pm 0,57)10^{-20}$	$(1,51 \pm 1,37)10^{-16}$	$(6,83 \pm 6,09)10^{-4}$
100	60	$(1,11 \pm 0,11)10^{-20}$	$(0,86 \pm 1,00)10^{-16}$	$(1,71 \pm 1,94)10^{-4}$

La constante de cinétique k_{O_3} est très sensible au dopage et varie sur deux ordres de grandeur (Tableau 19). Elle diminue quand le dopage augmente. D'une manière encore plus forte, la constante maximale de premier ordre k_{max} décroît avec le dopage alors que la constante d'équilibre de l'ozone entre le sable et la phase gazeuse, K_{O_3} , ne dépend pas du dopage et reste dans l'ordre de grandeur de 10^{-16} cm^3 (Tableau 19).

III. Discussion

1. Paramètres cinétiques

1.1. Constante dérivée du modèle ER, k_{O_3}

L'observation des valeurs de k_{O_3} (Tableau 19) permet de voir que la réactivité hétérogène du CLP sur du sable diminue fortement quand le dopage initial du sable en CLP et donc le taux de recouvrement initial θ_0 augmentent (Figure 40).

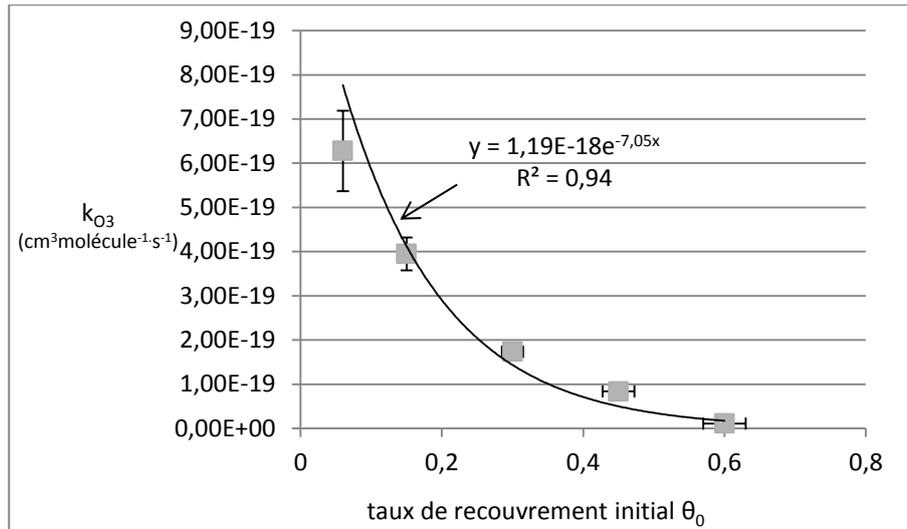


Figure 40 : Constante cinétique de second ordre (k_{O_3}) en fonction du taux de recouvrement initial du sable θ_0

La constante de vitesse k_{O_3} est dépendante du taux de recouvrement initial θ_0 (Figure 40). La représentation de k_{O_3} en fonction de θ_0 est une fonction exponentielle de θ_0 :

$$k_{O_3} = k_0 \exp(-n \cdot \theta_0) \quad (64)$$

où k_0 représente la constante d'ozonolyse hétérogène quand le taux de recouvrement initial de la surface tend vers 0.

Un ajustement aux moindres carrés ($r^2=0,94$) donne $k_0 = (1,19 \pm 0,50) 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $n = 7,1 \pm 0,9$. À partir de l'équation (64), la valeur de k_{O_3} tend vers k_0 pour un taux de recouvrement de 0. k_0 se rapproche de la valeur maximale de la constante d'ozonolyse du chlorpyriphos méthyle en phase gazeuse, un composé structurellement proche du CLP, déterminée par Muñoz et al. (2011a) qui s'élève à $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans l'équation (64), le facteur n pourrait agir comme un facteur d'échelle sur le taux de recouvrement initial θ_0 estimé dans l'hypothèse de monocouches successives sur la surface BET. On peut corriger ce taux de recouvrement initial en définissant $\theta'_0 = n \cdot \theta_0$ de manière à ce que $k_{O_3} = k_0 \exp(-\theta'_0)$. Dans cette nouvelle échelle, un taux de recouvrement de 1 serait atteint pour un dopage de $25 \mu\text{g/g}$.

Cette modélisation ne décrit pas d'une façon exacte ce qui se passe au niveau de la surface, mais elle permet de déterminer la constante cinétique limite à taux de

recouvrement θ_0 très faible, $k_0 = 1,19 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En outre, elle permet de calibrer le recouvrement de la surface basée initialement sur la surface BET et de déterminer un nouveau taux de recouvrement θ_0 . Ce redimensionnement nous indiquerait que toute la surface BET du sable n'est probablement pas accessible par le pesticide en raison de sa taille. En effet, dès $25 \mu\text{g/g}$ la monocouche serait atteinte contre un dopage bien supérieur à $100 \mu\text{g/g}$ en tenant compte de l'ensemble de la surface BET. Notons toutefois que même si dans le cadre des hypothèses établies la quantité de pesticide requise pour recouvrir entièrement la surface est atteinte, il se peut que les molécules forment des empilements localisés plutôt qu'elles se répartissent sous forme de monocouche.

Quand une molécule gazeuse d'ozone réagit avec une molécule de CLP à l'interface gaz/dépôt, les produits de réaction (CLPO et TCP) qui sont des molécules stable en phase condensée et peu sensibles à l'ozonolyse, forment un rempart à la diffusion de l'ozone au cœur du dépôt. Plus le dopage initial augmente, plus la taille du dépôt de pesticide augmente rendant les molécules de CLP au cœur du dépôt encore plus difficilement accessibles par l'ozone tout en impliquant une diminution de la cinétique de la réaction hétérogène CLP-ozone à la surface du sable. La cinétique est limitée par la diffusion de l'ozone. Ceci conduit à une baisse de la réactivité avec l'augmentation de la quantité de CLP polluant le sable.

La comparaison entre la réactivité du CLP sur plaque de quartz à celle du CLP sur le sable est très difficile étant donné la grande variation de la réactivité en fonction du dopage du sable et la difficulté de caractériser le dépôt de pesticide : couche uniforme ou dépôt sous forme de tas. Toutefois dans le cadre de l'hypothèse de couches complètes successives, nous avons calculé que la plaque est recouverte à 64 % et déterminé une constante d'ozonolyse hétérogène de $k_{O_3} = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour ce même taux de recouvrement du sable par le CLP, la constante d'ozonolyse hétérogène de second ordre est de $k_{O_3} = 6,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette dernière est 5 fois plus élevée. Mais au vu des incertitudes concernant la définition et la correspondance des taux de recouvrement, l'influence du support sur la réactivité semble être négligeable.

1.2. Constantes dérivées du modèle LH, K_{O_3} et k_{max}

Concernant les paramètres du modèle LH, la valeur de k_{max} diminue rapidement avec l'augmentation du dopage (Figure 41). La représentation, dans une échelle logarithmique, de k_{max} en fonction du dopage est linéaire. La relation déterminée par cette représentation est :

$$k_{max} = 1,08 (\text{dopage})^{-2,02}$$

Cette équation montre que k_{max} est probablement dépendant de l'inverse du carré du dopage en CLP.

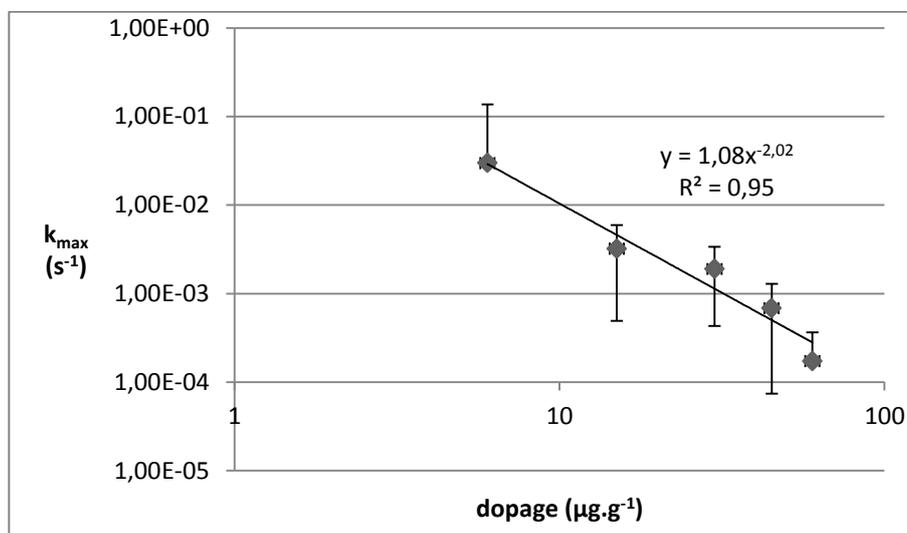


Figure 41 : Constante cinétique maximale (k_{max}) en fonction du dopage en représentation logarithmique

Par contre, la valeur de la constante d'équilibre de l'ozone entre le sable et la phase gazeuse reste relativement constante avec une valeur moyenne de $(1,1 \pm 0,5) 10^{-16} \text{ cm}^3$. L'erreur sur les valeurs de K_{O_3} pour les différents dopages (Tableau 19, Figure 42) est du même ordre de grandeur voire supérieur à la valeur de l'erreur sur le K_{O_3} moyen calculé à partir de la théorie de la propagation d'erreur. Cela vérifie bien l'hypothèse de la stabilité de la constante d'équilibre par rapport à la grande variation du k_{max} sur deux ordres de grandeur (Figure 41).

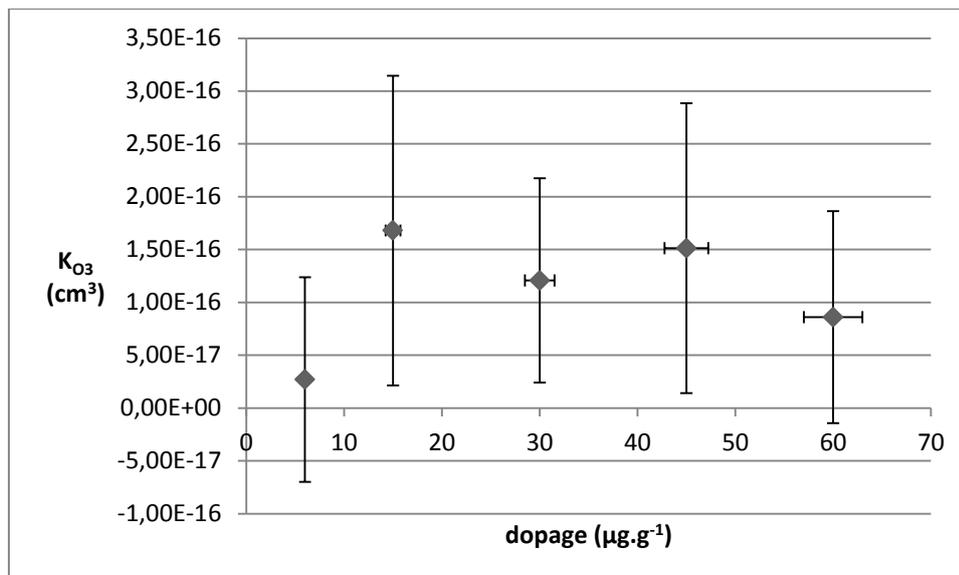


Figure 42 : Constante d'équilibre (K_{O_3}) en fonction du dopage

La non-dépendance de K_{O_3} avec le dopage en CLP indique que le dopage du sable ne change pas l'affinité que l'ozone a pour la surface. La décroissance de la vitesse de la réaction n'est pas due à l'accessibilité de la surface par l'ozone mais à l'interaction entre les molécules de pesticide et d'ozone.

La constante d'adsorption de l'ozone sur les plaques de quartz déterminée au chapitre 2 est de $(1,7 \pm 0,6) 10^{-16} \text{ cm}^3$. Elle est du même ordre de grandeur que celles déterminées pour le sable quel que soit le dopage. Le support n'a pas d'influence sur ce paramètre confirmant leurs propriétés semblables vis-à-vis de leur interaction avec l'ozone.

2. Identification et taux de formation des produits de dégradation

Seul le CLPO est détecté comme produit de réaction. La détection du CLPO par FID est en effet d'une sensibilité comparable à celle du CLP à la différence de celle du TCP très peu sensible en FID. Au cours des expériences d'ozonolyse du CLP, un pic chromatographique correspondant au CLPO apparaît en s'intensifiant au cours du temps (Figure 43).

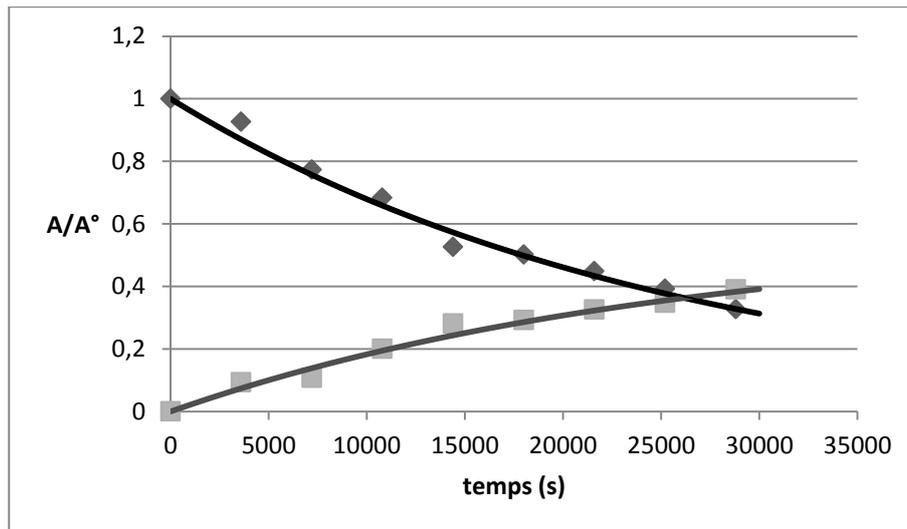


Figure 43 : Dégradation du CLP et formation du CLPO pour un dopage de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

Le CLPO est quantifié parallèlement au CLP, ce qui permet de déterminer son taux de formation. Le taux de formation du CLPO correspond à la pente de la représentation de la variation de la concentration de CLPO entre le temps t et le temps initial, ΔCLPO , en fonction de la variation de la concentration du CLP, ΔCLP , entre le temps t et le temps initial. Il est calculé pour chaque expérience aux différentes concentrations d'ozone et de dopage du sable. Pour l'expérience présentée en Figure 43, la représentation de ΔCLPO en fonction de ΔCLP est donnée Figure 44.

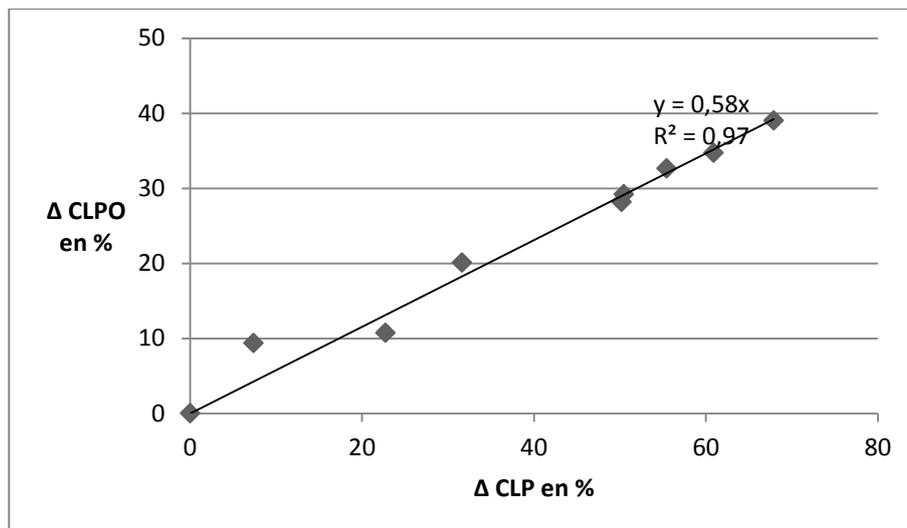


Figure 44 : Δ CLPO en fonction de Δ CLP pour un dopage de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14} \text{ moléculés.cm}^{-3}$.

Le calcul du taux de formation du CLPO est déterminé pour chaque dopage à toutes les concentrations d'ozone. L'annexe V présente d'autres représentations de Δ CLPO en fonction de Δ CLP pour les différents dopages et concentrations d'ozone. Les taux de formation ainsi déterminés sont rassemblés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Détermination du taux de formation de CLPO aux différents dopages et concentrations d'ozone.

Dopage		[O ₃] _g	Formation du CLPO	Taux moyen de formation
(µg.g ⁻¹)		(molécules.cm ⁻³)	(% molaire)	(% molaire)
10	1	(6,84 ± 2,63) 10 ¹⁴	–	53 ± 9
	2	(7,24 ± 1,29) 10 ¹⁴	57 ± 11	
	3	(1,01 ± 0,42) 10 ¹⁵	41 ± 7	
	4	(1,42 ± 0,23) 10 ¹⁵	46 ± 2	
	5	(2,19 ± 0,15) 10 ¹⁵	65 ± 1	
25	1	(6,20 ± 1,61) 10 ¹⁵	44 ± 3	54 ± 8
	2	(6,66 ± 0,43) 10 ¹⁴	52 ± 4	
	3	(7,12 ± 0,94) 10 ¹⁴	49 ± 1	
	4	(1,49 ± 1,40) 10 ¹⁵	51 ± 2	
	5	(2,33 ± 1,20) 10 ¹⁵	75 ± 4	
50	1	(6,00 ± 0,66) 10 ¹⁴	49 ± 1	54 ± 5
	2	(1,08 ± 0,11) 10 ¹⁵	60 ± 4	
	3	(1,42 ± 0,18) 10 ¹⁵	52 ± 4	
	4	(1,72 ± 0,17) 10 ¹⁵	50 ± 2	
	5	(2,41 ± 0,25) 10 ¹⁵	60 ± 2	
75	1	(6,39 ± 0,80) 10 ¹⁴	49 ± 2	51 ± 8
	2	(1,09 ± 0,06) 10 ¹⁵	50 ± 2	
	3	(1,12 ± 0,08) 10 ¹⁵	41 ± 2	
	4	(1,47 ± 0,07) 10 ¹⁵	43 ± 2	
	5	(2,31 ± 0,10) 10 ¹⁵	71 ± 2	
100	1	(6,24 ± 0,77) 10 ¹⁴	58 ± 2	64 ± 8
	2	(2,31 ± 0,13) 10 ¹⁴	76 ± 4	
	3	(2,54 ± 0,15) 10 ¹⁵	63 ± 4	
	4	(2,70 ± 0,14) 10 ¹⁵	74 ± 6	
	5	(3,49 ± 0,24) 10 ¹⁵	61 ± 2	
	6	(4,71 ± 0,10) 10 ¹⁵	50 ± 2	

Le taux de formation du CLPO ne dépend pas du taux de dopage du CLP sur le sable (Tableau 20 : Détermination du taux de formation de CLPO aux différents dopages et concentrations d'ozone.). Il est de l'ordre de 55 % pour les quatre premiers dopages. Seul le taux de formation à 100 µg CLP/g de sable est légèrement supérieur (64%). Le taux de

formation moyen est de 55 ± 4 %. Le dopage n'a pas d'influence sur les voies réactionnelles. En outre, ce taux de formation du CLPO est du même ordre de grandeur que celui du CLPO sur les plaques de quartz prouvant la similitude des deux supports.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, le CLP est déposé sur du sable par équilibre liquide/solide à cinq dopages différents compris entre 10 et 100 $\mu\text{g/g}$. Un montage expérimental est développé pour exposer les grains de sable contaminés par le CLP à l'ozone. Pour chaque dopage, le sable est exposé à 5 ou 6 concentrations d'ozone gazeux. Les résultats sont exploités par les modèles de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal. Les deux approches modélisent correctement les résultats expérimentaux et la différence ne peut être remarquée qu'à des concentrations d'ozone très élevées. Les paramètres cinétiques issus de ces modèles permettent d'établir un certain nombre de conclusions.

La constante d'équilibre de l'ozone K_{O_3} est indépendante du taux de dopage en sable alors que la constante cinétique maximale de premier ordre k_{max} y est très sensible. Ceci implique que le dopage en CLP ne change pas l'affinité que l'ozone a pour la surface. La décroissance de la vitesse de la réaction n'est pas due à l'accessibilité de la surface par l'ozone mais à l'interaction entre les molécules de pesticide et d'ozone.

La constante cinétique de second ordre k_{O_3} baisse de façon exponentielle avec l'augmentation de la contamination du sable en CLP. L'application du modèle exponentiel à cette variation permet de définir une constante de réaction hétérogène quand le dopage tend vers zéro. Cette constante se rapproche de la constante de réaction en phase gazeuse entre l'ozone et le chlorpyrifos méthyle, composé proche structurellement du CLP. Cette approche conduit également à redimensionner le taux de recouvrement de la surface qui était basée sur l'hypothèse que toute la surface BET est accessible au pesticide et que celui-ci se dépose par couches complètes successives. Dans le cadre du changement d'échelle proposé, la réactivité hétérogène du CLP sur plaque de quartz est du même ordre de grandeur que celle du CLP sur sable. D'ailleurs la constante d'adsorption de l'ozone est quasiment la même sur le quartz et sur le sable. De même, le taux de formation du CLPO lors de l'ozonolyse hétérogène du CLP est de l'ordre de 55 %

quel que soit le support et il ne dépend pas du taux de dopage du sable. La nature du support (quartz ou sable) n'influence pas non plus les voies réactionnelles proposées par le mécanisme réactionnel discuté dans le chapitre 2 et le dopage lui-même n'a pas d'influence sur les voies réactionnelles.

Un des paramètres clés qui influence la réactivité est le taux de contamination du sable par le CLP. Cette dépendance de la réactivité avec le taux de contamination du sable par le pesticide a des répercussions importantes sur le devenir du CLP dans l'atmosphère avec une dégradation très rapide si l'aérosol est faiblement contaminé et une persistance très élevée et une possibilité de transport à grande échelle pour un aérosol fortement contaminé.

Chapitre IV : Spectroscopie UV et photolyse du CLP - Réactivité homogène de petites molécules organophosphorées

I. Introduction

Dans la dégradation hétérogène du CLP vis-à-vis des radicaux OH comme de l'ozone, nous avons proposé des mécanismes conduisant à la formation de petites molécules organophosphorées. Ces dernières n'ont pas été détectées en phase solide. Elles ont été probablement transférées en phase gazeuse. Dans ce chapitre, nous présentons les travaux réalisés pour étudier la dégradation de deux composés organiques phosphorés légers, en phase gazeuse, par les radicaux OH et les atomes de chlore.

Par ailleurs, des études spectroscopiques sont effectuées pour déterminer les spectres d'absorption UV du CLP et son aptitude à être photo-dissocié.

Les travaux dans ce chapitre sont alors répartis en deux axes :

- Sur le plan spectroscopique, la détermination des spectres UV en phase gazeuse du chlorpyriphos est réalisée à l'aide d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur, la détermination de son spectre peut nous aider à estimer la possibilité de dégradation de ce composé par photolyse.
- Sur le plan cinétique, une étude de photolyse de CLP a été faite pour déterminer la contribution de la photolyse dans l'élimination atmosphérique du CLP. Ce travail a été réalisé à l'aide d'une chambre de simulation atmosphérique rigide couplée avec un spectromètre FTIR - GC/MS/SPME. En outre, des études cinétiques concernant la dégradation des molécules organophosphorées par les radicaux OH et le Cl en phase gazeuse ont aussi été réalisées. Ces travaux ont également été accomplis au moyen de la chambre de simulation atmosphérique

rigide couplée avec un spectromètre FTIR. La vitesse de la réaction est suivie en mode relatif par rapport à un composé référence.

II. Dispositifs expérimentaux

1. Dispositif de mesure de spectres UV

Le montage expérimental est composé d'une source UV, d'un monochromateur, d'une cellule de mesure et d'un détecteur connecté à un système d'acquisition (Figure 45). Les caractéristiques des différentes parties de ce montage sont les suivantes :

- Une source de fond continu. C'est une lampe classique à deutérium à basse puissance (30W). Cela minimise la photolyse des composés étudiés. Cette source fournit un spectre continu dans l'UV entre 185 et 400 nm (le spectre de la lampe se trouve en annexe VI).
- Un système optique de lentilles convergentes pour focaliser l'entrée du faisceau dans le monochromateur, dans la cellule de mesure et au niveau du photomultiplicateur.
- Un monochromateur Horiba Jobin-Yvon iHR 320 d'une distance focale de 320 mm. Il est équipé de trois réseaux holographiques 900, 1200 et 1800 traits.mm⁻¹, c la résolution spectrale est de l'ordre de 0,06 nm, une dispersion de 2,35 nm.mm⁻¹ et une vitesse de balayage de 159 nm.s⁻¹. Sa résolution est estimée à 0,20 nm. Le réseau à 1200 traits.mm⁻¹ possède un domaine spectral entre 150 nm et 1500 nm. La calibration du monochromateur en longueur d'onde est effectuée à l'aide d'une lampe de mercure à basse pression.
- Une cellule de mesure en pyrex à double parois et à simple passage. Elle mesure 2 cm de diamètre interne et 1 m de longueur. Un liquide qui circule entre les deux parois assurant l'homogénéité de la température sur toute la cellule pendant les mesures. La température est régulée par un thermostat de type Ultra-Kryostat-Lauda R410 permettant de fixer la température entre -60°C et 100°C. Aux extrémités de cette cellule des fenêtres optiques en quartz transparentes aux rayonnements UV, provenant de la lampe à deutérium, sont collées.
- A la sortie de la cellule, un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) mesure le signal lumineux. L'ensemble est relié à un système de saisie de données informatisées.

- Un micro-ordinateur est relié à l'aide d'une interface électronique *iHR* au monochromateur et au PM. Cette interface permet le pilotage du spectromètre et l'acquisition des signaux lumineux reçus par le PM. L'ensemble de ces opérations sont gérées par le logiciel "SynerJY" de Horiba Jobin-Yvon.
- Une ampoule contenant l'échantillon préalablement purifié est connectée à la cellule. La température de cette ampoule est régulée par des éléments chauffants. La purification de l'échantillon est réalisée par plusieurs cycles successifs incluant refroidissement, pompage et retour à la température ambiante.
- La pression est mesurée par un capteur de pression, type MKS Baratron, opérant dans le domaine (0-10) Torr.
- Deux sondes de température (Pt 100-DIN 43760) sont collées à chaque extrémité de la cellule pour mesurer la température.

Ce dispositif présente l'avantage de n'envoyer dans la cellule qu'un faisceau monochromatique, minimisant ainsi les réactions de photolyse des composés étudiés (Figure 45). L'ensemble cellule/détecteur/capteur de pression et l'ampoule de produit sont placés dans un caisson en bois pour réduire au minimum l'effet de lumière parasite

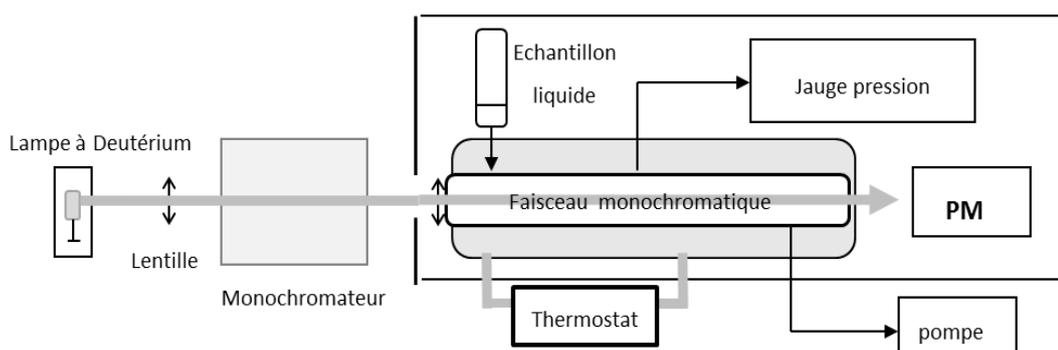


Figure 45 : Dispositif expérimental pour l'étude des spectres d'absorption UV-Vis.

2.4. Protocole expérimental

Avant chaque manipulation, le bruit de fond du spectromètre est mesuré. Après avoir nettoyé la cellule par un flux de diazote et par pompage, l'intensité émise par la lampe à deutérium à vide, $I_0(\lambda)$, à laquelle on soustrait le bruit de fond, $I_b(\lambda)$, est

enregistrée. On introduit ensuite le composé dans la cellule sous forme gazeuse à une pression inférieure à sa pression de vapeur à la température considérée pour éviter toute condensation. La concentration introduite est reliée à la pression mesurée dans la cellule par la relation des gaz parfaits:

$$C_{(\text{molécules.cm}^{-3})} = 3,24 \cdot 10^{16} \cdot (298/T) \cdot P_{(\text{Torr})} \quad (65)$$

Où « C » est la concentration du composé (molécules.cm^{-3}), « P » la pression mesurée en Torr et « T » la température en K. La détermination des sections efficaces d'absorption est réalisée à l'aide de la relation de Beer Lambert:

$$\sigma_{\lambda} = \frac{1}{l \cdot C} \ln \left(\frac{I_0(\lambda) - I_b(\lambda)}{I(\lambda) - I_b(\lambda)} \right) \quad (66)$$

où σ_{λ} est la section efficace absolue d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), l le trajet optique (cm), $I_0(\lambda)$ l'intensité du faisceau incident, $I(\lambda)$ l'intensité transmise du faisceau après absorption par l'échantillon gazeux.

Un certain nombre de précautions s'imposent pour minimiser les sources d'erreur sur la détermination des sections efficaces à savoir:

- la calibration en longueur d'onde « λ » du monochromateur à l'aide des raies atomiques de référence (Hg) proches du domaine spectral étudié.
- l'élimination des impuretés (pour les COV en particulier) par distillation des produits sous vide.
- l'optimisation des conditions expérimentales (pression et longueur optique) pour obtenir une densité optique comprise entre 0,1 et 3, domaine où l'erreur sur la section efficace est minimale.
- l'enregistrement, pour un même domaine spectral, de 8 à 10 expériences. La valeur moyenne de ces différentes déterminations fournit alors la valeur de la section efficace pour la longueur d'onde considérée.

2. Chambre de simulation atmosphérique

La chambre de simulation atmosphérique utilisée dans ce travail est couplée à la technique analytique Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cela nous permet de suivre l'évolution de la réactivité in situ du milieu réactionnel en temps réel. En outre le diagnostic par IRTF est une analyse non destructrice, rapide, multi-composants. Ce dispositif est composé par les éléments suivants.

2.1. Spectromètre IRTF

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type Equinox 55 (Bruker). Cet instrument fonctionne dans le domaine spectral allant du 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution maximale de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Il est équipé d'une source de type « Global ». Cette dernière est constituée d'un filament de carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C . Elle rayonne dans un domaine spectral compris entre 10000 et 250 cm^{-1} .

Le spectromètre est équipé d'une lame séparatrice multicouche de KBr et d'un laser d'asservissement Hélium-Néon émettant à une longueur d'onde de $\lambda = 632.8\text{ nm}$. Celui-ci sert à mesurer la position du miroir mobile afin de calibrer les fréquences du spectromètre.

L'appareil est muni de deux types de détecteurs utilisés pour la quantification et la détection des composés absorbant dans le moyen IR :

- Un détecteur au sulfate de triglycine deutérée DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) de type pyroélectrique qui génère un courant proportionnel au différentiel de température entre les deux faces du détecteur.
- Un détecteur au tellure de mercure et de cadmium MCT (Mercure Cadmium Tellure), de type photovoltaïque, qui génère une différence de potentiel par l'absorption de photons et nécessite un refroidissement à l'azote liquide.

C'est principalement le MTC, dont la sensibilité est très élevée, que nous avons utilisé pour réaliser nos expériences de cinétique. L'acquisition des spectres et leurs traitements sont réalisés au moyen du logiciel OPUS (BrukerOptics, version3.1).

2.2. Réacteur photochimique

C'est un réacteur à triple paroi, réalisé en pyrex pour être transparent aux rayonnements lumineux photolytiques supérieurs à 290 nm. Ce réacteur est composé d'une cellule à réflexions multiples (cellule de White) de 20 cm de diamètre et de 2m longueur. Son volume total est de 63 L. Les réflexions multiples sont assurées par trois miroirs dont le rayon de courbure est de 2 m. Ils sont conçus pour travailler dans le domaine spectral Infra Rouge. Protégés par une couche d'or, leur pouvoir réflecteur est supérieur à 90 % dans le moyen IR. L'ensemble est contenu dans une enceinte en pyrex dans laquelle le vide est fait, pour éviter les phénomènes de condensation sur les fenêtres optiques et les parois.

Le réacteur est thermalisable à l'aide de la circulation d'un fluide entre la première et la deuxième paroi. La circulation du fluide (eau ou éthanol) est commandée par un thermostat Julabo FPW 90 qui nous permet de travailler dans un domaine de -60 et +100°C. Le suivi de la température du milieu réactionnel est réalisé au moyen de deux sondes platine (Pt 100-DIN 43760), placées aux extrémités du réacteur.

Les extrémités du réacteur sont fermées par deux flasques en inox qui supportent:

- Les différentes lignes d'introduction des composés dans le milieu réactionnel.
- Les supports des miroirs et les vis micrométriques permettant les réglages de trajet optique dans la cellule.
- Deux fenêtres optiques type ZnSe dont les caractéristiques physiques et optiques permettent l'acquisition de spectres dans la région comprise entre (750-4000 cm^{-1}).

La pression dans le réacteur est mesurée grâce à un capteur de pression (MKS Baratron) préalablement calibré.

Le dispositif expérimental nous permet ainsi de suivre l'évolution de la réaction en temps réel sans avoir besoin d'ouvrir le système pour chaque mesure ou de faire d'échantillonnage et de travailler dans des conditions expérimentales variées :

- Température : entre -60 et 100°C.
- Pression : de quelques Torr à pression atmosphérique.
- Trajet optique: 4 à 80 mètres.

2.3. Le système de photolyse

Le réacteur est inclus dans un caisson en bois recouvert intérieurement d'aluminium pour uniformiser le rayonnement de photolyse. Une série de 24 lampes fluorescentes entoure le réacteur de manière symétrique sur 12 axes avec 2 lampes par axe, pour produire une photolyse homogène du milieu réactionnel. Ces lampes (Philips, TL 40W/05) de 120 cm de longueur émettent entre 300 à 460 nm avec un maximum vers 365 nm (voir spectre en Annexe VI). Chaque paire de lampes est commandée par un interrupteur ce qui permet de varier le flux lumineux de photolyse.

2.4. Couplage IRTF chambre de simulation atmosphérique

Le spectromètre IRTF est posé sur une table solidaire au support de la chambre de simulation atmosphérique conçue pour atténuer les vibrations. Dans le compartiment échantillon du spectromètre, un système optique composé de deux miroirs sphériques, de quatre miroirs plans et de vis micrométriques est placé afin d'extraire le faisceau infrarouge en provenance du spectromètre et de l'orienter à l'entrée de la cellule à réflexion multiple. A la sortie de la cellule, le faisceau d'analyse est focalisé par un jeu de miroirs vers le détecteur (MCT ou DTGS). Le réglage du trajet optique et l'alignement du spectromètre IR et de la chambre de simulation atmosphérique sont réalisés au moyen d'un laser d'alignement He-Ne.

2.5. Analyse Par GC/MS/SPME

Un des flasques en inox, placé à l'extrémité du réacteur est muni d'un support en téflon permet l'introduction de la fibre SPME. L'étanchéité est assurée par l'utilisation d'un septum d'injecteur GC. Les prélèvements des composés organiques en phase gaz sont assurés par adsorption sur la phase stationnaire de la fibre de silice revêtue d'un

polymère (polydiméthylsiloxane dans notre cas). Cette technique est complémentaire aux analyses IRTF. Elle permet d'extraire des molécules organiques plus ou moins polaires présentes dans le milieu réactionnel. Le protocole consiste à introduire l'aiguille à travers le septum positionné à l'extrémité du réacteur, à exposer la fibre pendant une durée bien déterminée (dans notre cas, environ 30 secondes à 1 min). Après exposition, la fibre est retirée du réacteur pour analyse. Cette technique a été utilisée uniquement lors de la photolyse de CLP afin d'identifier les produits de la réaction. Les paramètres analytiques du GC-MS sont les mêmes que ceux utilisés dans l'analyse des extraits des plaques de quartz.

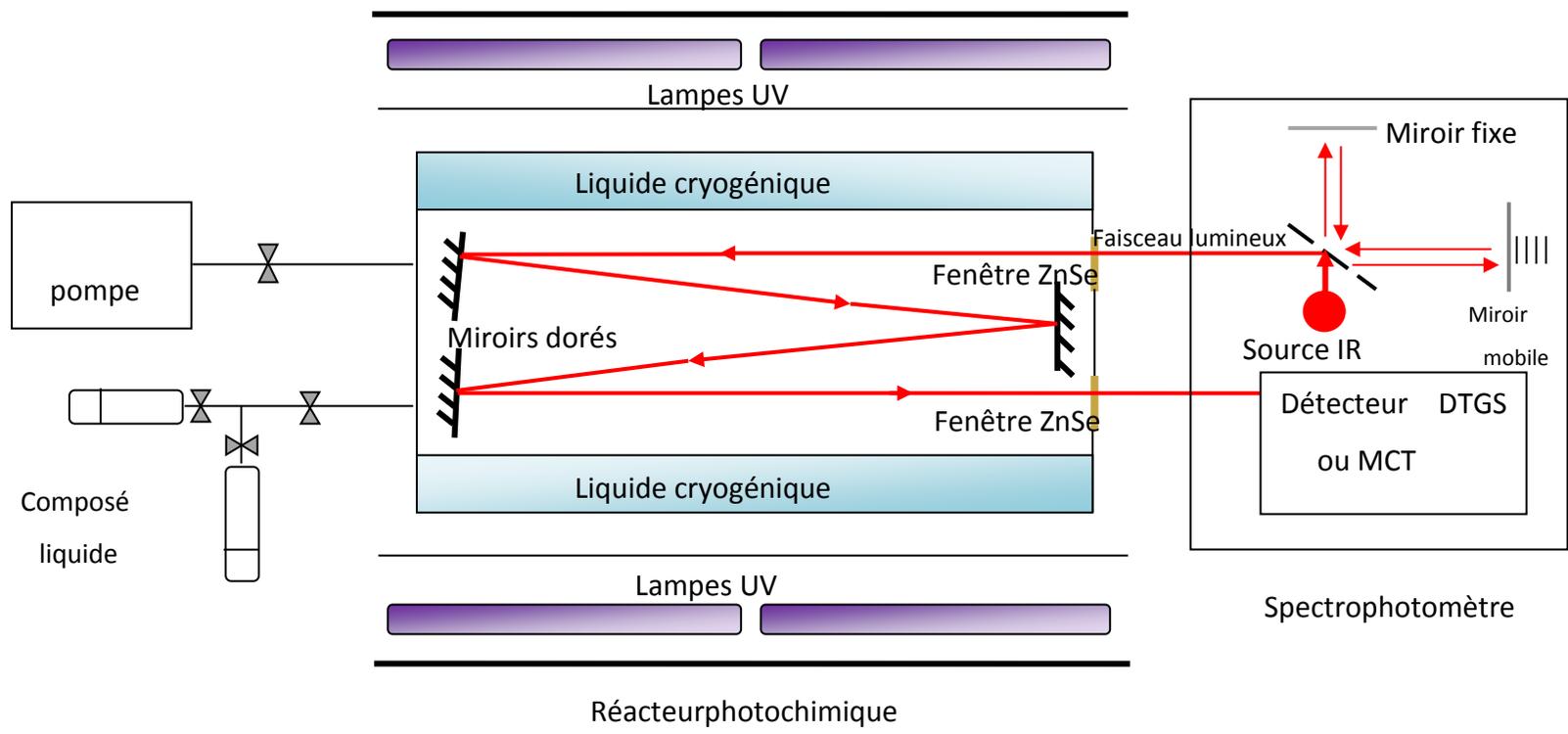


Figure 46 : Chambre de simulation atmosphérique

III. Études spectroscopiques

La détermination des spectres d'absorption UV–Visible des différents composés est essentielle pour enrichir les bases de données spectroscopiques. En effet ces déterminations sont utilisées pour la quantification de ces composés in-situ par voie optique. Le calcul de la section efficace des composés permet également d'estimer leur constante de photodissociation atmosphérique.

Dans cette étude, nous avons choisi de déterminer le spectre d'absorption UV de la molécule de CLP afin d'estimer la contribution de la photolyse dans sa dégradation en phase gazeuse dans des conditions atmosphériques.

1. Conditions expérimentales et résultats

Les enregistrements des différents spectres ont été réalisés dans un domaine spectral allant de 200 à 350 nm. La température de la cellule ainsi que la pression dépendent surtout de la volatilisation du composé étudié. Le Tableau 1 résume les différentes conditions expérimentales utilisées lors de nos expériences. La pression de vapeur du CLP est de $2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa à 20°C (McDonald et al., 1985). Pour pouvoir introduire ce composé dans la cellule, il est nécessaire de travailler à une température voisine de 95 °C. A cette température la pression de vapeur est de l'ordre de 5 Pa d'après l'équation d'Antoine. Ce choix de température nous permet de faciliter l'introduction du CLP en phase gaz dans la cellule de mesure et de minimiser la condensation du produit sur les parois de la cellule.

Tableau 21 : Conditions expérimentales des mesures des spectres UV.

Pression de CLP introduite (mTorr)	Température (°C)	Trajet optique (m)	Fente (μm)	Incrément	Réseau (line/mm)
2-12	95-98	1	80	0,2 nm	1800

Plusieurs spectres sont enregistrés pour différentes pressions. La Figure 477 présente le spectre d'absorption moyen du CLP. Sur cette figure, la zone grise qui entoure

le spectre moyenné représente la zone d'incertitude sur les mesures. Les valeurs moyennes des sections efficaces d'absorption sont données dans le tableau de l'annexe VII.

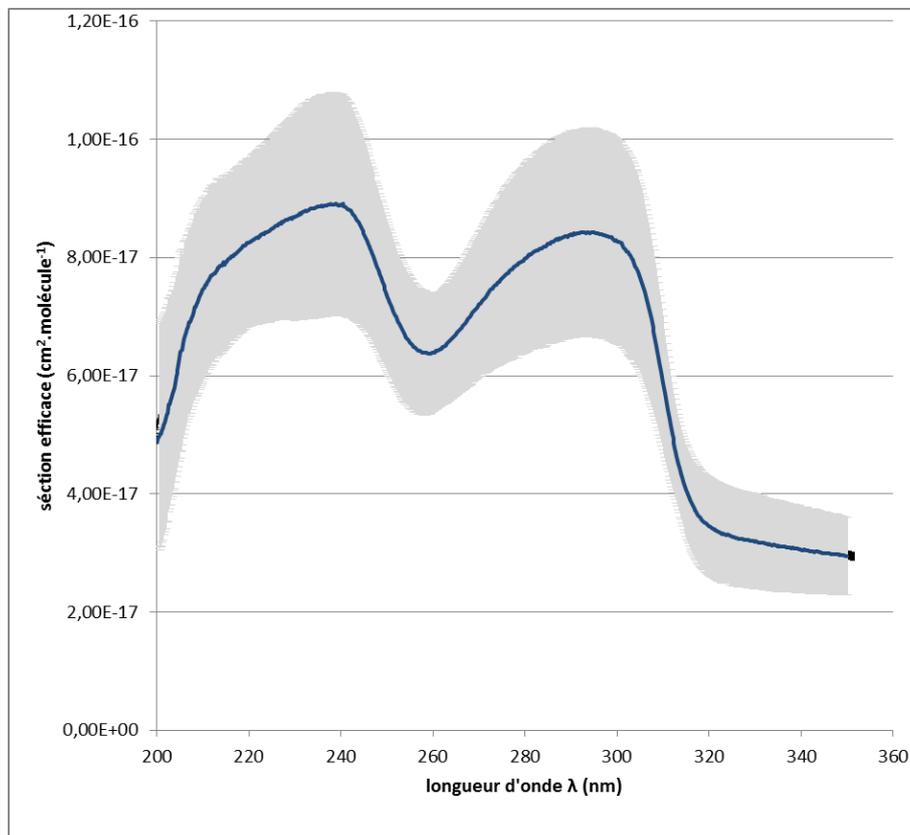


Figure 47: Spectre UV du CLP

Il est important de noter que la variation de la pression permet de réaliser des mesures de la section efficace à différentes concentrations. Nous avons travaillé dans des conditions de pression où la linéarité de la loi de Beer Lambert est respectée. La Figure 488 représente la variation de l'absorbance mesurée à différentes longueurs d'onde en fonction de la concentration du produit en phase gazeuse. La linéarité entre ces paramètres indique la validité de la loi de Beer Lambert dans les conditions expérimentales adoptées.

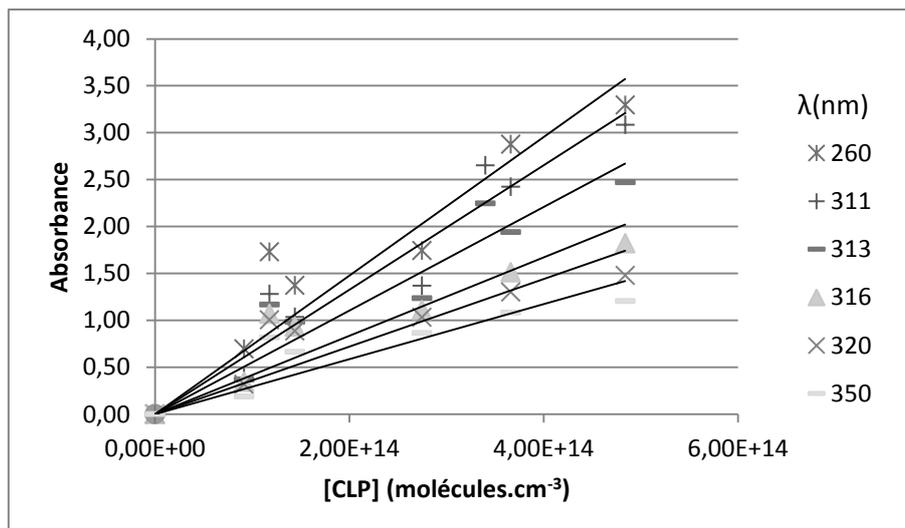


Figure 48: Variation de l'absorbance du CLP en fonction de la concentration du CLP en phase gaz à différentes λ .

2. Caractéristiques générales du spectre UV

Le CLP présente une forte absorption dans le domaine spectral 200-350 nm (Figure 47). Son spectre d'absorption est un continuum avec deux larges bandes spectrales dont les maxima de l'ordre de $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ sont situés aux alentours de 240 et de 290 nm. La structure chimique du CLP est composée de deux groupements :

- Le groupement ester phosphorothioate qui n'absorbe pas dans le domaine spectral 200-350 nm (Gersmann et Ketalaar, 1958).
- Le groupement pyridinyl qui contient les groupements chromophores responsables de l'absorption : C=C et C=N.

Ces absorptions peuvent alors être attribuées aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et aux transitions électroniques interdites $n-\pi^*$ du groupement C=N qui comporte un hétéroatome porteur d'un doublet électronique libre appartenant à un système insaturé. Par ailleurs, la Figure 499 compare le spectre d'absorption UV du CLP obtenu dans ce travail à celui du TCP obtenu en phase aqueuse (Dilling et al., 1984). Nous constatons que les deux spectres présentent des allures relativement comparables avec la présence de deux bandes d'adsorption. Cela confirme que l'absorption de CLP est due principalement à la présence du groupement pyridinyl.

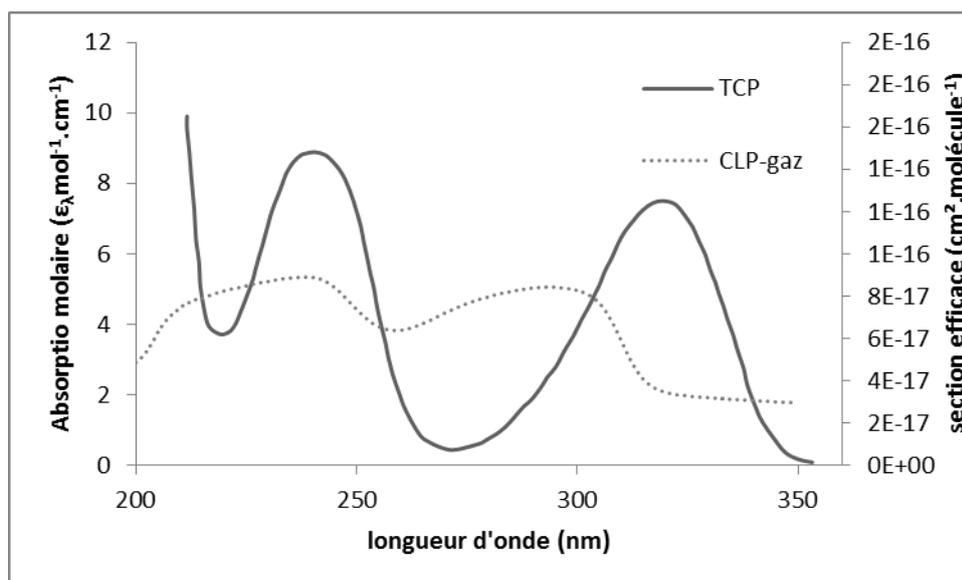


Figure 49: Spectre UV du TCP dans une solution tampon de phosphate à PH 7 (échelle à gauche) (Dilling et al., 1984) et spectre du CLP en phase gaz (échelle à droite)

3. Calcul de la constante de photodissociation à partir du spectre UV

La photolyse des composés organiques dans l'atmosphère peut être l'une des voies principales d'élimination. La connaissance du spectre d'adsorption d'une molécule permet d'estimer sa constante de photolyse d'après la relation suivante :

$$J_p = \int \sigma(\lambda)\phi(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (67)$$

Où J_p est la constante de photolyse (s^{-1}), $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ (cm^2 molécule $^{-1}$), $\phi(\lambda)$ le rendement quantique de photodissociation et $I(\lambda)$ le flux actinique ($photons.cm^{-2}.s^{-1}$). Demerjian et al. (1980) ont publié les valeurs du flux actinique enregistrées au niveau de la mer, pour la journée du premier Juillet à 10 h du matin avec un ciel clair sans nuage et des angles zénithaux entre 20° et 50°. L'utilisation de ces données nous permet d'estimer une limite maximale de la constante de photodissociation avec $\phi(\lambda) = 1$ et la durée de vie (limite inférieure) par rapport à la photolyse de CLP en phase gazeuse. Le Tableau 22 résume les différentes valeurs obtenues de J_p et la durée vie du CLP, relativement à la photolyse en phase gazeuse, pour différents angles zénithaux.

Tableau 22: Constante de photolyse et durée de vie du CLP par photolyse estimées pour un rendement quantique d'absorption de 1 à différents angles zénithaux.

Angle zénithal (°)	J_p (s^{-1})	τ_{CLP} (s)
20	0,029	34,1
30	0,025	38,7
40	0,021	47,5
50	0,015	65,7
60	0,009	109,4

IV. Photolyse du CLP

Les valeurs du J_p , calculées précédemment sont très élevées en comparaison avec les données trouvées dans la littérature. En effet, Hebert et al. (2000a) ont déterminé une constante de photolyse du CLP de $1.4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Cette valeur est de deux ordres de grandeur plus faible que celle estimée à partir du spectre obtenu dans ce travail. Cela montre que la photodissociation du CLP se fait avec un rendement quantique largement inférieur à 1. Pour estimer le rendement quantique effectif du CLP, nous avons réalisé des expériences de photolyse du CLP en relatif dans notre chambre de simulation atmosphérique. Ces travaux consistent à photolyser le CLP d'une part et un autre composé actinomètre d'autre part dans notre chambre de simulation. Nous avons choisi comme actinomètre le CLPM qui possède une structure chimique analogue très proche du CLP et dont la durée de vie atmosphérique relativement à la photolyse a été mesurée par (Muñoz et al., 2011a).

1. Conditions expérimentales et résultats:

La photolyse du CLP et du CLPM a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales pour les deux composés (Tableau 23).

Tableau 23: Conditions expérimentales de photolyse dans la chambre de simulation

T (K)	P (mbar)	Concentration (ppm)	Domaine spectral d'irradiation (nm)	Trajet optique IRTF (m)	Bande spectrale analysée (cm ⁻¹)
345	1040	1-50	270-390	64	CLP : 980 -1180 CLPM : 990-1150

L'évolution du milieu réactionnel est suivi par analyse IRTF et par GC/MS/SPME dans le cas du CLP. Les analyses GC/MS/SPME ont été réalisées pour détecter les produits de la réaction. Le mélange pesticide dans l'air synthétique est irradié par les lampes photolytiques pendant 3 à 4 heures conduisant à une consommation de 90% des pesticides. Les pertes aux parois sont déterminées par suivi des composés dans le milieu réactionnel en absence d'irradiation..

Les Figure 50Figure 51à 52 montrent le comportement du CLP suivi par FTIR et SPME et du CLPM suivi par FTIR, respectivement. Les pertes de ces composés aux parois, principalement par collage, ne sont pas négligeables.

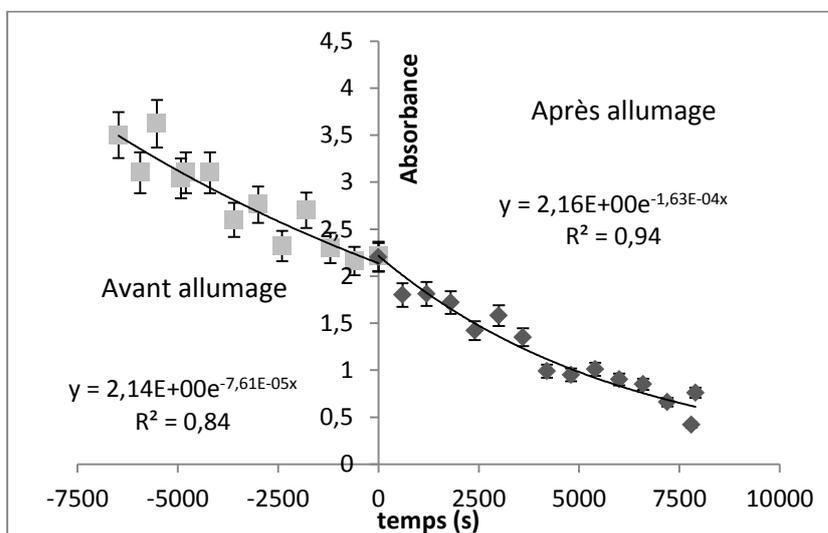


Figure 50: Photolyse du CLP en phase gaz suivie par FTIR

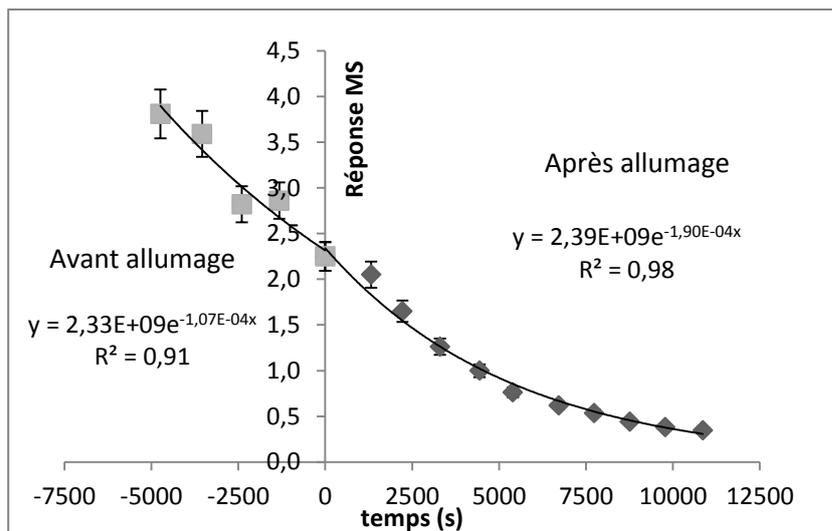


Figure 51:Photolyse du CLP en phase gaz par SPME/GC-MS

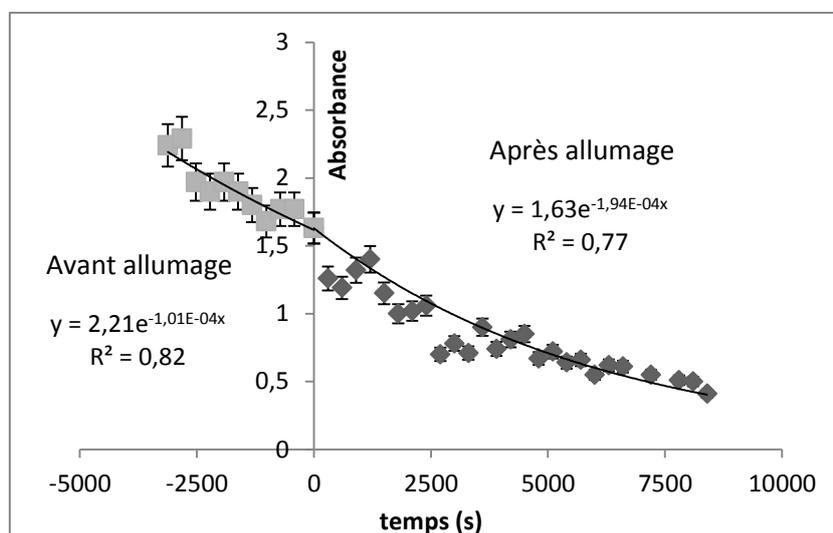


Figure 52:Photolyse du CLPM en phase gaz suivie par FTIR

Les constantes de vitesse de photolyse, J_p , sont obtenues par soustraction des constantes de premier ordre, k_{tot} , mesurées après allumage et des constantes de premier ordre mesurées avant allumage, k_{parois} (Figure 52)(Tableau 24).

Tableau 24: Constantes de photolyse mesurées dans la chambre de simulation atmosphérique et perte par condensation sur ses parois

Résultats (s ⁻¹)	CLP		CLPM (FTIR)
	FTIR	SPME/GC-MS	
k _{tot}	(1,6 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(1,9 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(1,9 ± 0,2) 10 ⁻⁴
k _{parois}	(0,8 ± 0,1) 10 ⁻⁴	(1,1 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁴
J _p	(0,8 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(0,8 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(0,9 ± 0,2) 10 ⁻⁴

La constante de photodissociation atmosphérique du CLPM mesurée dans le réacteur EUPHORE (Valence - Espagne) sous irradiation solaire présente une limite supérieure $J_{(CLPM)} < 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Muñoz et al., 2011a). Sachant que le CLPM a une structure chimique analogue au CLP, on peut alors supposer que le spectre d'absorption du CLPM est relativement proche de celui du CLP. De ce fait, le rapport des constantes de photolyse déterminées dans nos conditions expérimentales est égal au rapport des constantes de photolyse déterminées dans des conditions atmosphériques. Ainsi on trouve une constante de photodissociation du CLP de l'ordre J_p (mesurée) = $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui implique une durée de vie de 16 heures vis-à-vis de la photolyse en phase gaz. Elle est du même ordre de grandeur que celle du CLPM, conformément à nos attentes.

Cette constante de photolyse peut être utilisée pour calculer le rendement quantique effectif de CLP à l'aide de la formule.

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{J_p(\text{mesurée})}{J_p(\text{calculée})} \quad (68)$$

Pour une latitude de 30 ° Nord, au niveau du sol, la constante de photolyse calculée dans le paragraphe III.3 est J_p (calculée) = $0,025 \text{ s}^{-1}$, pour un rendement quantique de 1. Ainsi, le rendement quantique effectif est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$.

2. Schéma réactionnel de photolyse

L'analyse GC/MS/SPME a montré la présence de TCP, CLPO comme produits de réaction. Cependant, la quantification de ces composés n'a pas pu être réalisée, car il faut réaliser des étalonnages dans les conditions de prélèvement des fibres SPME. Cela

nécessite de réaliser un mélange gazeux de concentration bien connue des composés et en faire des prélèvements SPME. Étant donnée la faible pression de ces composés, il est très difficile de réaliser de tels mélanges étalons.

Des mécanismes de photolyse des composés organophosphorés, en solution (Barcelo et al., 1993; Galera et al., 1994; Liu et al., 2001) et en phase particulaire (Baskaran et al., 1999; Fang et al., 2009), ont été proposés dans la littérature. En se basant sur ces données on peut supposer que la photolyse du CLP peut être initiée selon deux voies réactionnelles formant des radicaux réactifs (Figure 53, (A)) :

- Coupure de la liaison entre le phosphore et l'oxygène reliant le groupement pyridine (voie 1).
- Rupture de la liaison entre le phosphore et l'oxygène reliant le groupement éthoxyle (voie 2).

Par la suite plusieurs possibilités de recombinaison sont possibles d'après le mécanisme proposé par Segal-Rosenheimer et Dubowski (2010) dans leur étude du méthyl-parathion. Le groupe éthoxyle formé à partir de la voie 2 de photolyse du CLP peut réagir avec une molécule de CLP et former une espèce intermédiaire, qui par réarrangement peut former le CLPO et un éthoxythiole (voie (B)). Le groupement éthoxythiole peut soit réagir avec le CLPO (voie (C)) pour donner un thiophosphate et le TCP radicalaire, soit réagir avec le TCP radicalaire (voie (D)) résultant de la voie 1 de la photolyse du CLP et former le TCP.

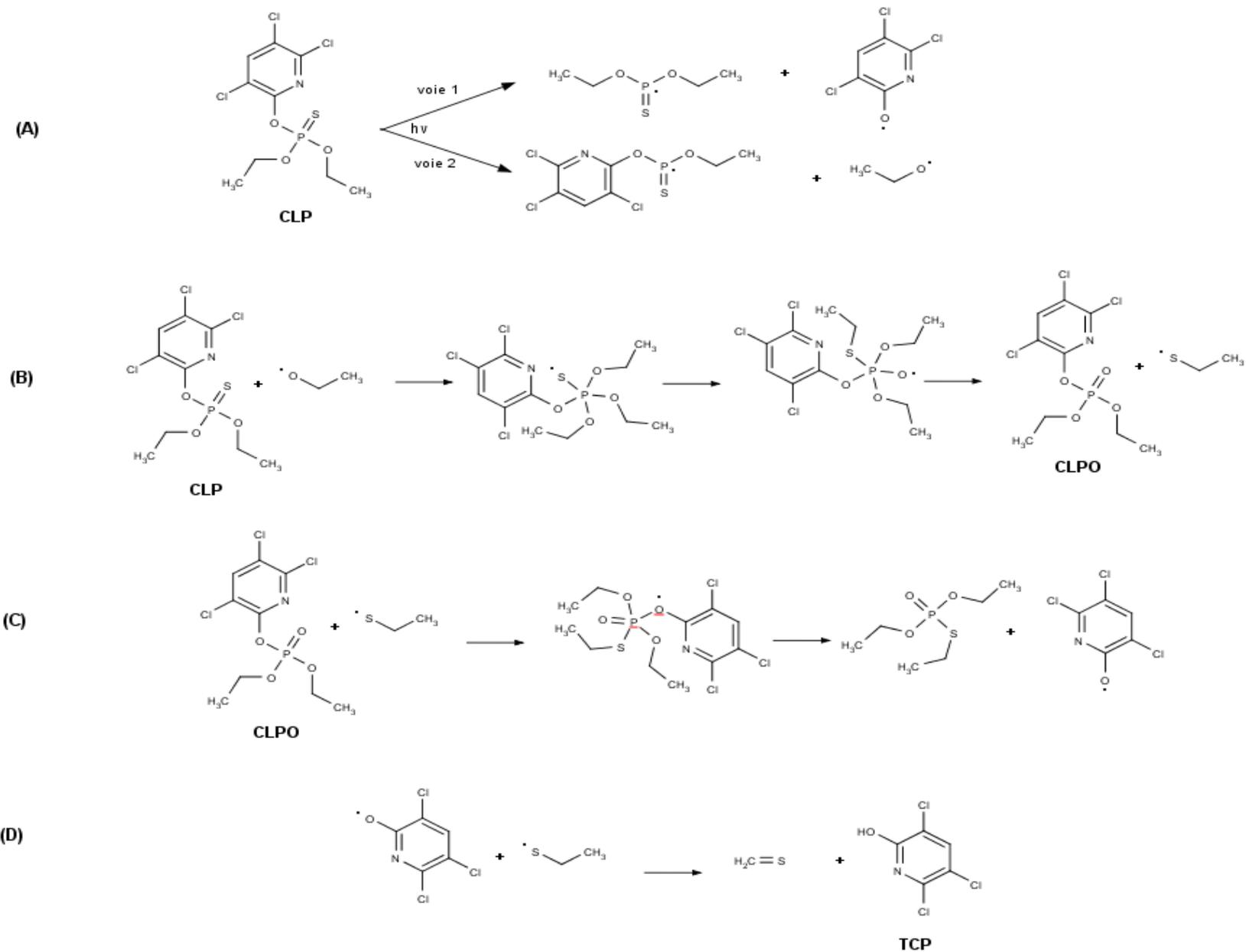


Figure 53: Mécanisme de photolyse du CLP

V. Oxydation par les radicaux OH et Cl

1. Contexte Scientifique

Les composés organophosphatés légers sont des composés organiques semi volatils. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques alkyles. Ces composés organophosphorés sont utilisés dans de nombreuses applications scientifiques et technologiques. Ils sont très utilisés en synthèse organique, dans la composition de médicaments, de détergents, de retardateurs de flamme, d'additifs, d'agents plastifiants (Toy and Walsh, 1987) et dans la synthèse des pesticides (Worthing and Hance, 1991). Ces composés peuvent donc être introduits directement dans l'atmosphère par des activités anthropiques mais aussi, indirectement suite à la dégradation atmosphérique de composés organophosphorés plus lourds comme les pesticides organophosphorés. Une fois dans l'atmosphère, ces composés se dégradent principalement sous l'effet des oxydants atmosphériques. Ainsi, dans ce travail nous nous sommes intéressés à étudier la cinétique de la réaction entre les radicaux OH et le triéthylphosphate (TEP) et le O,O, diéthyléthylphosphonate (DEEP):

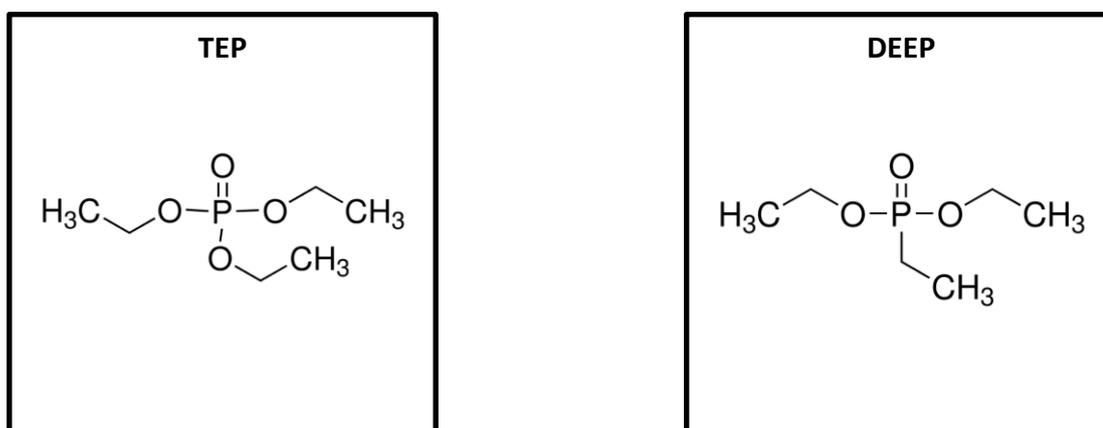


Figure 54 : Structure chimique du TEP et du DEEP

Dans les chapitres précédents, nous avons montré qu'une partie (environ 75 à 100 %) du CLP dégradé, par ozonolyse ou par réaction avec les radicaux OH en phase particulaire, se transforme en CLPO et en TCP qui restent en phase condensée. Une autre partie est

libérée dans la phase gazeuse. Le mécanisme proposé montre que les composés formés et qui sont susceptibles d'être transférés en phase gazeuse sont des alkyles phosphorothioates $(R-O)_3P(S)$. Ces derniers se dégradent rapidement pour former des alkyles phosphonates $(R-O)_3P(O)$ et des alkyles phosphates $(R-O)_2P(O)R$ qui contiennent la fonction phosphoryle ($P=O$). Ce groupement est potentiellement toxique pour les mammifères et peut induire un retard neurotoxique (Mileson et al., 1998). Il semble donc intéressant de déterminer leur comportement atmosphérique. Par ailleurs, les études du devenir atmosphérique des composés organo-phosphorés en phase gazeuse sont très limitées en comparaison avec d'autres composés organiques volatils (composés aromatiques, organo-azotés.....). Aschmann et Atkinson (2006), Aschmann et al. (2005) et Atkinson et al. (1989) ont étudié respectivement la dégradation de composés organophosphorothioates et de composés organophosphates (alkyle phosphonate et trialkyle phosphate) par les radicaux OH, par l'ozone et par les radicaux nitrates à température ambiante et en mode relatif. Des études cinétiques en température (279-348 K) concernant ces réactions ont été effectuées par Aschmann et al. (2006, 2008).

L'ensemble de ces travaux a montré que :

- La principale voie photochimique d'élimination de ces composés est l'oxydation par les radicaux OH.
- L'oxydation atmosphérique des composés organophosphorothioates forme rapidement des espèces organophosphatées par oxydation de la liaison $P=S$ en liaison $P=O$.
- La constante de vitesse de la réaction entre ces composés et les radicaux OH diminue quand la température augmente.
- L'action des radicaux OH sur les organophosphorothioates se fait principalement par arrachement d'un atome d'hydrogène, de préférence provenant du groupement alkoxy.

Concernant la réactivité de ces composés avec le radical Cl, oxydant atmosphérique très réactif en particulier dans les régions côtières, aucune étude n'a été réalisée à ce jour à notre connaissance. Il nous a donc semblé intéressant de mener les études suivantes,

dans notre chambre de simulation rigide, différente de celle utilisée dans les travaux cités ci-dessus :

- une étude cinétique des réactions entre les radicaux OH et le TEP et le DEEP à différentes températures,
- une étude cinétique de dégradation de ces composés par les radicaux Cl à température ambiante.

Ces études permettent de compléter les données cinétiques sur ces réactions et d'enrichir les bases des données cinétiques.

2. Oxydation par les radicaux OH

3. Conditions expérimentales

Les expériences sont réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique rigide décrite dans le paragraphe II.2. Le protocole expérimental est le suivant:

- Avant chaque expérience, le vide est réalisé dans le réacteur, la pression résiduelle étant inférieure à quelques mTorr. Le réacteur est conditionné à la température de l'expérience.
- Le composé étudié et la référence sont préparés dans une ampoule à deux voies dont l'une est connectée à la cellule sous vide, l'autre est connectée directement à la source d'air de balayage. Les composés sont ainsi introduits dans la cellule par entraînement par un flux d'air sec (Air Liquide de qualité alphagaz 1) jusqu'à ce que la pression dans le réacteur atteigne 600 Torr.
- Le mélange réactionnel est maintenu dans le noir pendant 1 heure afin de contrôler l'éventuelle perte de réactifs par des réactions secondaires ou par pertes aux parois.
- Le HONO est introduit dans la cellule par entraînement grâce à un faible débit d'air jusqu'à élévation de pression de quelques dizaines de Torr (10-15 Torr) dans le cas d'étude de la réaction avec les radicaux OH. De l'air est ensuite introduit jusqu'à

atteindre la pression atmosphérique et plusieurs spectres sont enregistrés pour vérifier que les concentrations initiales du composé et de la référence sont constantes.

- Les lampes photolytiques sont allumées et des spectres IR sont enregistrés pour suivre l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps.

Les deux composés étudiés dans ce travail, le O,O, diéthyléthylphosphonate (DEEP) et le triéthyl phosphate (TEP), présentent une faible pression de vapeur de 0,31 et 0,39 Torr respectivement (Stull, D.R, 1947; Hazmap 2014). Chaque composé est étudié à différentes températures pour en déduire l'influence de la température sur la cinétique de la réaction entre le composé organophosphoré et les radicaux OH. Le Tableau 25 résume l'ensemble des paramètres expérimentaux utilisés lors de l'étude de chacun des deux composés.

Tableau 25 : Paramètres expérimentaux utilisés dans l'étude de l'oxydation par les radicaux OH en phase gazeuse, du diéthyléthylphosphonate (DEEP) et du triéthylphosphate (TEP)

Composé	DEEP	TEP
Source	MIR (graphite)	MIR (graphite)
Détecteur	MCT	MCT
Vitesse de Balayage (kHz)	6 à 10	6 à 10
Résolution (cm ⁻¹)	2	2
Gain de Détecteur	128	128
fréquence mesurée (cm ⁻¹)	800-4000	800-4000
Nombre de spectres	20	20
Trajet optique (m)	56-64	56-64
Référence	benzaldéhyde	benzaldéhyde
Concentration (ppm)	10-50	10-50
Température (K)	305-354	296-352

Ces études cinétiques sont réalisées en mode relatif. La cinétique est déterminée par spectroscopie IR en suivant l'évolution de l'aire d'une bande d'absorption du composé étudié et d'une de la référence au cours du temps. Il est important de s'assurer

que les bandes sélectionnées sont spécifiques aux deux composés et qu'elles ne subissent aucune interférence avec les produits de réaction formés.

Le choix de la référence dépend de plusieurs paramètres, dont les plus importants sont:

- Sa constante de réaction avec les radicaux OH qui doit être du même ordre de grandeur que celle du composé étudié.
- Son spectre d'absorption IR qui doit présenter des bandes d'absorption sans interférence avec le composé étudié. Cela permet de suivre simultanément l'évolution de la référence et du composé étudié au cours du temps.

Le benzaldéhyde est un bon candidat pour jouer ce rôle. Son spectre d'absorption ne perturbe pas les analyses cinétiques du milieu réactionnel et la cinétique de sa réaction avec les radicaux OH est connue en fonction de la température (Semadeni et al., 1995) :

$$k_{(\text{OH}+\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})}(T) = 5,33 \times 10^{-12} \exp(243/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Il est important de noter qu'à température ambiante la valeur de $k_{(\text{OH}+\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})} = (1,21 \pm 0,35) 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ déterminée par Semadeni et al. (1995) est très proche de celle recommandée par l'IUPAC : l'écart entre les deux déterminations ne dépasse pas 5%.

Les Figure 55 et 56 présentent des exemples des spectres IR obtenus pour les mélanges du benzaldéhyde et du composé organophosphoré. L'évolution cinétique du milieu réactionnel est contrôlée par le suivi des bandes spectrales 2700-2850 cm^{-1} attribué au benzaldéhyde (référence), 910-990 cm^{-1} pour le DEEP et 940-980 cm^{-1} pour le TEP.

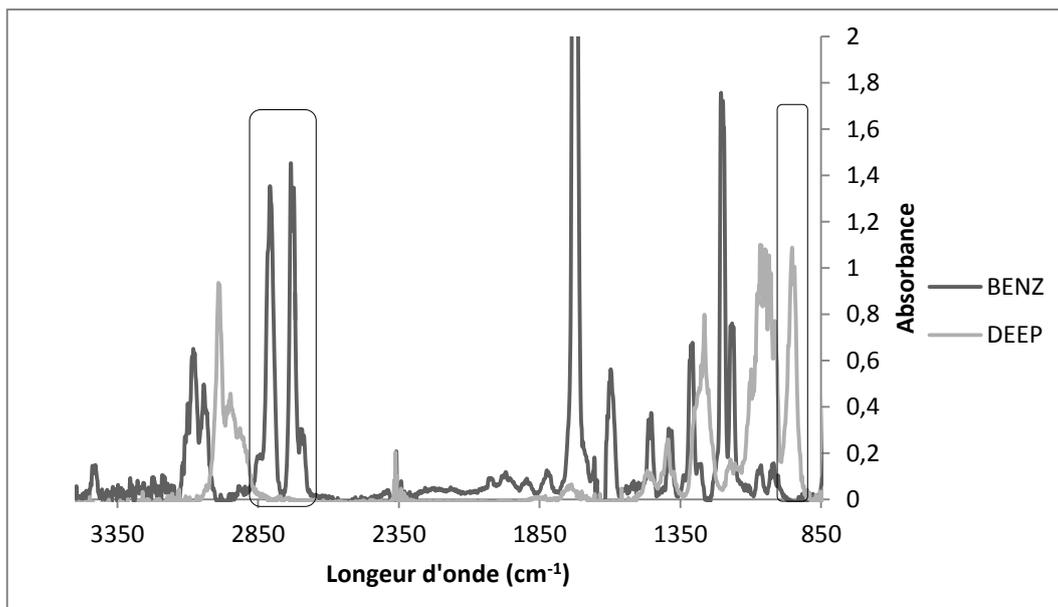


Figure 55: Spectres IR du DEEP et du Benzaldéhyde

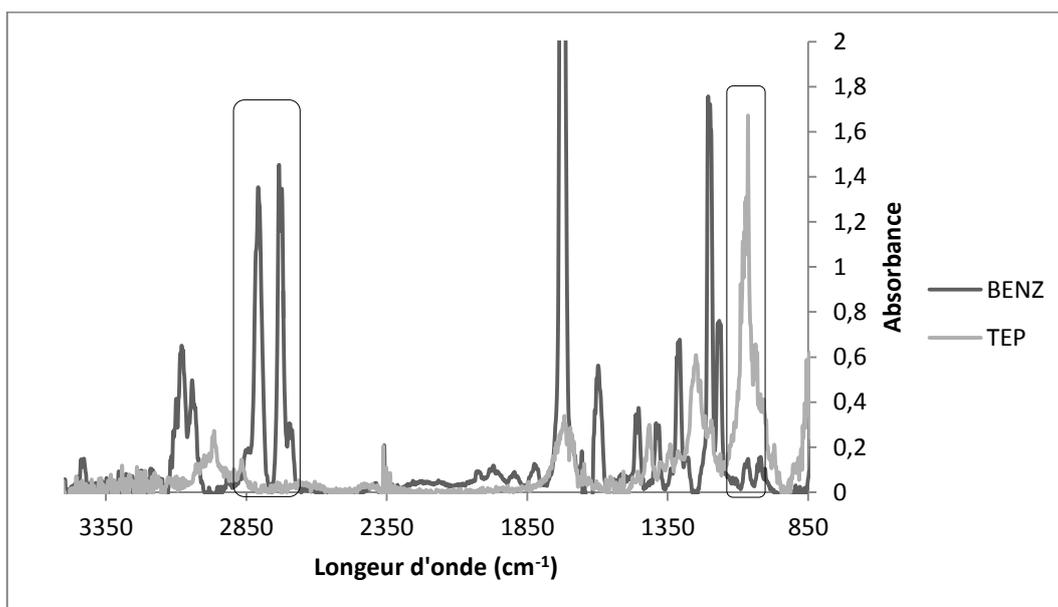


Figure 56 : Spectres IR du TEP et du Benzaldéhyde

4. Résultats

La constante de vitesse vis-à-vis des radicaux OH est déterminée en utilisant la relation qui dérive des équations cinétiques liées à la réaction du composé étudié et à la référence :



Cette équation relie la concentration du composé étudié à celle de la référence par l'équation:

$$\ln\left(\frac{[P]_{t_0}}{[P]_t}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{[\text{Ref}]_{t_0}}{[\text{Ref}]_t}\right) \quad (71)$$

avec $R = k_{\text{OH}}/k_{\text{ref}}$ le rapport entre les constantes cinétiques de la réaction avec les radicaux OH; $[P]_{t_0}$ et $[\text{Ref}]_{t_0}$ sont les concentrations initiales à t_0 , du composé étudié et de la référence, $[P]_t$ et $[\text{Ref}]_t$ les concentrations résiduelles du composé étudié et de la référence à l'instant t .

Le tracé de $\ln\left(\frac{[P]_{t_0}}{[P]_t}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_{t_0}}{[\text{Ref}]_t}\right)$ permet de déterminer le rapport

R des constantes cinétiques de second ordre du composé étudié et de la référence.

Les Figure 57 et Figure 58 représentent les droites $\ln\left(\frac{[P]_{t_0}}{[P]_t}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{[\text{Ref}]_{t_0}}{[\text{Ref}]_t}\right)$ à différentes températures. Tous les tracés présentent une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,95. Le coefficient directeur de la droite de régression linéaire passant par zéro donne le rapport des deux constantes de vitesse. Connaissant la constante de vitesse k_{ref} , on peut extraire les constantes de vitesse des réactions recherchées. Le Tableau 26 résume l'ensemble des valeurs de R obtenues pour les deux composés ainsi que les valeurs de k_{OH} à différentes températures.

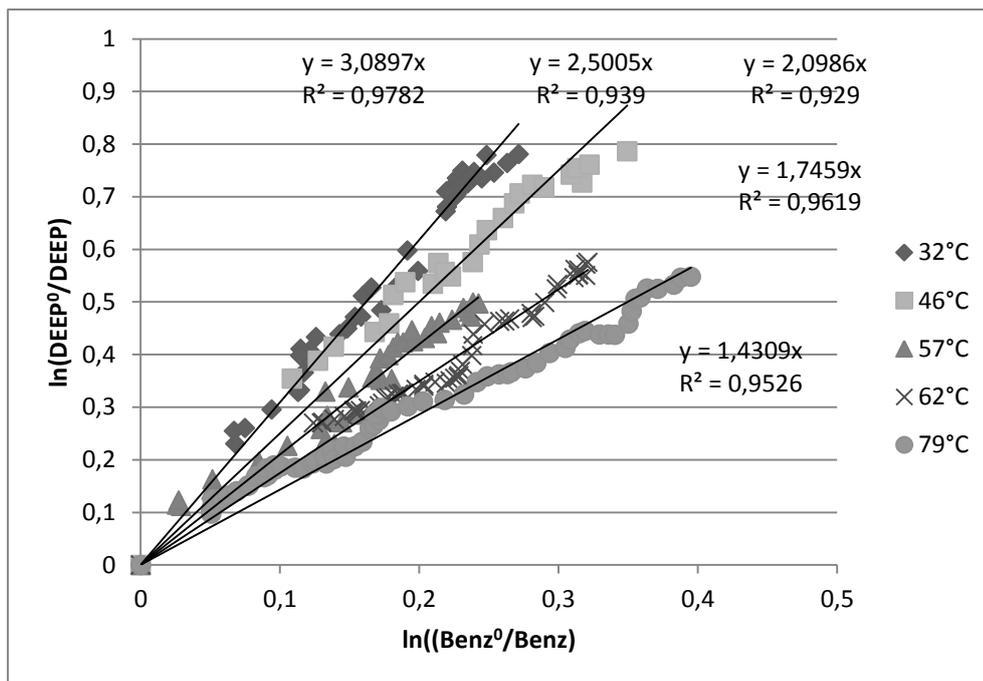


Figure 57: Tracé de l'équation (71) pour le DEEP en fonction du Benzaldéhyde à différentes températures.

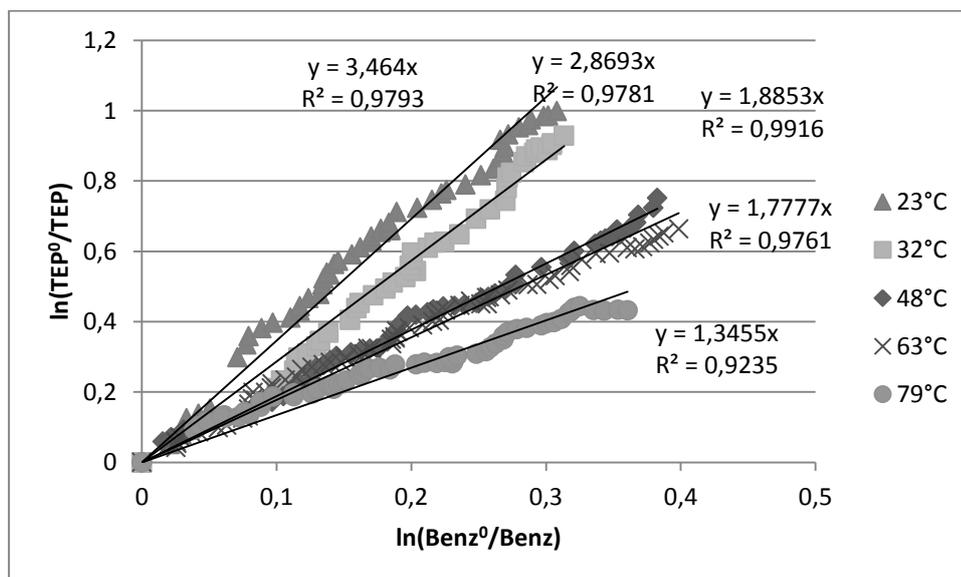


Figure 58: Tracé de l'équation (71) pour le TEP en fonction du Benzaldéhyde à différentes températures.

Tableau 26: Résultats expérimentaux pour le rapport R des constantes cinétiques et valeurs des constantes cinétiques correspondantes

	Température (°C)	R	k_{OH} ($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
DEEP	32	$3,0 \pm 0,3$	$3,6 \pm 1,1$
	46	$2,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,8$
	57	$2,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,6$
	62	$1,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,5$
	79	$1,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,4$
TEP	23	$3,4 \pm 0,1$	$4,1 \pm 1,2$
	32	$2,9 \pm 0,3$	$3,4 \pm 1,0$
	48	$1,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,6$
	63	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,5$
	79	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,4$

Les constantes de vitesse des deux composés étudiés présentent une dépendance relativement importante avec la température. La Figure 59 présente les diagrammes d'Arrhenius pour le DEEP et le TEP avec une bonne corrélation qui dépasse 0,95. Une analyse par minimisation de moindre carrée des différentes valeurs moyennes des constantes de vitesses obtenues à différentes températures conduit à l'établissement de l'expression d'Arrhenius et à la détermination de l'énergie d'activation des réactions étudiées. Dans le domaine de température exploré, les relations Arrhenius obtenues sont:

$$k_{OH} = (7,84 \pm 0,65) 10^{-14} \exp(1866 \pm 824/T) \text{ pour le DEEP}$$

$$k_{OH} = (6,54 \pm 0,42) 10^{-14} \exp(1897 \pm 626/T) \text{ pour le TEP}$$

avec k en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$

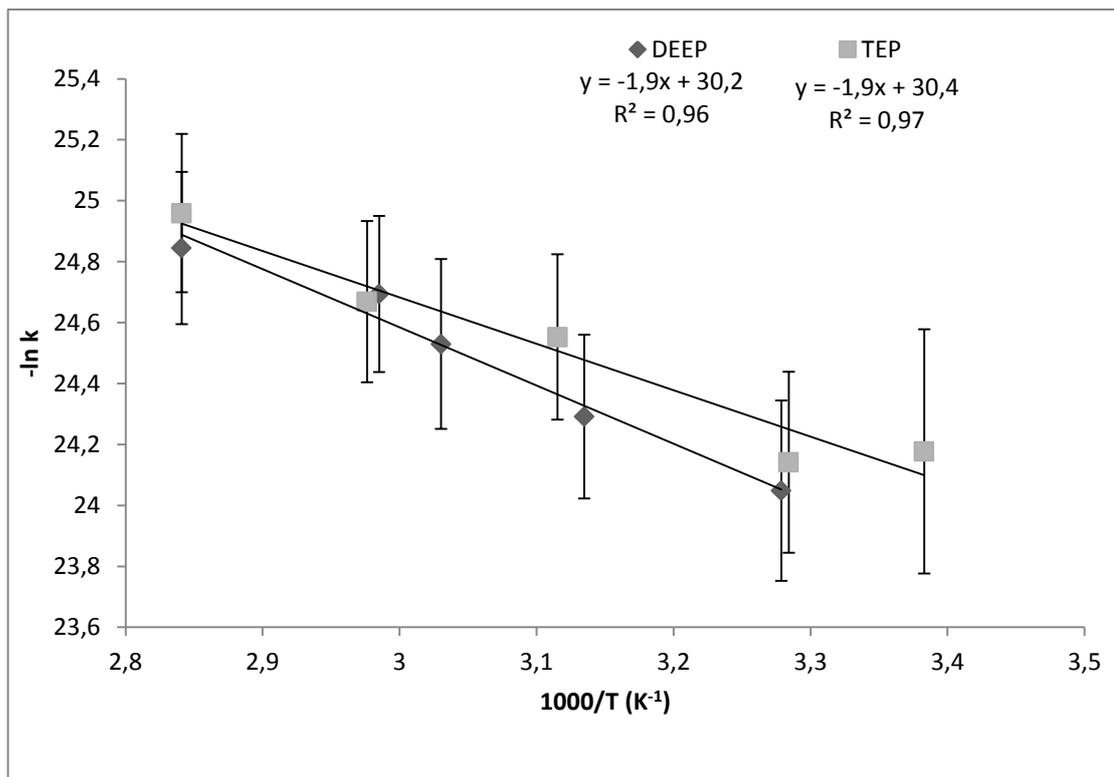


Figure 59: Tracé de la relation d'Arrhenius pour la réaction du DEEP et du TEP avec les radicaux hydroxyles.

5. Discussion

5.1. Évaluation des sources d'erreur

Les différentes constantes cinétiques k_{OH} obtenues dans ce travail ont été déterminées avec des incertitudes qui varient entre 24 et 29 %. Cette incertitude sur la valeur de la constante de vitesse a été obtenue par la méthode de la propagation d'erreur. Deux principales sources d'erreur peuvent intervenir :

- (i) l'erreur sur la pente de la droite $\ln\left(\frac{[P]_{t_0}}{[P]_t}\right) = f\left(\ln\left(\frac{[Ref]_{t_0}}{[Ref]_t}\right)\right)$ est purement expérimentale. Plus exactement, elle dépend de la précision concernant l'intégration des bandes d'absorption sélectionnées pour le suivi cinétique. L'apparition des pics parasites qui peuvent interférer avec les bandes sélectionnées peut aussi impacter ces mesures. Cette erreur est minimisée par la

répétition des expériences d'une part et par le bon choix des bandes spectrales à intégrer d'autre part. On obtient alors une pente avec une précision qui varie de 5 à 10%.

- (ii) La deuxième source d'erreur, qui est la plus importante dans notre cas, est l'erreur sur la constante cinétique de la référence donnée par la littérature. Cette erreur, qui est dépendante de la température, varie entre 25 et 30% dans les conditions expérimentales utilisées.

5.2. Effet de la température

Les constantes de vitesse obtenues à différentes températures montrent que la réactivité des composés organo-phosphorés (DEEP et TEP) vis-à-vis des radicaux OH est très sensible à la variation de la température. Les coefficients de température obtenus pour les deux composés sont positifs et très proches. La réactivité baisse de 55% avec une augmentation de la température de 50°C.

Cette dépendance entre la température et la constante cinétique implique que la réaction peut se dérouler sans barrière d'énergie potentielle. Le mécanisme de ces réactions se déroule en deux étapes, la première correspondant à la formation d'un complexe intermédiaire (sans barrière d'énergie) dû au rapprochement entre le radical OH et le réactif organophosphoré et la deuxième correspondant à la décomposition par élimination d'une molécule d'eau (Aschman et al., 2006).

6. Comparaison avec les données de la littérature

Les Figure 60 et 61 représentent les valeurs des constantes cinétiques déterminées dans cette étude comparées à celles obtenues par Aschmann et al. (2008). Pour le DEEP, l'écart entre nos valeurs et celles d'Aschmann et al. (2008) varie de 29 à 46%. Dans le cas du TEP l'écart est du même ordre, il varie de 31 à 42%. Ces écarts restent inclus dans le domaine d'erreur pour l'ensemble des déterminations. Concernant les paramètres d'Arrhenius, le coefficient de température déterminé dans ce travail est du même ordre de grandeur que celui déterminé par les références d'Aschmann et al. (2006,

2008) (Tableau 27). L'écart entre les différentes déterminations ne dépasse pas 30% pour les deux composés.

Tableau 27: Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux OH et des molécules organophosphorés exprimées par la relation d'Arrhenius $k_{OH} = A \exp(B/T)$ et valeurs calculées à température ambiante

	Référence utilisée	A ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	B (K)	k_{OH-298} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Référence bibliographique
DEEP	benzaldéhyde	$7,84 \cdot 10^{-14}$	1866	$4,11 \cdot 10^{-11}$	Ce travail
TEP	benzaldéhyde	$6,54 \cdot 10^{-14}$	1897	$3,80 \cdot 10^{-11}$	Ce travail
DEEP	α -Pinene	$6,46 \cdot 10^{-13}$	1339	$5,78 \cdot 10^{-11}$	Aschmann et al., (2006)
TEP	α -Pinene	$4,29 \cdot 10^{-13}$	1428	$5,17 \cdot 10^{-11}$	Aschmann et al., (2006)
DEEP	α -Pinene	$4,08 \cdot 10^{-13}$	1485	$5,95 \cdot 10^{-11}$	Aschmann et al., (2008)
TEP	α -Pinene	$4,07 \cdot 10^{-13}$	1448	$5,25 \cdot 10^{-11}$	Aschmann et al., (2008)

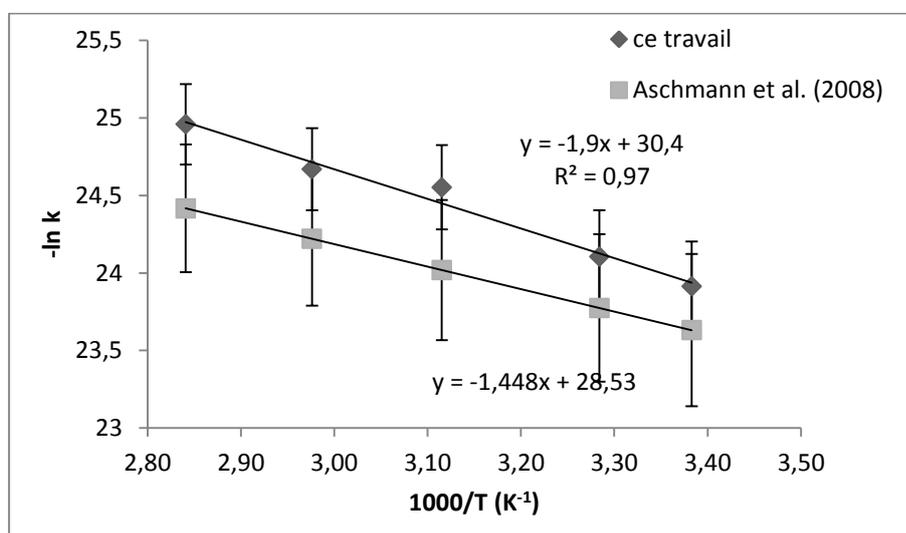


Figure 60: Constantes cinétiques de la réaction des radicaux OH avec le TEP déterminées dans cette étude et celles calculées d'après Aschmann et al. (2008)

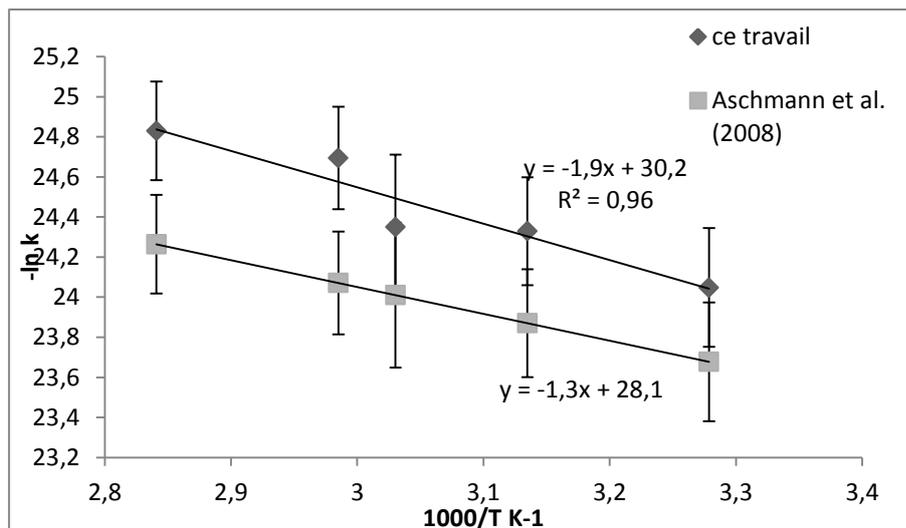


Figure 61: Constantes cinétiques de la réaction des radicaux OH avec le DEEP déterminées dans cette étude et celles calculées d'après Aschmann et al. (2008)

VI. Oxydation par les radicaux Cl

1. Conditions expérimentales

Ce travail a été motivé par le fait que les études cinétiques de la dégradation des organophosphorés par le chlore atomique, en phase gazeuse, sont inexistantes. Les expériences sont réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique rigide décrite dans le paragraphe II.2. La production des radicaux chlore est réalisée par la photolyse du chlore moléculaire autour de 365 nm à l'aide de lampes à lumière noire. Le Tableau 28 résume les conditions expérimentales utilisées dans nos études.

Nous avons utilisé différentes références. Leur choix se justifie par le fait que leur spectre IR est suffisamment différent de celui du composé à analyser et que leur cinétique de réaction avec le chlore atomique est connue dans la littérature. Les constantes de vitesse des réactions de Cl avec les composés de référence utilisés dans cette étude sont:

$$k_{(\text{éthanol})} = (1,09 \pm 0,12) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Taatjes et al., 1999})$$

$$k_{(\text{heptane})} = (3,50 \pm 0,13) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Anderson et al., 2007})$$

$$k_{(\text{dioxane})} = (2,01 \pm 0,30) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Platz et al., 1997})$$

Tableau 28 : Conditions expérimentales des réactions du DEEP et du TEP avec les radicaux chlore avec les différentes références utilisées

	Référence	Température (°C)	Pression (Torr)	Concentration des réactifs (ppm)	[Cl ₂] (ppm)	Bande IR intégrée (cm ⁻¹)
DEEP	éthanol	25 ± 2	760 ± 5	10-30	10-50	847-913
	n-heptane					1430-1502
	dioxane					2657-2722
TEP	éthanol	25 ± 2	760 ± 5	10-30	10-50	847-913
	n-heptane					1430-1486
	dioxane					1342-1380

2. Résultats et discussions

Les Figure 62 et 63 présentent les représentations de la consommation du composé organophosphoré en fonction de la consommation de la référence. Ces différents graphiques présentent une bonne linéarité dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,92.

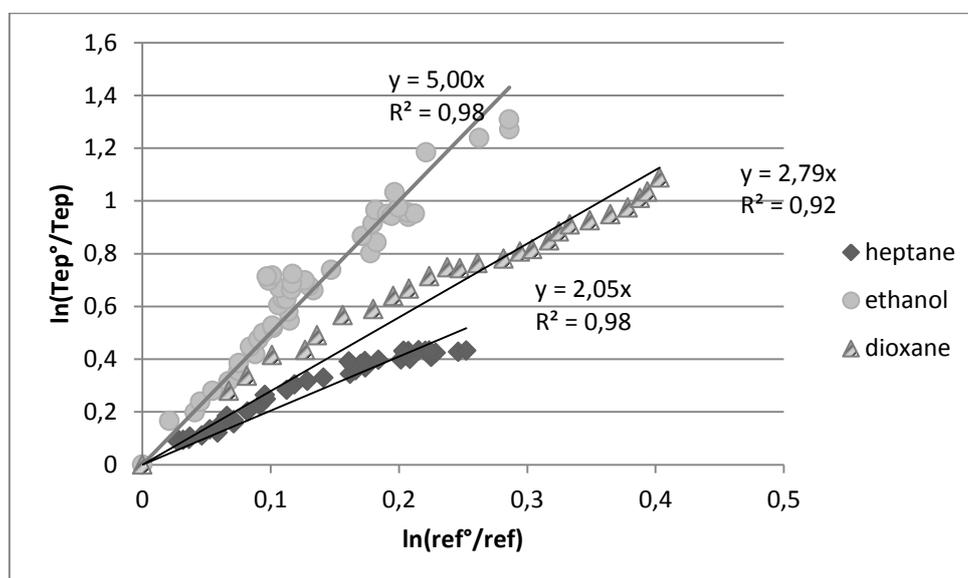


Figure 62: Évolution de la cinétique de la réaction du TEP avec les radicaux Cl

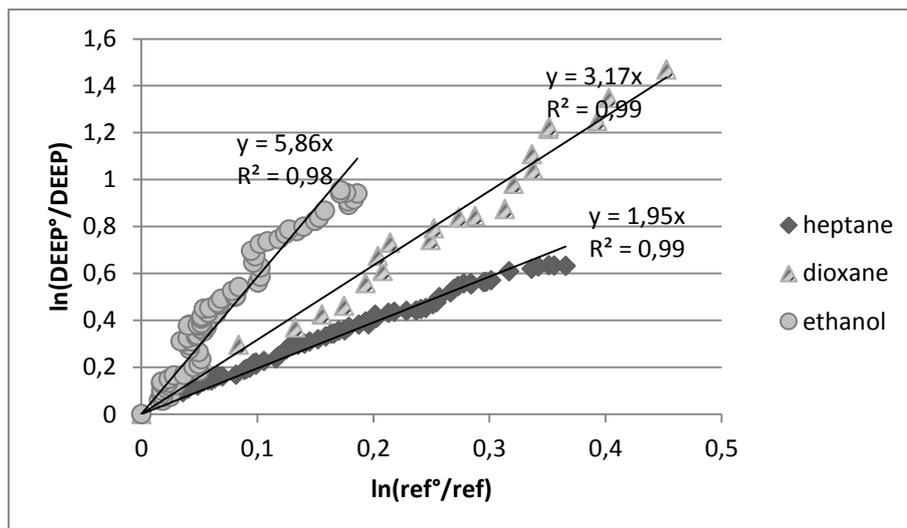


Figure 63 : Évolution de la cinétique de la réaction du DEEP avec les radicaux Cl

Les valeurs de constantes de vitesse déduites de la pente de ces droites sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Synthèse des constantes cinétiques de la réaction des radicaux Cl avec le DEEP et le TEP

		k_{Cl} $10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{Cl\text{-moyenne}}$ $10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
DEEP	éthanol	$6,4 \pm 0,7$	$6,5 \pm 0,7$
	heptane	$6,8 \pm 0,3$	
	dioxane	$6,4 \pm 1,0$	
TEP	éthanol	$5,5 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,8$
	heptane	$7,2 \pm 0,6$	
	dioxane	$5,6 \pm 0,9$	

L'incertitude globale sur la valeur de la constante de vitesse a été déterminée par la méthode de propagation d'erreur. Ces déterminations sont obtenues avec une erreur de l'ordre de 10 %. Comme dans le cas de la réaction avec les radicaux OH, l'origine de ces incertitudes est l'erreur sur la constante cinétique du composé référence $k_{réf}$. Cette erreur varie entre 4 % et 15 % selon le composé référence utilisé. L'autre source d'erreur est liée à la détermination de la pente $k_{Cl}/k_{réf}$ qui dépend principalement des erreurs liées

aux aires des bandes spectrales intégrées. Dans notre cas, l'erreur sur ce paramètre ne dépasse pas 10%.

Ce travail représente la première étude cinétique de ces deux composés avec l'atome Cl. D'après la structure du TEP et du DEEP, la réactivité des radicaux Cl avec ces composés se fait principalement par arrachement d'un atome d'hydrogène comme c'est le cas avec les radicaux OH. Nous constatons que le chlore atomique est plus réactif, d'un facteur 10 environ que les radicaux OH vis-à-vis de ces composés. La forte affinité électronique du Cl facilite l'arrachement d'un atome d'hydrogène des différents sites d'attaque. Les constantes de vitesse obtenues pour le TEP et le DEEP sont très proches (15% d'écart) tout comme dans le cas de la réaction avec les radicaux OH où la différence ne dépasse pas 10% à température ambiante. On ne peut donc pas établir une tendance de réactivité comparée entre ces deux composés.

3. Implications atmosphériques

Les constantes cinétiques déterminées pour les réactions entre le DEEP, le TEP et les radicaux OH et Cl, nous permettent de calculer la durée de vie de ces composés vis-à-vis de ces processus. La concentration des radicaux OH est estimée à 10^6 molécules.cm⁻³ (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1999) et la concentration des radicaux Cl varie selon la localisation géographique entre 10^3 et 10^5 molécules.cm⁻³ (Singh et al., 1996). La durée de vie du DEEP et du TEP vis-à-vis de la réaction avec les radicaux hydroxyles est respectivement de 6,7 et 7,3 heures. Leur durée de vie relativement à la réaction avec les radicaux chlore varient entre 4 heures et 1,8 jours pour le DEEP et entre 5 heures et 2 jours pour le TEP.

Il apparait donc que la durée de vie de ces composés relativement à leur réaction avec les radicaux OH est de même ordre de grandeur que celle relative à leur réactivité avec le Cl. On obtient une durée de vie globalement inférieure à deux jours, cela montre que ces composés subissent rapidement une transformation photochimique non loin de leur source d'émission.

VII. Conclusion

La détermination du spectre d'adsorption dans le domaine de l'UV du CLP, permet de montrer que ce composé absorbe fortement dans le domaine spectral (200-350 nm). Cette absorption est due au noyau aromatique de la pyridine. Par ailleurs, les études de photolyse de CLP montrent que ce processus est moins important que sa réaction avec les radicaux OH en phase gazeuse (Hebert et al., 2000a, 2000b).

Les deux molécules organophosphorées choisies pour comprendre le devenir de ces composés dans l'atmosphère ont montré une réactivité importante avec les radicaux OH. Les constantes cinétiques calculées à différentes températures sont proches de celles déterminées par Aschmann et al. (2008).

La réactivité de ces composés avec les radicaux chlore est étudiée pour la première fois. Nous avons montré que la réaction avec les radicaux Cl est plus rapide que celle avec les radicaux OH et que la réaction avec les radicaux Cl représente la voie principale d'élimination dans des régions où la concentration en chlore atomique est de l'ordre de 10^5 molécule.cm⁻³.

Conclusion générale et perspectives

Le chlorpyrifos (CLP) est un insecticide très utilisé dans le monde et en particulier en région Champagne Ardenne. Un certain nombre d'études ont montré sa présence dans l'atmosphère en phase gazeuse comme en phase particulaire. Cependant peu d'informations existent sur son devenir dans l'atmosphère. Cette thèse propose donc l'étude du devenir atmosphérique du chlorpyrifos présent dans des aérosols à base de silice. Pour ce faire, nous avons étudié sa réactivité et son mécanisme de dégradation hétérogène vis-à-vis de l'ozone et des radicaux OH. Deux supports ont été sélectionnés pour y étudier la réactivité hétérogène du CLP : des plaques de quartz et des grains de sable. Bien que leurs structures cristallographiques diffèrent, ces deux supports sont de même nature chimique. L'utilisation des plaques de quartz dans un premier temps, permet de mieux maîtriser le protocole de dépôt. Par contre, sur ces plaques, nous n'avons qu'une très faible marge de manœuvre pour faire varier le taux de contamination en raison de la technique analytique utilisée. L'étude de l'influence de la contamination est donc réalisée en contaminant des grains de sable par du CLP. Pour compléter le schéma réactionnel du CLP, nous nous sommes également intéressés au devenir d'un de ses produits de dégradation dans la phase hétérogène, le chlorpyrifos-oxon (CLPO), et à la réactivité de molécules organophosphorées légères probablement transférées en phase gazeuse, à savoir le O,O, diéthyléthylphosphonate (DEEP) et le triéthyl phosphate (TEP).

Les différentes études de réactivité proposées dans ce travail, nous permettent d'établir un certain nombre de conclusions. Ainsi, dans le deuxième chapitre, les travaux réalisés sur l'étude de la réactivité du CLP sur les plaques de quartz montrent que :

- L'ozonolyse hétérogène du CLP sur les plaques de quartz est 10 fois plus lente que la réaction en phase gazeuse du chlorpyriphos méthyle (structurellement proche du CLP) (Muniz et al., 2011) et que celle déterminée précédemment sur l'acide azélaïque (Meng et al., 2010). De même, la réactivité hétérogène avec les radicaux OH est dix fois plus faible que celle en phase gazeuse (Herbert et al., 2000). Le support solide joue un rôle inhibant pour le CLP vis-à-vis de la réaction avec les photooxydants que ce soit avec les radicaux OH ou avec l'ozone.
- Quel que soit l'oxydant, deux produits de réaction sont identifiés dans le résidu solide : le chlorpyriphos-oxon (CLPO) et le trichloropyridinol (TCP). Le mécanisme réactionnel relatif à chaque oxydant est établi. Pour la réaction avec l'ozone environ 50% du CLP se transforme en CLPO et 50% en TCP. Le bilan carbone de ce mécanisme n'est pas complet, la partie du carbone manquant est probablement transférée en phase gazeuse. Le mécanisme de dégradation établi prévoit effectivement la formation de petites molécules organophosphorées. De même, pour la réaction avec les radicaux OH, 50% du CLP se transforme en CLPO et 25% en TCP. Le bilan molaire n'est pas complet, probablement en raison de la forte incertitude sur la mesure du TCP. Par ailleurs, le mécanisme de dégradation prévoit, comme dans le cas de l'ozonolyse hétérogène, la formation de petites molécules organophosphorées.
- La réactivité du CLPO, produit de la dégradation du CLP, est étudiée. Le CLPO montre une réactivité 20 fois plus faible que celle du CLP relativement aux radicaux OH et 200 fois plus faible relativement à l'ozone.

A notre connaissance, il n'existe aucune étude sur l'influence du taux de contamination du support solide sur la cinétique. Au vu de la grande persistance du CLP relativement à l'ozonolyse hétérogène, et donc du risque de sa dispersion loin du point d'application, nous avons choisi d'examiner l'influence du taux de contamination de grains de sable sur la cinétique de l'ozonolyse et son mécanisme dans le deuxième

chapitre de cette thèse. Un nouveau dispositif expérimental, qui consiste à utiliser le ballon d'un évaporateur rotatif comme réacteur, est développé et une nouvelle procédure expérimentale est optimisée. L'étude est réalisée sur des particules de sable de chez SIBELCO de 210 μm de diamètre, représentatives de la partie minérale de l'aérosol atmosphérique. Les conclusions de cette étude sont que :

- La quantité de pesticide déposé à la surface influence fortement la cinétique de la réaction : la constante cinétique décroît exponentiellement avec l'augmentation de la quantité de pesticide déposée. En conséquence la durée de vie du CLP sur du sable relativement à l'ozone est fortement liée au taux de contamination initial : elle varie entre quelques jours à taux de contamination proche de zéro jusqu'à plusieurs mois à fort taux de contamination.
- La nature du support et le dopage n'ont pas d'influence sur le taux de formation du CLPO. La formation du CLPO à partir de l'ozonolyse du CLP sur les grains de sable est de 50%.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons travaillé en phase gazeuse. Dans un premier temps nous avons mesuré le spectre d'absorption du CLP dans l'UV. Cette détermination permet d'estimer la capacité de cette molécule à être dégradée par photolyse. D'après ces résultats, nous avons calculé une constante de photolyse théorique pour un rendement quantique de 1. Toutefois, pour connaître la capacité « réelle » du CLP à être photolysé, nous avons étudié sa réactivité dans un réacteur photochimique sous irradiation des lampes qui émettent dans l'UV en utilisant un actinomètre, le chlorpyrifos méthyle (CLPM), dont la constante de photolyse sous lumière naturelle est connue. La constante de photolyse du CLP, ainsi déterminée, est de $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ avec un rendement quantique effectif de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$. Cette constante de photolyse implique une durée de vie du CLP de 16 heures.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la réactivité homogène de petites molécules organophosphorées susceptibles d'être produites lors de l'oxydation hétérogène du CLP. Nous avons étudié le devenir de ces molécules en phase gazeuse vis-à-vis des radicaux OH en fonction de la température et des radicaux chlore à température

ambiante. A température ambiante, ces molécules ont un temps de vie de l'ordre de quelques heures vis-à-vis de ces oxydants et peuvent ainsi se transformer localement par voie photochimique.

Les différents paramètres cinétiques concernant le CLP et certaines de ses molécules de dégradation permettent donc de mieux comprendre le devenir du CLP dans l'atmosphère, sa persistance et son éventuelle dispersion. En effet, ce travail a donné un certain nombre de réponses sur le devenir du chlorpyrifos dans l'atmosphère relativement à deux photooxydants sur un même type de support siliceux, quartz ou grain de sable. Toutefois, l'étude de l'état de surface des dépôts et de la dispersion des composés sur la surface nous semblerait importante pour aider à mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent à l'échelle de la surface.

Des études sur d'autres types de particules comme des argiles, calcaire, noir de carbone complèteraient la compréhension sur le rôle du support. A plus long terme l'étude de matrices plus complexes avec plusieurs composés organiques déposés, ou l'utilisation de mélanges de particules deviendraient nécessaires.

Nos expériences ont été réalisées à très faible humidité. Afin de mieux appréhender le devenir du pesticide dans des conditions proches de celles de l'atmosphère, il nous semblerait nécessaire d'étudier l'influence de l'humidité sur la cinétique des réactions hétérogènes. L'eau est en effet susceptible de modifier les propriétés de surface et d'induire un effet de compétition avec l'oxydant.

Nos études ont été réalisées à température ambiante. La température constituant également un paramètre variant dans un large domaine dans l'atmosphère, il nous semblerait important d'étudier son influence sur ces réactions hétérogènes.

Enfin, les molécules gazeuses étudiées n'ont pas été détectées expérimentalement lors de la dégradation hétérogène du CLP, faute d'instrumentation adéquate. Leur présence dans la phase gazeuse est supposée par l'écriture de mécanisme de dégradation basé sur les deux produits détectés dans le résidu solide. Il serait judicieux de compléter le mécanisme expérimental en effectuant des prélèvements de la phase gazeuse avec des méthodes adaptées.

La cinétique hétérogène reste un domaine de la chimie de l'atmosphère à explorer. Beaucoup de modèles ont été récemment développés pour tenter d'expliquer la complexité des processus hétérogènes et le nombre de paramètres qui peuvent influencer la cinétique de la réaction. Les modèles n'offrent toute fois qu'une explication parcellaire des phénomènes qui se déroulent à la surface.

Pour pouvoir appréhender la cinétique hétérogène beaucoup de travail reste à faire au niveau du développement des montages expérimentaux et de la maîtrise des paramètres expérimentaux.

Références Bibliographiques

Addison, R.F., Zinck, M.E., and Smith, T.G. (1986). PCBs have declined more than the DDT group residues in Arctic ringed seals (*Phoca hispida*) between 1972 and 1981. *Environ. Sci. Technol.* *20*, 253–256.

Ammann, M., Pöschl, U., and Rudich, Y. (2003). Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *5*, 351–356.

Ammann, M., Cox, R.A., Crowley, J.N., Jenkin, M.E., Mellouki, A., Rossi, M.J., Troe, J., and Wallington, T.J. (2013). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VI – heterogeneous reactions with liquid substrates. *Atmos Chem Phys* *13*, 8045–8228.

Anderson, R.S., Huang, L., Iannone, R., and Rudolph, J. (2007). Measurements of the ¹²C/¹³C kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms. *J. Phys. Chem. A* *111*, 495–504.

ANSES (2010). Recommandations et perspectives pour une surveillance nationale de la contamination de l'air par les pesticides.

Champagne Ardenne, A. (2008). Evaluation des produits phytosanitaires en air ambiant sur la ville d'eparnay. *33*.

Aschmann, S.M., and Atkinson, R. (2006). Kinetic and product study of the gas-phase reactions of OH radicals, NO₃ radicals, and O₃ with (C₂H₅O)₂P(S)CH₃ and (C₂H₅O)₃PS. *J. Phys. Chem. A* *110*, 13029–13035.

Aschmann, S.M., Tuazon, E.C., and Atkinson, R. (2005). Atmospheric chemistry of diethyl methylphosphonate, diethyl ethylphosphonate, and triethyl phosphate. *J. Phys. Chem. A* *109*, 2282–2291.

Aschmann, S.M., Long, W.D., and Atkinson, R. (2006). Temperature-dependent rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with 1,3,5-trimethylbenzene, triethyl phosphate, and a series of alkylphosphonates. *J. Phys. Chem. A* *110*, 7393–7400.

Aschmann, S.M., Long, W.D., and Atkinson, R. (2008). Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Dimethyl Phosphonate over the Temperature Range of 278- 351 K and for a Series of Other Organophosphorus Compounds at 280 K. *J. Phys. Chem. A* *112*, 4793–4799.

Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., McElroy, P.A., and Winer, A.M. (1989). Product formation from the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with O, O, O-trimethyl phosphorothioate [(CH₃O)₃PS] and O, O, S-trimethyl phosphorodithioate [(CH₃O)₂P(S)SCH₃]. *Environ. Sci. Technol.* *23*, 243–244.

Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.-U., Seiber, J.N., and Voogt, P.D. (1999). Transformations of Pesticides in the Atmosphere: A State of the Art. In *Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment*, H.F.G.V. Dijk, W.A.J.V. Pul, and P.D. Voogt, eds. (Springer Netherlands), pp. 219–243.

Atmo Champagne Ardenne (2003). Mesure des produits phytosanitaires dans l'air en Champagne-Ardenne.

Atmo-poitou-charentes (2002). Caractérisation de la pollution en particules autour de la zone industrielle des Soeurs.

Aubertot, J.N., Barbier, J.M., Carpentier, A., Gril, J.J., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Savini, I., and Voltz, M. (2005). Pesticides, agriculture et environnement. Réduire L'utilisation Pestic. En Limiter Impacts Environnementaux Rapp. D'expertise Sci. Collect. INRA Cemagref Fr.

Bailey, R., and Belzer, W. (2007). Large volume cold on-column injection for gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry analysis of selected pesticides in air samples. *J. Agric. Food Chem.* *55*, 1150–1155.

Barcelo, D., Durand, G., and De Bertrand, N. (1993). Photodegradation of the organophosphorus pesticides chlorpyrifos, fenamiphos and vamidothion in water. *Toxicol. Environ. Chem.* *38*, 183–199.

Baskaran, S., Kookana, R.S., and Naidu, R. (1999). Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at termiticidal application rates. *Water* *1228*.

Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., and Gabrielle, B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: Overview. *Agronomie* *22*, 21–33.

Borrás, E., Sánchez, P., Muñoz, A., and Tortajada-Genaro, L.A. (2011). Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere. *Anal. Chim. Acta* *699*, 57–65.

Bowman, B., and Sans, W. (1983). Determination of Octanol-Water Partitioning Coefficients (K_{ow}) of 61 Organo-Phosphorus and Carbamate Insecticides and Their Relationship to Respective Water Solubility (S) Values. *J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 667–683.

Brion, J., Chakir, A., Charbonnier, J., Daumont, D., Parisse, C., and Malicet, J. (1998). Absorption spectra measurements for the ozone molecule in the 350–830 nm region. *J. Atmospheric Chem.* *30*, 291–299.

Brubaker, W.W., and Hites, R.A. (1998). OH reaction kinetics of gas-phase α - and γ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.* *32*, 766–769.

Brust, H.F. (1966). A summary of chemical and physical properties of Dursban. *Earth* *22*, 21–22.

Carlile Pesticide Selectivity, Health and the Environment (Cambridge University Press).

Carson, R. (1962). *Silent Spring*: Boston: Houghton Mifflin: Cambridge.

Chakrabarti, A., and Gennrich, S.M. (1987). Vapor pressure of chlorpyrifos. DowElanco, Indianapolis. Unpubl. Rep.

Chepil, W.S., and Woodruff, N.P. (1963). PHYSICS OF WIND EROSION AND ITS CONTROL. *Adv. Agron.* *15*, 211.

Clendening, L.D., Jury, W.A., and Ernst, F.F. (1990). A field mass balance study of pesticide volatilization, leaching and persistence. *Long Range Transp. Pestic.* 47–60.

- Coscollà, C., Colin, P., Yahyaoui, A., Petrique, O., Yusà, V., Mellouki, A., and Pastor, A. (2010). Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmos. Environ.* *44*, 3915–3925.
- Coscollà, C., Castillo, M., Pastor, A., and Yusà, V. (2011). Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* *693*, 72–81.
- Crowley, J.N., Ammann, M., Cox, R.A., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Mellouki, A., Rossi, M.J., Troe, J., and Wallington, T.J. (2010). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmos Chem Phys* *10*, 9059–9223.
- Davidovits, P., Kolb, C.E., Williams, L.R., Jayne, J.T., and Worsnop, D.R. (2006). Mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces. *Chem. Rev.* *106*, 1323–1354.
- De, A., Bose, R., Kumar, A., and Mozumdar, S. (2014). Worldwide Pesticide Use. In *Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles*, (Springer India), pp. 5–6.
- Demerjian, K.L., Schere, K.L., and Peterson, J.T. (1980). Theoretical Estimates of Actinic(Spherically Integrated) Flux and Photolytic Rate Constants of Atmospheric Species in the Lower Troposphere. JOHN WILEY SONS 605 THIRD AVE N. Y. NY 10016 *10*, 369–459.
- Dickerson, R.R., Huffman, G.J., Luke, W.T., Nunnermacker, L.J., Pickering, K.E., Leslie, A.C.D., Lindsey, C.G., Slinn, W.G.N., Kelly, T.J., and Daum, P.H. (1987). Thunderstorms: An important mechanism in the transport of air pollutants. *Science* *235*, 460–464.
- Dilling, W.L., Lickly, L.C., Lickly, T.D., Murphy, P.G., and McKellar, R.L. (1984). Organic photochemistry. 19. Quantum yields for O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate (chlorpyrifos) and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in dilute aqueous solutions and their environmental phototransformation rates. *Environ. Sci. Technol.* *18*, 540–543.
- Downey, J.R. (1987). Henry's law constant for chlorpyrifos in water. DowElanco, Indianapolis. Unpubl. Rep.
- Drummond JN (1986). Solubility of chlorpyrifos in various solvents.
- El Mouden, O.I. (2010). Quantification des résidus de pesticide sur la tomate et le poivron et l'étude de la dégradation de difenoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide/gaz.
- El-Rachidi, M. (2012). ETUDE CINETIQUE ET MECANISTIQUE DES REACTIONS HETEROGENES DU FOLPET ET DU DIMETHOMORPHE AVEC L'OZONE ET LES RADICAUX OH. PHOTOOXYDATION HOMOGENE DES COMPOSES MORPHOLINIQUES AVEC LES RADICAUX OH. (Reims-France).
- Eurostat (2007). The use of plant protection in the European Union.
- FANG, H., YU, Y., CHU, X., WANG, X., YANG, X., and YU, J. (2009). Degradation of chlorpyrifos in laboratory soil and its impact on soil microbial functional diversity. *J. Environ. Sci.* *21*, 380–386.
- Feigenbrugel, V., Loew, C., Calvé, S.L., and Mirabel, P. (2005). Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* *174*, 76–81.

- Feigenbrugel, V., Person, A.L., Calvé, S.L., Mellouki, A., Munoz, A., and Wirtz, K. (2006). Atmospheric fate of dichlorvos: photolysis and OH-initiated oxidation studies. *Environ. Sci. Technol.* *40*, 850–857.
- Felsot, A., and Dahm, P. (1979). Sorption of Organophosphorus and Carbamate Insecticides by Soil. *J Agric Food Chem* 557–563.
- Fendinger, N.J., and Glotfelty, D.E. (1990). Henry's law constants for selected pesticides, PAHs and PCBs. *Environ. Toxicol. Chem.* *9*, 731–735.
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts Jr, J.N. (1999). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications* (Access Online via Elsevier).
- Galera, M.M., Vidal, J.L.M., Frenich, A.G., and Parrilla, P. (1994). Multicomponent determination of atrazine, diuron and chlorpyrifos in groundwaters and soils by spectrophotometry using multivariate calibration. *The Analyst* *119*, 1189.
- Gan, J., Yang, B., Zhang, Y., Shu, X., Liu, C., and Shu, J. (2010). Products and kinetics of the heterogeneous reaction of suspended vinclozolin particles with ozone. *J. Phys. Chem. A* *114*, 12231–12236.
- Gao, S., Zhang, Y., Meng, J., and Shu, J. (2009). Online investigations on ozonation products of pyrene and benz[a]anthracene particles with a vacuum ultraviolet photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer. *Atmos. Environ.* *43*, 3319–3325.
- Glotfelty, D.E., Majewski, M.S., and Seiber, J.N. (1990). Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogs in a foggy atmosphere. *Env. Sci Technol* *24*, 353–357.
- Grgić, I., Nieto-Gligorovski, L.I., Net, S., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., and Wortham, H. (2009). Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *12*, 698–707.
- Griggs, M. (1968). Absorption Coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions. *J. Chem. Phys.* *49*, 857–859.
- Grosjean, E., de Andrade, J.B., and Grosjean, D. (1996). Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with simple alkenes. *Environ. Sci. Technol.* *30*, 975–983.
- Hart, E., Coscollà, C., Pastor, A., and Yusà, V. (2012). GC–MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmos. Environ.* *62*, 118–129.
- Hebert, V.R., Hoonhout, C., and Miller, G.C. (2000a). Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 1916–1921.
- Hebert, V.R., Hoonhout, C., and Miller, G.C. (2000b). Reactivity of certain organophosphorus insecticides toward hydroxyl radicals at elevated air temperatures. *J. Agric. Food Chem.* *48*, 1922–1928.
- Hewitt, C.N., and Jackson, A.V. (2009). *Atmospheric Science for Environmental Scientists* (John Wiley & Sons).
- Hummel, R., and Crummet, W. (1964). Solubility of ethyl O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl)phosphorothioate in various solvents. Rep. DowElanco.

J.B. Unsworth, WAUCHOPE, R.D., KLEIN, A.W., and Zeeh, B. (1999). SIGNIFICANCE OF THE LONG RANGE TRANSPORT OF PESTICIDES IN THE ATMOSPHERE. *Pure Appl Chem* 1359–1383.

Jayne, J.T., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., and Kolb, C.E. (1990). Uptake of sulfur dioxide (g) by aqueous surfaces as a function of pH: the effect of chemical reaction at the interface. *J. Phys. Chem.* 94, 6041–6048.

Kwamena, N.-O.A., Thornton, J.A., and Abbatt, J.P. (2004). Kinetics of surface-bound benzo [a] pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *J. Phys. Chem. A* 108, 11626–11634.

Kwok, E.S., Atkinson, R., and Arey, J. (1992). Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1798–1807.

Liu, B., McConnell, L.L., and Torrents, A. (2001). Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere* 44, 1315–1323.

Majewski, M.S., and Capel, P.D. (1996). *Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors* (CRC Press).

Matthews, G., Bateman, R., and Miller, P. (2014). *Pesticide Application Methods* (John Wiley & Sons).

Mayer, H.G., Harris, I., and Spencer, N.W. (1978). Some properties of upper atmosphere dynamics. *Rev. Geophys.* 16, 539–565.

McDonald, G., Karris, G.C., and Chakrabarti, A. (1985). The melting behaviour, heat of melting, specific heat capacity, thermal conductivity, and vapor pressure of a recrystallized Dursban insecticide, unpublished report. DowElanco Indianap. IN.

Mégie, G., and Peuch, V.-H. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère* (Belin).

Meng, J., Yang, B., Zhang, Y., Dong, X., and Shu, J. (2010). Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chlorpyrifos particles. *Chemosphere* 79, 394–400.

Mileson, B.E., Chambers, J.E., Chen, W.L., Dettbarn, W., Ehrich, M., Eldefrawi, A.T., Gaylor, D.W., Hamernik, K., Hodgson, E., Karczmar, A.G., et al. (1998). Common Mechanism of Toxicity: A Case Study of Organophosphorus Pesticides. *Toxicol. Sci.* 41, 8–20.

Millet, M., Wortham, H., Sanusi, A., and Mirabel, P. (1997). Atmospheric contamination by pesticides: Determination in the liquid, gaseous and particulate phases. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 4, 172–180.

Moeng, C.-H., and Wyngaard, J.C. (1989). Evaluation of turbulent transport and dissipation closures in second-order modeling. *J. Atmospheric Sci.* 46, 2311–2330.

Muir, D.C., Norstrom, R.J., and Simon, M. (1988). Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: accumulation of specific polychlorinated biphenyls and chlordane-related compounds. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1071–1079.

Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Mellouki, A., Borrás, E., Ródenas, M., Clemente, E., and Vázquez, M. (2011a). Studies on the atmospheric degradation of chlorpyrifos-methyl. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1880–1886.

- Muñoz, A., Person, A.L., Calvé, S.L., Mellouki, A., Borrás, E., Daële, V., and Vera, T. (2011b). Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber. *Chemosphere* *85*, 724–730.
- Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Ródenas, M., Borrás, E., Vázquez, M., Raro, M., and Mellouki, A. (2012). Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas-phase. *Atmos. Environ.* *49*, 33–40.
- Nations Unies (2012). *World Population Prospects: The 2012 Revision*.
- Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Temime-Rousell, B., Barbati, S., Lazarou, Y.G., and Wortham, H. (2009). Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. *Atmos. Environ.* *43*, 1683–1692.
- Nieto-Gligorovski, L.I., Net, S., Gligorovski, S., Wortham, H., Grothe, H., and Zetzsch, C. (2010). Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight. *Atmos. Environ.* *44*, 5451–5459.
- ORP (2014). *Observatoires des Résidus des pesticides*.
- Palm, W.-U., Elend, M., Krueger, H.-U., and Zetzsch, C. (1997). OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.* *31*, 3389–3396.
- Palm, W.-U., Millet, M., and Zetzsch, C. (1998). OH radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: First results of experiments with filter samples. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* *41*, 36–43.
- Pankow, J.F. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* *28*, 185–188.
- Paulson, S.E., and Orlando, J.J. (1996). The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer. *Geophys. Res. Lett.* *23*, 3727–3730.
- Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A., Borrás, E., Martin-Reviejo, M., and Wirtz, K. (2007). Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals. *Chemosphere* *67*, 376–383.
- Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. (2009). Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* *43*, 5597–5603.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., and Wortham, H. (2011). The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmos. Environ.* *45*, 7127–7134.
- Pflieger, M., Grgić, I., and Kitanovski, Z. (2012). Ozonation of isoproturon adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* *61*, 40–47.
- Pflieger, M., Monod, A., and Wortham, H. (2013). Heterogeneous Oxidation of Terbuthylazine by “Dark” OH Radicals under Simulated Atmospheric Conditions in a Flow Tube. *Environ. Sci. Technol.* *47*, 6239–6246.

- Platz, J., Sehested, J., Møgelberg, T., Nielsen, O.J., and Wallington, T.J. (1997). Atmospheric chemistry of 1, 4-dioxane Laboratory studies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* *93*, 2855–2863.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* *44*, 7520–7540.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., and Niessner, R. (2001). Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo [a] pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo [a] pyrene degradation, and atmospheric implications. *J. Phys. Chem. A* *105*, 4029–4041.
- Pöschl, U., Rudich, Y., and Ammann, M. (2007). Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions—Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmospheric Chem. Phys.* *7*, 5989–6023.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., and Laj, P. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* *38*, 2579–2595.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., and Hansson, H.-C. (2010). A European aerosol phenomenology—3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* *44*, 1308–1320.
- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., and Salghi, R. (2011). The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* *45*, 5997–6003.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., and Roth, E. (2014a). Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: A kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* *82*, 164–171.
- Al Rashidi, M., El Masri, A., Roth, E., and Chakir, A. (2014b). UV spectra and OH-oxidation kinetics of gaseous phase morpholinic compounds. *Atmos. Environ.* *88*, 261–268.
- Al Rashidi, M.J., Chakir, A., and Roth, E. (2013). Heterogeneous Ozonolysis of Folpet and Dimethomorph: A Kinetic and Mechanistic Study. *J. Phys. Chem. A* *117*, 2908–2915.
- Rigterink, R.H., and Kenaga, E.E. (1966). Synthesis and Insecticidal Activity of Some O, O-Dialkyl 0-3, 5, 6-Trihalo-2-pyridyl Phosphates and Phosphorothioates. *J. Agric. Food Chem.* *14*, 304–306.
- Roth, E., Kehrli, D., Bonnot, K., and Trouvé, G. (2008). Size distributions of fine and ultrafine particles in the city of Strasbourg: Correlation between number of particles and concentrations of NO_x and SO₂ gases and some soluble ions concentration determination. *J. Environ. Manage.* *86*, 282–290.
- Sander, S.P., Golden, D.M., Kurylo, M.J., Moortgat, G.K., Wine, P.H., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., and Huie, R.E. (2006). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., and Wortham, H. (1999). Gas–particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ.* *33*, 4941–4951.

Scheyer, A., Briand, O., Morville, S., Mirabel, P., and Millet, M. (2007). Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr. *Anal. Bioanal. Chem.* *387*, 359–368.

Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., and Millet, M. (2008). Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France). *Atmos. Environ.* *42*, 7695–7705.

Segal-Rosenheimer, M., and Dubowski, Y. (2007). Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *J. Phys. Chem. C* *111*, 11682–11691.

Segal-Rosenheimer, M., and Dubowski, Y. (2010). Photolysis of methyl-parathion thin films: Products, kinetics and quantum yields under different atmospheric conditions. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* *209*, 193–202.

Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (John Wiley & Sons).

Semadeni, M., Stocker, D.W., and Kerr, J.A. (1995). The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.* *27*, 287–304.

Singh, H.B., Thakur, A.N., Chen, Y.E., and Kanakidou, M. (1996). Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.* *23*, 1529–1532.

Smithson, P.A. (2002). IPCC, 2001: climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group 1 to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA, 2001. No. of pages: 881. Price £34.95, US\$ 49.95, ISBN 0-521-01495-6 (paperback). £90.00, US\$ 130.00, ISBN 0-521-80767-0 (hardback). *Int. J. Climatol.* *22*, 1144–1144.

Stull, D.R (1947). Vapor Pressure of Pure Substances Organic Compounds. 517–540.

Taatjes, C.A., Christensen, L.K., Hurley, M.D., and Wallington, T.J. (1999). Absolute and site-specific abstraction rate coefficients for reactions of Cl with CH₃CH₂OH, CH₃CD₂OH, and CD₃CH₂OH between 295 and 600 K. *J. Phys. Chem. A* *103*, 9805–9814.

Tomlin, C.D.S. ur.(2003) The pesticide manual: A world compendium. Farnham Ltd Br. Crop Prot. Counc. 305–306.

Toy, A.D.F., and Walsh, E.N. (1987). *Phosphorus Chemistry in Everyday Living* (American Chemical Society).

Tuazon, E.C., Atkinson, R., Winer, A.M., and Pitts Jr, J.N. (1984). A study of the atmospheric reactions of 1, 3-dichloropropene and other selected organochlorine compounds. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* *13*, 691–700.

Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Winer, A.M., and Pitts, J.N. (1986). Atmospheric loss processes of 1,2-dibromo-3-chloropropane and trimethyl phosphate. *Environ. Sci. Technol.* *20*, 1043–1046.

Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., and Atkinson, R. (2007). Products of the gas-phase reactions of OH radicals with (C₂H₅O) 2P (S) CH₃ and (C₂H₅O) 3PS. *J. Phys. Chem. A* *111*, 916–924.

UIPP (2012). UIPP rapports d'activité 2011-2012.

US EPA, O. of P.P. Types of Pesticides.

Usher, C.R., Michel, A.E., and Grassian, V.H. (2003). Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.* *103*, 4883–4940.

Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* *38*, 3431–3442.

Van der Werf, H.M., and Zimmer, C. (1998). An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system. *Chemosphere* *36*, 2225–2249.

world health organisation WHO 2000.

Worthing, C.R., and Hance, R.J. (1991). *The Pesticide manual: a world compendium* (British Crop Protection Council).

Wu, C.H., Salmeen, I., and Niki, H. (1984). Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* *18*, 603–607.

Wu, L., Green, R.L., Liu, G., Yates, M.V., Pacheco, P., Gan, J., and Yates, S.R. (2002). Partitioning and persistence of trichlorfon and chlorpyrifos in a creeping bentgrass putting green. *J. Environ. Qual.* *31*, 889–895.

Yang, B., Zhang, Y., Meng, J., Gan, J., and Shu, J. (2010). Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environ. Sci. Technol.* *44*, 3311–3316.

Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y.-F., et al. (2006). Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmos. Environ.* *40*, 4339–4351.

Yao, Y., Harner, T., Blanchard, P., Tuduri, L., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., and Sverko, E. (2008). Pesticides in the atmosphere across Canadian agricultural regions. *Environ. Sci. Technol.* *42*, 5931–5937.

Zhou, Q., Sun, X., Gao, R., Zhang, Q., and Wang, W. (2010). Mechanism study on OH-initiated atmospheric degradation of the organophosphorus pesticide chlorpyrifos. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* *952*, 8–15.

(2014). hazmap 2014.

Annexe

Annexe-I-

Taux de recouvrement des plaques

Le taux de recouvrement initial du composé sur la surface, θ_0 , est défini par:

$$\theta_0 = \text{Surface occupée par le pesticide} / \text{Surface du support}$$

La *Surface du support* est la surface déterminée par AFM (microscope à force atomique) qui est égale à 56 cm².

A l'aide du logiciel Marvin Suite de ChemAxon, la surface moléculaire de Van der Waals de chaque composé est calculée. Les valeurs des surfaces sont de 405 Å² pour le Chlorpyriphos et de 398 Å² pour le Chlorpyriphos-oxon. En admettant que la surface de la molécule en contact avec le support est égale à la moitié de la surface totale, on obtient :

$$\text{Surface occupée par le pesticide} = \frac{1}{2} (\text{Nombre de moles déposées} \times \text{Surface molaire})$$

$$\text{Avec : Nombre de moles déposées} = \text{masse déposée} / \text{masse molaire}$$

$$\text{Surface molaire} = \text{Surface moléculaire} \times \text{Nombre d'Avogadro}$$

Pour 1 µg de CLP et de CLPO, on obtient des taux de recouvrement de 64 % et 67 % respectivement (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques du CLP et du CLPO permettant le calcul du taux de recouvrement initial de la plaque

	CLP	CLPO
Masse déposée (µg)	1 µg	1 µg
Masse molaire (g/mol)	350,6	334,5
Surface moléculaire de Van Der Waals (Å ²)	405	398
Nombre de moles déposées	2,85 10 ⁻⁹	2,99 10 ⁻⁹
Surface molaire (cm ²)	71,6	75,0
Taux de recouvrement θ_0 (%)	64	67

Annexe -II-

Fiche technique du sable NE34 Sibelco

Tableau 2 : Fiche technique du sable NE34 sibelco

densité réelle (Pycnomètre)		2,65
dureté (Mohs)		7
PH		#7
densité apparente sable sec ("Prolabo)		1,5
Coefficient d'angluosité ("GF")		1,1
Perte au feu (à 1000°C)		maxi 0,07%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)		1750°C
composition chimique type	SiO ₂	sup. à 99,87%
	Fe ₂ O ₃	moy. à 0,017%
	Al ₂ O ₃	moy. à 0,050%
	TiO ₂	moy. à 0,018%
	CaO	moy. à 0,007%
	K ₂ O	moy. à 0,008%

Annexe -III-**Taux du recouvrement du sable**

La surface spécifique pour un gramme de sable est de $0,573 \pm 0,003 \text{ m}^2$. Cette surface est déterminée par la technique BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Pour chaque dopage, la surface occupée par le pesticide est obtenue conformément à la méthode de calcul définie dans l'annexe 1. Les taux de recouvrement correspondant sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 3 : correspondance entre le dopage et le taux de recouvrement initial

Dopage ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	θ_0
10	0,6
25	0,15
50	0,3
75	0,45
100	0,6

Annexe -IV-

Calcul d'erreur pour les constantes cinétiques du modèle de « Langmuir – Hinshelwood »

Selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'inverse de k_{obs} est tracé en fonction de l'inverse de la concentration d'ozone pour déterminer les valeurs de k_{max} et K_{O_3} :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}} \cdot \frac{1}{[O_3]_g} + \frac{1}{k_{max}}$$

La valeur de la pente est l'inverse du produit des deux constantes et la valeur à l'origine est l'inverse de k_{max} .

La réalisation des modélisations par OriginLab nous permet de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine ainsi que les erreurs sur ces valeurs. L'erreur sur k_{max} est déduite de l'erreur sur l'ordonnée à l'origine $\Delta \frac{1}{k_{max}}$ d'après la relation :

$$\Delta k_{max} = \frac{\Delta \frac{1}{k_{max}}}{\frac{1}{k_{max}}} k_{max}$$

D'autre part :

$$\frac{1}{K_{O_3}} = k_{max} \times \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}}$$

D'après la relation de propagation d'erreur:

$$\left(\frac{\Delta \frac{1}{K_{O_3}}}{\frac{1}{K_{O_3}}} \right)^2 = \left(\frac{\Delta k_{max}}{k_{max}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}}}{\frac{1}{k_{max} \cdot K_{O_3}}} \right)^2$$

Alors :

$$\left(\frac{\Delta K_{O3}}{K_{O3}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta k_{max}}{k_{max}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O3}}}{\frac{1}{k_{max} \cdot K_{O3}}}\right)^2$$

Et donc :

$$\Delta K_{O3} = K_{O3} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_{max}}{k_{max}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \frac{1}{k_{max} \cdot K_{O3}}}{\frac{1}{k_{max} \cdot K_{O3}}}\right)^2}$$

Avec $\Delta \frac{1}{k_{max} K_{O3}}$ fourni par le logiciel Origin

Annexe -V-

Taux de formation du CLPO lors de la réaction d'ozonolyse du CLP sur le sable dopé.

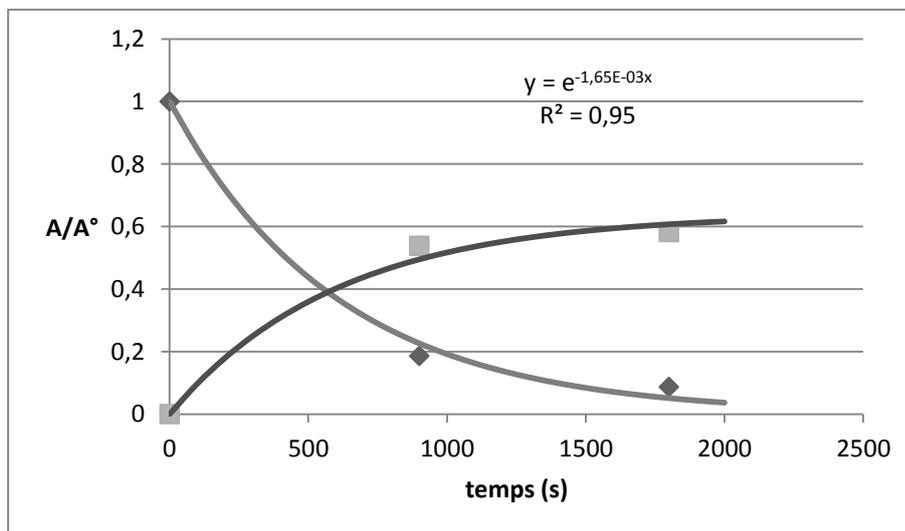


Figure 1: Formation du CLPO pour un dopage de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $2,19 \cdot 10^{15}$

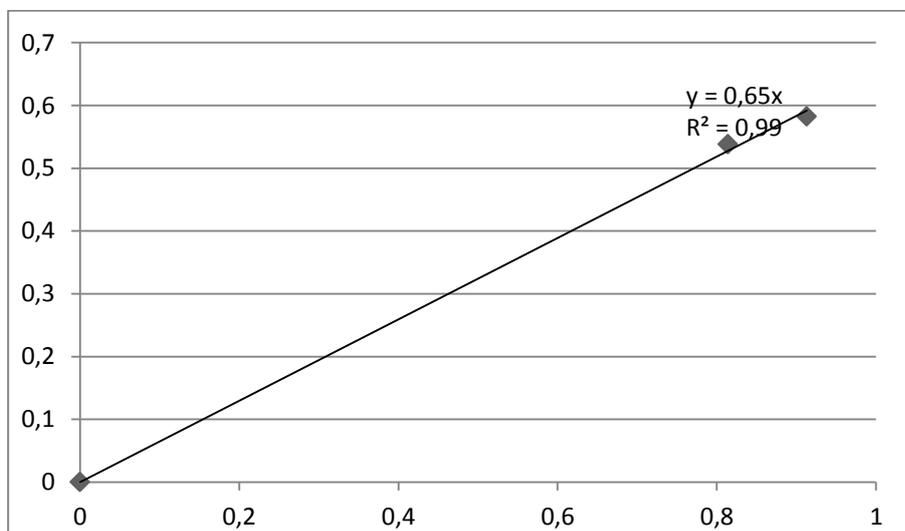


Figure 2 : formation du CLPO pour un dopage de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $2,19 \cdot 10^{15}$

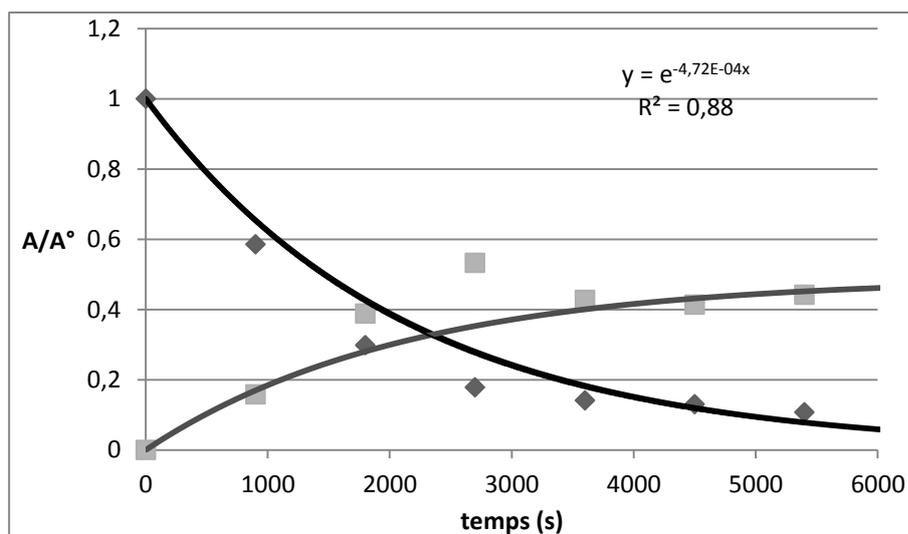


Figure 3: formation du CLPO pour un dopage de $25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $7,12 \cdot 10^{14}$

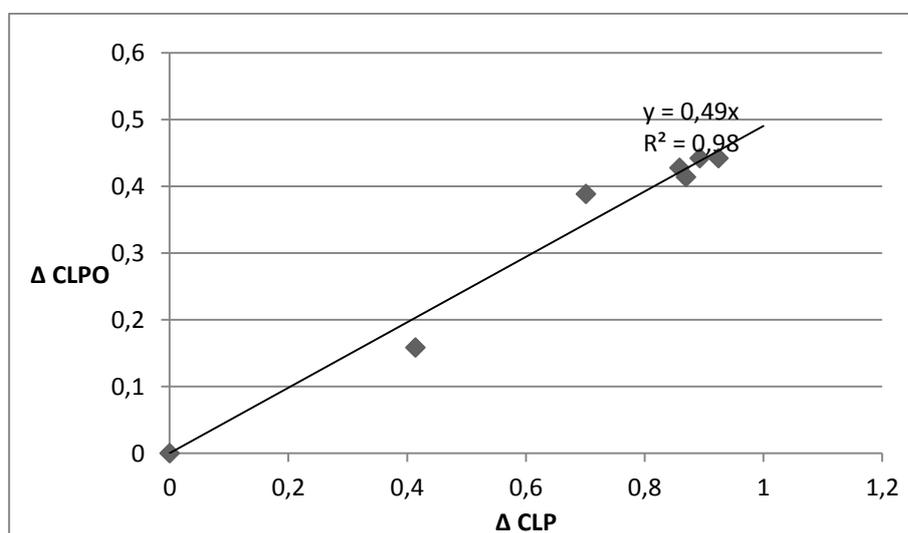


Figure 4 : formation du CLPO pour un dopage de $25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $7,12 \cdot 10^{14}$

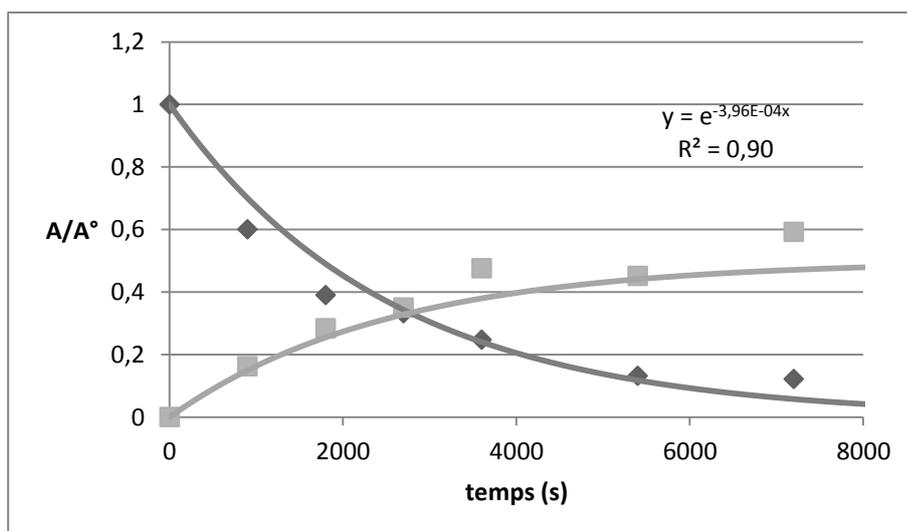


Figure 5 : formation du CLPO pour un dopage de $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $1,72 \cdot 10^{15}$

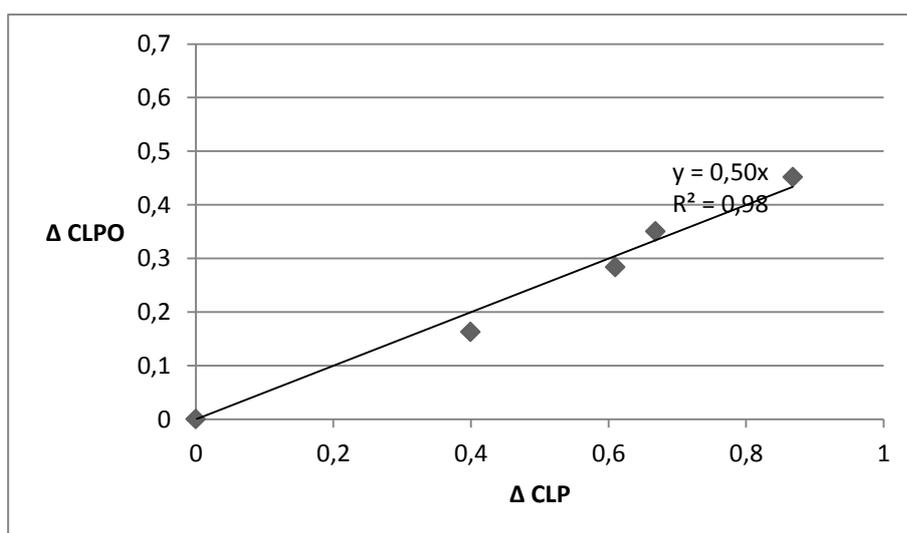


Figure 6 : formation du CLPO pour un dopage de $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $1,72 \cdot 10^{15}$

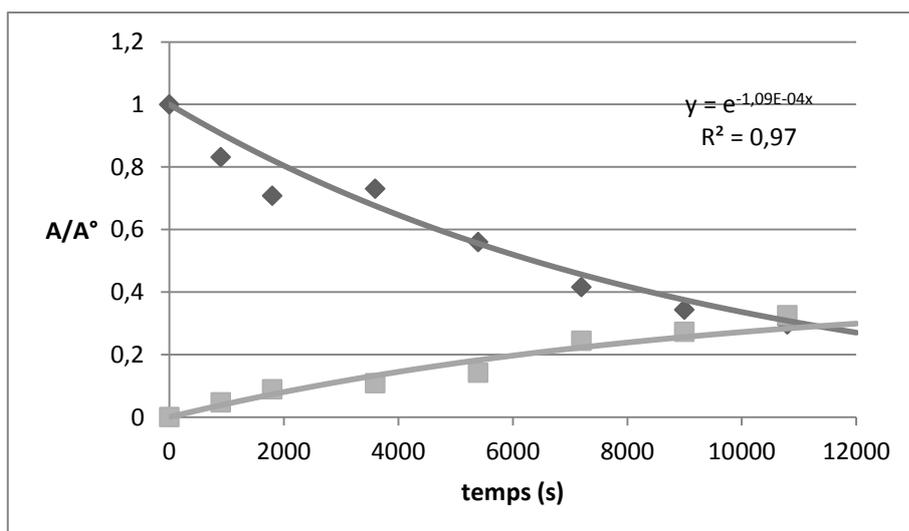


Figure 7: formation du CLPO pour un dopage de $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $1,12 \cdot 10^{15}$

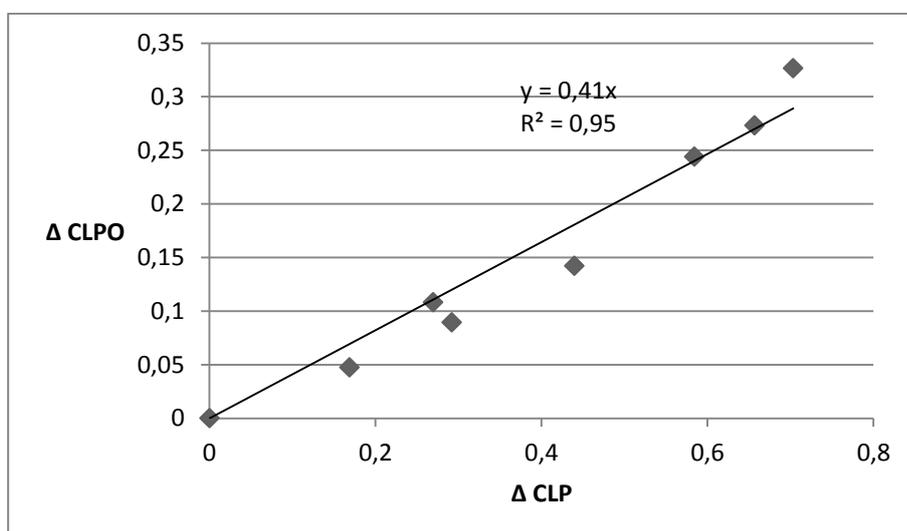


Figure 8: formation du CLPO pour un dopage de $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $1,12 \cdot 10^{15}$

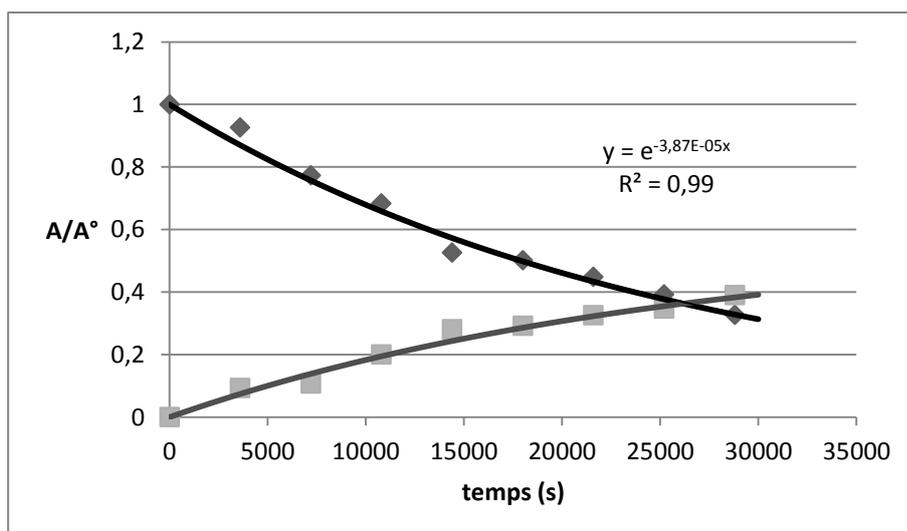


Figure 9: formation du CLPO pour un dopage de $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14}$

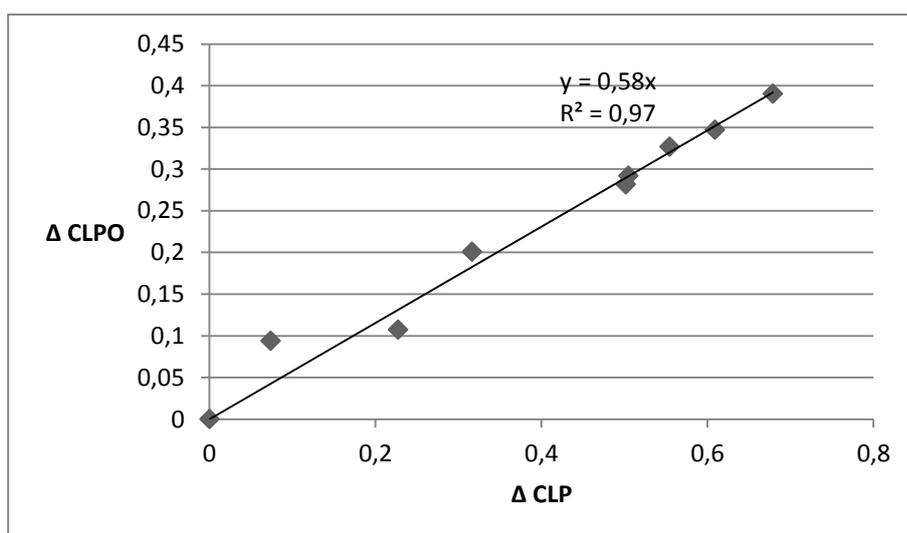
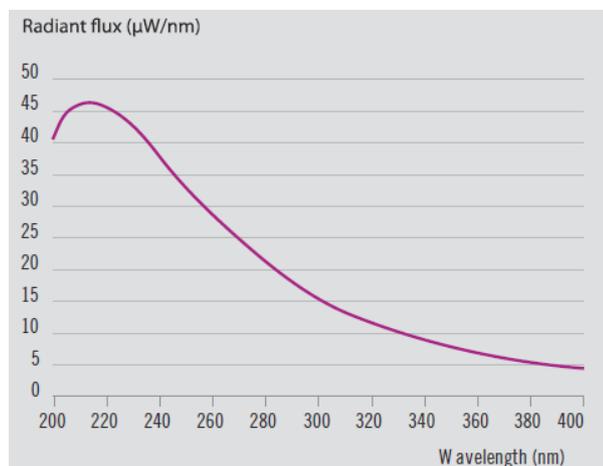
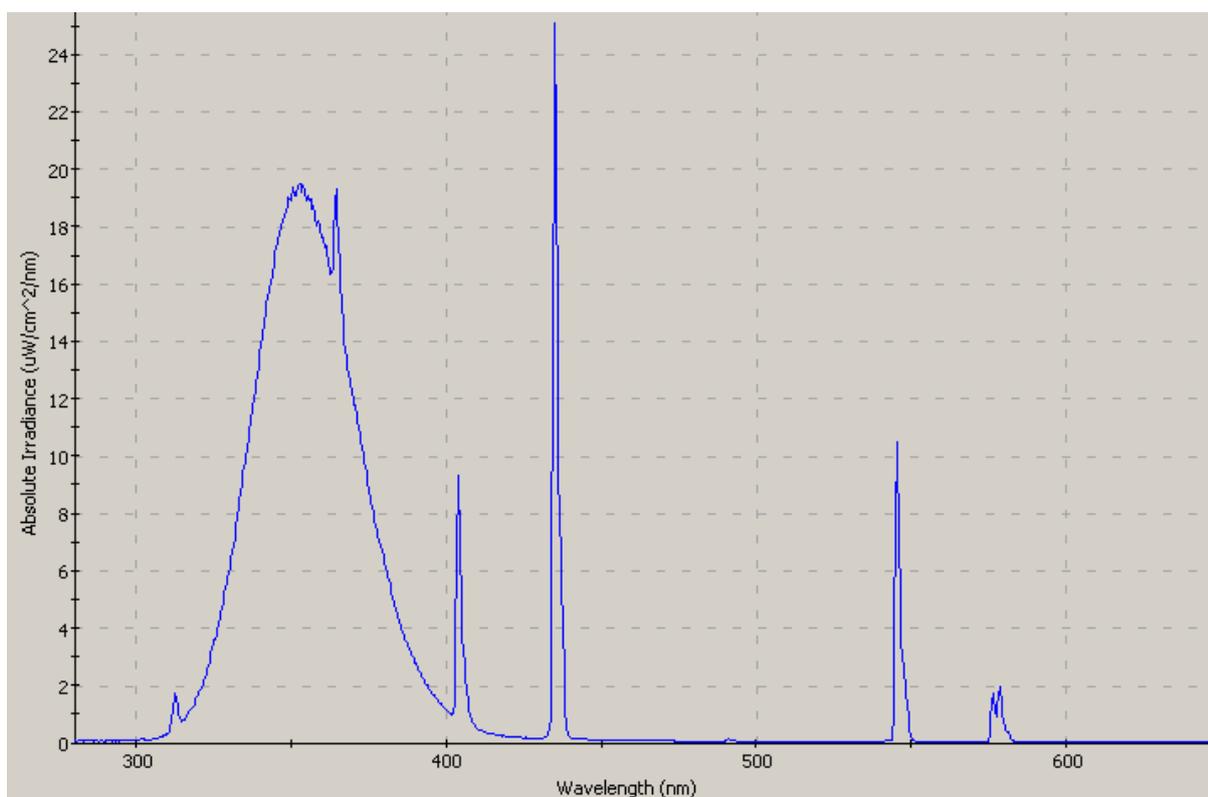


Figure 10 : formation du CLPO pour un dopage de $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à une concentration d'ozone de $6,24 \cdot 10^{14}$

Annexe -VI-

Spectre de lampe de deutérium et des lampes à lumière noire.

**Figure 11:** spectre d'émission de la lampe à deutérium 200-350 nm (20130319)**Figure 12:** spectre d'émission des lampes fluorescentes à lumière noire (thèse EL Rachidi 2012)

Annexe -VII-

Valeurs des sections efficaces du CLP dans le domaine spectral 200-350 nm.

λ (nm)	σ 10^{-19} $\text{cm}^2.\text{molecule}^{-1}$	$\Delta\sigma$ 10^{-19} $\text{cm}^2.\text{molecule}^{-1}$
200	489	192
200,2	495	190
200,4	497	190
200,6	502	190
200,8	502	187
201	508	186
201,2	511	187
201,4	518	182
201,6	521	184
201,8	527	181
202	534	178
202,2	537	177
202,4	551	172
202,6	552	173
202,8	559	170
203	563	171
203,2	569	169
203,4	575	169
203,6	580	168
203,8	588	165
204	598	165
204,2	605	170
204,4	610	169
204,6	620	169
204,8	629	161
205	641	160
205,2	643	163
205,4	644	160
205,6	655	158
205,8	664	158
206	669	156
206,2	673	155
206,4	679	158
206,6	683	156
206,8	690	156
207	690	155
207,2	693	155

207,4	699	158
207,6	702	158
207,8	709	156
208	716	157
208,2	716	158
208,4	721	152
208,6	724	155
208,8	728	155
209	729	155
209,2	735	155
209,4	738	153
209,6	741	153
209,8	746	151
210	746	151
210,2	748	154
210,4	754	150
210,6	753	153
210,8	758	152
211	761	152
211,2	763	152
211,4	766	148
211,6	770	147
211,8	769	149
212	771	147
212,2	772	148
212,4	773	150
212,6	776	147
212,8	778	149
213	783	148
213,2	782	147
213,4	784	147
213,6	785	148
213,8	786	147
214	786	145
214,2	789	146
214,4	792	145
214,6	788	145
214,8	792	144
215	793	145
215,2	795	145

215,4	797	142
215,6	798	143
215,8	799	143
216	801	144
216,2	802	142
216,4	802	143
216,6	805	143
216,8	806	142
217	807	142
217,2	809	141
217,4	810	141
217,6	812	141
217,8	813	144
218	813	143
218,2	816	142
218,4	817	142
218,6	819	143
218,8	819	143
219	820	142
219,2	822	141
219,4	825	142
219,6	825	143
219,8	824	144
220	826	145
220,2	827	144
220,4	829	144
220,6	830	145
220,8	830	146
221	831	146
221,2	833	146
221,4	833	147
221,6	834	148
221,8	834	150
222	835	150
222,2	836	150
222,4	837	149
222,6	839	150
222,8	839	152
223	840	152
223,2	840	152
223,4	842	153
223,6	842	154
223,8	843	156
224	845	156

224,2	845	156
224,4	846	156
224,6	847	157
224,8	848	158
225	850	157
225,2	851	158
225,4	851	160
225,6	855	159
225,8	853	160
226	854	161
226,2	857	163
226,4	857	162
226,6	857	163
226,8	858	165
227	859	164
227,2	860	165
227,4	860	166
227,6	861	167
227,8	863	167
228	864	168
228,2	864	169
228,4	865	170
228,6	866	170
228,8	867	172
229	867	172
229,2	866	176
229,4	869	174
229,6	869	175
229,8	869	176
230	870	177
230,2	870	178
230,4	872	180
230,6	872	179
230,8	874	180
231	873	182
231,2	874	182
231,4	876	182
231,6	877	182
231,8	877	182
232	878	183
232,2	879	183
232,4	878	184
232,6	880	185
232,8	880	185

233	881	185
233,2	882	185
233,4	882	186
233,6	883	186
233,8	883	187
234	882	187
234,2	884	186
234,4	884	186
234,6	885	187
234,8	886	187
235	886	188
235,2	886	187
235,4	887	187
235,6	887	188
235,8	886	188
236	887	188
236,2	887	188
236,4	888	188
236,6	888	188
236,8	888	188
237	889	189
237,2	889	189
237,4	889	189
237,6	891	189
237,8	889	188
238	890	187
238,2	890	188
238,4	890	188
238,6	891	187
238,8	891	186
239	889	188
239,2	888	187
239,4	888	187
239,6	890	186
239,8	889	186
240	888	184
240,2	890	183
240,4	887	184
240,6	887	183
240,8	887	182
241	884	182
241,2	883	181
241,4	880	181
241,6	881	178

241,8	880	177
242	879	176
242,2	876	176
242,4	874	174
242,6	871	173
242,8	869	172
243	867	170
243,2	864	169
243,4	862	167
243,6	860	166
243,8	857	165
244	854	163
244,2	850	162
244,4	848	159
244,6	845	158
244,8	840	157
245	837	155
245,2	834	154
245,4	831	152
245,6	828	150
245,8	823	149
246	820	148
246,2	815	147
246,4	811	144
246,6	806	144
246,8	803	141
247	798	140
247,2	794	141
247,4	789	138
247,6	785	137
247,8	781	135
248	777	134
248,2	771	134
248,4	767	132
248,6	763	131
248,8	759	129
249	755	128
249,2	751	127
249,4	746	127
249,6	742	126
249,8	737	125
250	733	124
250,2	729	124
250,4	725	123

250,6	722	121
250,8	717	120
251	713	121
251,2	709	120
251,4	706	119
251,6	703	118
251,8	700	116
252	695	117
252,2	691	117
252,4	689	116
252,6	686	115
252,8	682	116
253	679	114
253,2	676	114
253,4	672	114
253,6	670	113
253,8	669	111
254	665	112
254,2	664	112
254,4	661	111
254,6	659	111
254,8	657	110
255	655	109
255,2	653	109
255,4	652	108
255,6	649	109
255,8	648	107
256	647	108
256,2	646	107
256,4	644	106
256,6	643	106
256,8	642	106
257	642	105
257,2	641	105
257,4	639	105
257,6	639	105
257,8	638	104
258	639	103
258,2	639	103
258,4	638	103
258,6	638	102
258,8	638	101
259	637	101
259,2	638	100

259,4	638	100
259,6	638	99
259,8	639	99
260	640	99
260,2	639	98
260,4	642	98
260,6	641	97
260,8	642	97
261	644	97
261,2	644	97
261,4	645	98
261,6	646	98
261,8	648	99
262	649	99
262,2	650	99
262,4	651	99
262,6	652	100
262,8	653	101
263	655	101
263,2	656	101
263,4	659	103
263,6	659	103
263,8	662	103
264	664	103
264,2	665	104
264,4	667	105
264,6	668	105
264,8	669	106
265	672	106
265,2	674	108
265,4	676	108
265,6	678	109
265,8	679	111
266	681	110
266,2	683	111
266,4	685	112
266,6	687	113
266,8	689	114
267	692	115
267,2	694	115
267,4	696	115
267,6	697	117
267,8	699	117
268	701	119

268,2	704	118
268,4	706	119
268,6	708	121
268,8	710	120
269	712	121
269,2	714	122
269,4	715	123
269,6	717	124
269,8	721	124
270	721	124
270,2	723	126
270,4	726	126
270,6	728	128
270,8	730	129
271	731	130
271,2	733	131
271,4	735	133
271,6	737	133
271,8	739	133
272	741	135
272,2	744	135
272,4	746	136
272,6	746	138
272,8	747	138
273	750	139
273,2	752	139
273,4	754	139
273,6	754	141
273,8	756	143
274	758	143
274,2	758	144
274,4	761	145
274,6	764	145
274,8	765	146
275	766	147
275,2	768	148
275,4	770	149
275,6	771	149
275,8	773	150
276	774	150
276,2	775	152
276,4	777	152
276,6	777	153
276,8	779	154

277	780	154
277,2	781	156
277,4	785	154
277,6	784	157
277,8	786	155
278	788	156
278,2	788	156
278,4	790	157
278,6	790	158
278,8	792	158
279	793	159
279,2	794	160
279,4	794	160
279,6	797	161
279,8	798	161
280	799	162
280,2	801	160
280,4	803	161
280,6	803	162
280,8	805	162
281	805	163
281,2	806	163
281,4	807	163
281,6	809	165
281,8	809	166
282	810	166
282,2	811	167
282,4	812	166
282,6	812	167
282,8	814	167
283	816	167
283,2	814	168
283,4	815	169
283,6	817	169
283,8	818	169
284	817	169
284,2	818	169
284,4	820	168
284,6	823	169
284,8	823	169
285	823	171
285,2	823	171
285,4	824	170
285,6	826	170

285,8	827	172
286	827	172
286,2	827	173
286,4	829	173
286,6	831	173
286,8	831	173
287	830	174
287,2	832	171
287,4	830	173
287,6	832	174
287,8	833	173
288	834	173
288,2	834	175
288,4	835	173
288,6	836	174
288,8	836	172
289	835	175
289,2	837	174
289,4	838	174
289,6	839	173
289,8	838	174
290	838	175
290,2	838	176
290,4	840	175
290,6	840	175
290,8	840	175
291	841	175
291,2	840	175
291,4	841	175
291,6	841	176
291,8	842	175
292	842	175
292,2	842	176
292,4	842	174
292,6	843	175
292,8	843	176
293	841	176
293,2	842	176
293,4	843	175
293,6	842	177
293,8	841	175
294	842	175
294,2	843	176
294,4	843	175

294,6	842	175
294,8	843	176
295	842	176
295,2	842	175
295,4	840	175
295,6	841	174
295,8	841	175
296	839	175
296,2	839	177
296,4	839	175
296,6	839	174
296,8	838	175
297	838	174
297,2	838	173
297,4	837	175
297,6	836	176
297,8	835	174
298	834	175
298,2	834	175
298,4	835	173
298,6	834	174
298,8	832	173
299	831	173
299,2	830	174
299,4	827	173
299,6	829	172
299,8	828	172
300	826	173
300,2	826	171
300,4	826	171
300,6	824	171
300,8	825	169
301	819	171
301,2	817	170
301,4	815	170
301,6	814	171
301,8	811	171
302	810	169
302,2	808	168
302,4	805	169
302,6	804	166
302,8	801	167
303	798	166
303,2	796	164

303,4	793	164
303,6	788	164
303,8	785	162
304	783	160
304,2	779	160
304,4	776	159
304,6	771	158
304,8	766	156
305	762	156
305,2	757	155
305,4	752	153
305,6	746	151
305,8	742	149
306	735	149
306,2	729	148
306,4	723	146
306,6	717	144
306,8	710	141
307	704	139
307,2	696	138
307,4	689	135
307,6	681	132
307,8	674	130
308	666	128
308,2	658	126
308,4	650	123
308,6	640	120
308,8	632	118
309	622	116
309,2	615	113
309,4	606	111
309,6	597	108
309,8	588	106
310	579	102
310,2	570	100
310,4	561	97
310,6	552	96
310,8	542	94
311	534	91
311,2	525	88
311,4	516	86
311,6	508	84
311,8	500	82
312	493	80

312,2	485	79
312,4	478	78
312,6	471	78
312,8	463	77
313	457	77
313,2	450	75
313,4	445	76
313,6	438	76
313,8	432	77
314	427	77
314,2	421	77
314,4	416	79
314,6	411	79
314,8	406	79
315	402	79
315,2	399	80
315,4	395	80
315,6	391	80
315,8	387	80
316	384	80
316,2	380	82
316,4	377	81
316,6	374	81
316,8	372	81
317	370	81
317,2	367	82
317,4	364	82
317,6	363	82
317,8	360	82
318	358	82
318,2	357	83
318,4	355	82
318,6	353	83
318,8	351	83
319	350	83
319,2	349	83
319,4	348	84
319,6	346	82
319,8	345	82
320	344	83
320,2	343	83
320,4	342	83
320,6	341	84
320,8	340	83

321	339	83
321,2	339	84
321,4	338	83
321,6	337	83
321,8	336	83
322	335	83
322,2	335	83
322,4	334	84
322,6	332	82
322,8	333	83
323	332	82
323,2	332	82
323,4	331	82
323,6	331	82
323,8	331	82
324	330	82
324,2	330	82
324,4	328	82
324,6	328	82
324,8	327	82
325	327	82
325,2	326	81
325,4	326	81
325,6	326	82
325,8	325	81
326	325	82
326,2	324	81
326,4	324	82
326,6	324	82
326,8	323	81
327	324	80
327,2	323	81
327,4	323	81
327,6	322	81
327,8	322	80
328	322	80
328,2	322	79
328,4	321	80
328,6	321	80
328,8	321	80
329	321	80
329,2	321	80
329,4	320	81
329,6	319	81

329,8	320	80
330	319	79
330,2	319	79
330,4	319	78
330,6	318	78
330,8	318	79
331	317	79
331,2	318	78
331,4	317	77
331,6	317	78
331,8	317	78
332	316	78
332,2	315	78
332,4	315	78
332,6	315	77
332,8	315	76
333	314	77
333,2	315	76
333,4	313	77
333,6	314	77
333,8	313	77
334	313	77
334,2	312	77
334,4	312	77
334,6	311	77
334,8	312	76
335	312	75
335,2	311	77
335,4	312	75
335,6	310	75
335,8	310	76
336	310	75
336,2	310	75
336,4	311	75
336,6	309	75
336,8	309	75
337	309	74
337,2	309	74
337,4	308	74
337,6	308	74
337,8	309	74
338	309	73
338,2	308	74
338,4	308	72

338,6	308	73
338,8	307	74
339	307	72
339,2	307	73
339,4	307	73
339,6	306	73
339,8	306	73
340	305	72
340,2	305	72
340,4	305	73
340,6	306	71
340,8	304	71
341	305	71
341,2	304	72
341,4	304	71
341,6	303	71
341,8	303	71
342	303	71
342,2	303	71
342,4	303	71
342,6	302	71
342,8	303	71
343	303	69
343,2	302	70
343,4	302	69
343,6	302	70
343,8	302	70
344	301	69
344,2	301	69

344,4	300	69
344,6	300	69
344,8	300	69
345	300	69
345,2	300	68
345,4	299	68
345,6	299	68
345,8	299	68
346	299	69
346,2	298	67
346,4	298	67
346,6	298	68
346,8	298	68
347	298	67
347,2	298	67
347,4	298	67
347,6	297	67
347,8	298	66
348	297	66
348,2	297	66
348,4	296	66
348,6	296	66
348,8	296	66
349	296	65
349,2	296	65
349,4	295	65
349,6	295	65
349,8	294	65
350		

Résumé

Cette thèse établit le schéma de dégradation hétérogène du chlorpyrifos éthyl (CLP) sous l'action des radicaux OH et de l'ozone pour des dépôts de CLP sur des plaques de quartz et sous celle l'ozone pour différentes contaminations de sable en CLP. Les constantes cinétiques de la dégradation hétérogène sont déterminées dans un réacteur photo-chimique couplé à un système GC/MS. Le chlorpyrifos-oxon (CLPO) et le trichloropyridinol (TCP) sont les produits de dégradation détectés en phase hétérogène quels que soit l'oxydant et le support. La réactivité hétérogène du CLPO vis-à-vis de l'ozone et des radicaux OH est également étudiée. Les résultats montrent que les radicaux OH constituent la principale voie de dégradation hétérogène du CLP et que le CLPO est plus persistant que le CLP. Le CLPO peut être transporté loin de son point d'application. L'ozonolyse hétérogène du CLP sur du sable montre que la cinétique est dépendante de la contamination en CLP de manière exponentielle.

Le mécanisme réactionnel établi à partir de l'analyse des produits de dégradation en phase condensée prévoit la formation de petites molécules organophosphorées dont nous avons étudié la réactivité par rapport aux radicaux OH et au chlore atomique en phase gazeuse en fonction de la température. Le O,O,O-triéthylphosphate (TEP) et le diéthyle O,O-diéthyléthylphosphonate (DEEP) présentent des constantes de vitesse de supérieures à $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces molécules se dégradent donc rapidement dans l'atmosphère et sont source d'une pollution photochimique locale.

Enfin, pour compléter l'étude du devenir du CLP, son spectre UV est réalisé en phase gazeuse et sa constante de photolyse est déterminée à $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui implique une durée de vie de 16 heures vis-à-vis de la photolyse en phase gaz.

Mots Clés: pesticides, cinétique hétérogène, cinétique homogène, ozone, radicaux OH, durée de vie atmosphérique, spectre UV

Abstract

This thesis establishes the mechanism of heterogeneous degradation of chlorpyrifos (CLP) towards OH-radicals and ozone for CLP on quartz plaques and towards ozone for various contaminations of sand with CLP. The kinetic constants of the heterogeneous degradation are determined in a photo-chemical reactor coupled with a GC/MS. The chlorpyrifos-oxon (CLPO) and the trichloropyridinol (TCP) are the degradation products in the heterogeneous phase for different oxidizer and medium. The heterogeneous reactivity of CLPO towards ozone and OH-radicals are also studied. The results show that the OH-radicals constitute the main pathway of heterogeneous degradation of the CLP and that the CLPO is more persistent than the CLP. The CLPO can be transported far from its point of application. The heterogeneous ozonolysis of the CLP on sand shows that the kinetics are dependent of the contamination in CLP with an exponential behavior.

The mechanism established from the analysis of products detected in the condensed phase plans the formation of small organophosphate molecules transferred in the gas phase. We studied the reactivity of two volatile organophosphate molecules the O,O,O-triethylphosphate (TEP) and the O,O-diethylethylphosphonate (DEEP) towards OH-radicals and towards the atomic chlorine in gas phase as a function of the temperature. The TEP and the DEEP present rate constants above $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. These molecules thus quickly degrade in the atmosphere and are source of a local photochemical pollution.

Finally, to complete the degradation pattern of the CLP, its gas phase UV spectra is measured and its constant of photolysis is determined to $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, involving a photolysis life time of around 16 hours.

Keywords: pesticides, heterogeneous kinetics, homogeneous kinetics, ozone, OH-radicals, atmospheric life-times, UV-spectrum

Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique
GSMA, UMR CNRS 7331, Université de Reims
U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse B.P. 1039
51687 Reims Cedex 2
Tél.: +33-(0)3-26-91-33-95
Fax: +33-(0)3-26-91-31-47