

Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux

Photochemical degradation of chlorophenoxyalcanoic herbicides in aqueous media

F. FDIL^{1,2,3}, J.-J. AARON², N. OTURAN¹, A. CHAOUCH³, M.A. OTURAN^{1*}

Reçu le 3 janvier 2002, accepté le 4 septembre 2002**.

SUMMARY

Contamination of surface and ground waters by persistent organic pollutants constitutes a serious environmental problem. A number of physical and biological methods have been proposed to remove these pollutants from industrial wastewater. However, many organic contaminants are not destroyed by these techniques. Various chemical treatment methods for polluted waters have been proposed. These methods are based on catalytic, electrochemical and photochemical reactions, known as advanced oxidation processes (AOPs). However, despite these treatments, there is presently no universal technique available. Because of their widespread agricultural use, chlorophenoxyacid herbicides contaminate waterways and ground waters in France and many other European countries.

In the present study, we have investigated the photochemical degradation of several chlorophenoxyacids in aqueous solution at room temperature, by ultraviolet (UV) irradiation at 254 nm. We compared the efficiency of three different systems: UV alone; assisted photochemistry (UV/H₂O₂); and photo-Fenton reaction (UV/H₂O₂/Fe^{III}). The latter photochemical system was found to represent a promising alternative approach, relative to existing methods of polluted water chemical treatment. The method photochemically destroyed the initial herbicides into CO₂ and H₂O. Also, it constitutes an AOP based on the in situ photochemical formation of OH• radicals. The evolution of the chemical composition of the herbicide samples studied was monitored by

1. Laboratoire des géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, 5 bd Descartes, bâtiment IFI, Champs-sur-Marne, 77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France.
2. ITODYS, UMR-CNRS 70-86, Université Paris 7 Denis Diderot, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France.
3. Laboratoire de chimie appliquée, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences de Kénitra, BP 1246, Kénitra, Maroc.

* Correspondance. E-mail : oturan@univ-mlv.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 septembre 2003.

high performance liquid chromatography (HPLC). The mineralization of the initial herbicides was evaluated by the measurement of the chemical oxygen demand (COD) and the determination of chloride ions. The photodegradation kinetics, the nature and evolution of the photoproducts as well as the process yield were studied for the three photochemical systems for five different chlorophenoxyacid herbicides, including 2- (2-methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid (MCP), 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), 2- (2,4-dichlorophenoxy)propionic acid (2,4-DP) and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T).

Photodegradation by UV alone was relatively slow and partial, taking place in 1 h for MCPA, 1.5 h for MCP and 3 h for 2,4-D. This process did not completely destroy the photoproducts. The mineralization yields for the organic matter were 64% for MCPA, 69% for MCP, 42% for 2,4-DP and 35% for 2,4-D, following an irradiation time of 2 h. The technique based on the photolysis of hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) produced a more rapid photodecomposition, occurring within about 30 min for MCPA and MCP and more than 60 min for 2,4-D and 2,4,5-T. The corresponding mineralization yields for the organic matter were 79% for MCP, 2,4-DP and 56% for 2,4-D. The absolute rate constants for the reaction with hydroxyl radicals were found to be 1.5·10⁹, 1.6·10⁹, 3.2·10⁹ and 3.6·10⁹ M⁻¹s⁻¹ respectively for 2,4,5-T, 2,4-DP, MCP and MCPA using this technique.

The photo-Fenton system significantly improved the kinetic performance and mineralization yield. The photodegradation times were 7 min for MCPA, 10 min for MCP, 40 min for 2,4-D and 60 min for 2,4,5-T, whereas the mineralization yields reach respective values of 96% for MCP, 95% for MCPA, 80% for 2,4-D, 94% for 2,4-DP and 89% for 2,4,5-T.

Key-words: chlorophenoxyacid herbicides, photo-Fenton process, hydroxyl radicals, herbicide, mineralization, chemical oxygen demand.

RÉSUMÉ

La dégradation photochimique de cinq herbicides appartenant à la famille des chlorophénoxyalcanoïques a été étudiée en solution aqueuse par irradiation à 254 nm selon trois systèmes : UV seul, UV/H₂O₂ et UV/H₂O₂/ Fe^{III} (photo-Fenton). Le procédé photochimique semble constituer une alternative prometteuse aux méthodes existantes de traitement chimique des eaux polluées ; en effet il permet de détruire photochimiquement l'herbicide initial et d'obtenir, dans les conditions opératoires initiales, sa minéralisation complète en CO₂ et H₂O. Il s'agit d'un procédé d'oxydation avancé, utilisant comme agent oxydant, des radicaux OH· produits *in situ* photochimiquement. L'évolution de la composition chimique des solutions d'herbicides étudiés a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). La minéralisation a été évaluée par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et par le dosage des ions chlorures libérés. La cinétique de photodégradation, la nature et l'évolution des produits formés ainsi que le rendement du procédé ont été déterminés.

Mots clés : herbicides chlorophénoxyalcanoïques, procédé photo-Fenton, radicaux hydroxyles, minéralisation, demande chimique en oxygène.

1 – INTRODUCTION

Nous sommes intéressés à une technique photochimique de dépollution des eaux contaminées par les herbicides de la famille des chlorophénoxyalcanoïques et plus particulièrement à cinq d'entre eux (*figure 1*) : l'acide 2- (2-méthyl-4-chlorophénoxy)propionique (MCPP), l'acide (4-chloro-2-méthylphénoxy)acétique (MCPA), l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4 D), l'acide 2- (2,4-dichlorophénoxy)propanoïque (2,4-DP) et l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T). Ces derniers sont utilisés comme désherbants, leur structure chimique étant proche de celle des hormones de croissance des plantes à feuilles larges. Leur intérêt réside dans une durée de vie nettement inférieure à celle des organochlorés.

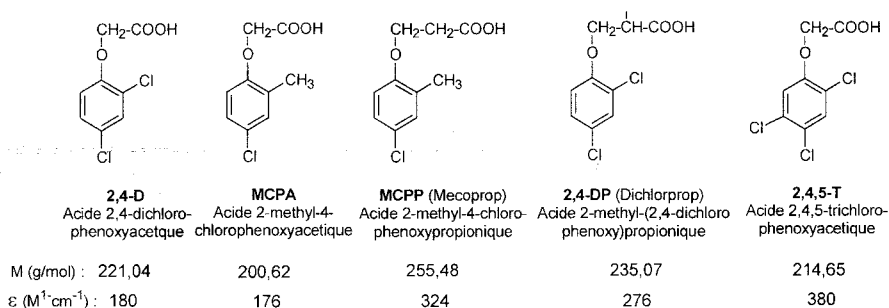
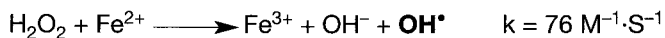


Figure 1 Structure des pesticides étudiées.
Structure of pesticides under study.

Pour lutter contre ce type de pollution hydrique, les techniques photochimiques semblent être bien adaptées. Ce traitement est un procédé d'oxydation avancée fondé sur la réactivité des radicaux hydroxyles (OH). Ces derniers peuvent être produits par différentes méthodes telles que l'électrochimie, la photochimie, la radiolyse et la réaction de Fenton (BARBENI *et al.*, 1987). Le système photo-Fenton est un procédé de traitement qui a un fort potentiel de dégradation pour les herbicides chlorés (WU *et al.*, 1999). Les formes Fe^{II} et Fe^{III} sont utilisés en combinaison avec H₂O₂ pour générer des radicaux OH^{*}, qui attaquent les composés organiques et provoquent leur dégradation jusqu'à la minéralisation.

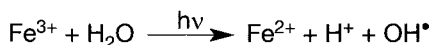
Dans ce travail nous avons comparé trois méthodes photochimiques, à savoir la photochimie directe (UV seul), la photochimie assistée (UV/H₂O₂) et le procédé photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe^{II}). Le suivi par chromatographie liquide à haute performance (CLHP), demande chimique en oxygène (DCO) et dosage des chlorures a permis de déterminer la quantité de matière organique éliminée par les trois systèmes proposés, de comparer leurs performances et enfin de suivre la cinétique de dégradation.

Le procédé photo-Fenton est utilisé pour décontaminer les composés non biodégradables de l'eau polluée. Il s'agit en fait la réaction de Fenton assistée photochimiquement. Il y a plus d'un siècle H.J.H. Fenton (1894) avait découvert que les ions ferreux catalysaient l'oxydation de l'acide malique par l'eau oxygénée. La réaction qui se produit entre les ions ferreux et l'eau oxygénée, appelée par la suite, « réaction de Fenton » conduit à la formation de radicaux OH^{*} :



Après une longue période d'oubli, cette réaction a été appliquée au traitement des effluents pollués à partir des années soixante (BISHOP *et al.*, 1968). La photochimie apporte deux améliorations significatives à cette réaction :

1) Production supplémentaire des radicaux hydroxyles par la photolyse des ions ferriques :



2) Catalyse de la réaction de Fenton par la production *in situ* des ions ferreux.

Les radicaux OH^\bullet sont des oxydants forts en solution aqueuse. Les sites susceptibles d'être attaqués par les radicaux OH^\bullet sont nombreux mais trois types de réactions prédominent, à savoir l'abstraction d'un atome d'hydrogène ($\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$), l'addition électrophile sur une liaison non saturée ($\text{PhX} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Ph}(\text{X})\text{OH}$), et le transfert électronique ($\text{RX} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{RX}^{\bullet+} + \text{OH}^-$).

Lorsqu'une molécule possède plusieurs sites susceptibles d'être attaqués par les radicaux hydroxyles, il y a compétition entre ces réactions. Lorsque la molécule organique possède une partie aromatique faiblement substituée, la réaction prédominante est l'addition électrophile du radical hydroxyle sur la partie aromatique (WALLING et JOHNSON, 1975 ; VON SONNTAG et SCHUCHMANN 1991). Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. En revanche lorsque le cycle aromatique est fortement substitué, en particulier, en présence de groupements encombrants ou d'une chaîne aliphatique latérale avec des hétéroatomes, l'arrachement d'un atome d'hydrogène peut concurrencer la réaction d'addition sur la double liaison (RAMIREZ ZAMORA et SEUX, 1999).

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend essentiellement du rapport entre la concentration de H_2O_2 et de Fe^{II} présents en solution et du pH (BALDONI-ANDREY, 2001 ; BUM *et al.*, 1999 ; GHALY *et al.*, 2001). Une valeur optimale de $\text{pH} = 3$ permet de favoriser la production des radicaux hydroxyles et par conséquent l'oxydation de la matière organique. La réaction de minéralisation qui a lieu en plusieurs étapes est complexe. Les radicaux hydroxyles réagissent avec le composé initial et les dérivés hydroxylés, lesquels sont aussi réactifs, voir même plus réactifs, que la molécule mère (OTURAN *et al.*, 2000), ce qui donne CO_2 et H_2O comme produits finaux. La fin de la réaction correspond donc à la minéralisation totale de la matière organique.

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les photolyses ont été réalisées dans un photo-réacteur équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure (Heraeus - Noblelight NNI 40/20) d'une puissance nominale électrique de 40 W et d'une puissance nominale UV de 12 W. Elle émet un rayonnement monochromatique à 253,7 nm, avec un flux photonique P_0 de $1,12 \times 10^{-5} \text{ E s}^{-1}$. Le photo-réacteur utilisé (*figure 2*) est en

quartz et comporte une double paroi entourée d'une feuille d'aluminium. Son volume est de 400 mL, mais il permet de traiter des volumes allant jusqu'à 2 litres grâce à un réservoir placé sur le circuit d'une pompe péristaltique permettant la circulation et l'homogénéisation de la solution. La lampe UV, en position axiale, est protégée de la solution photolysée par une gaine de quartz d'épaisseur annulaire de 3,5 cm.

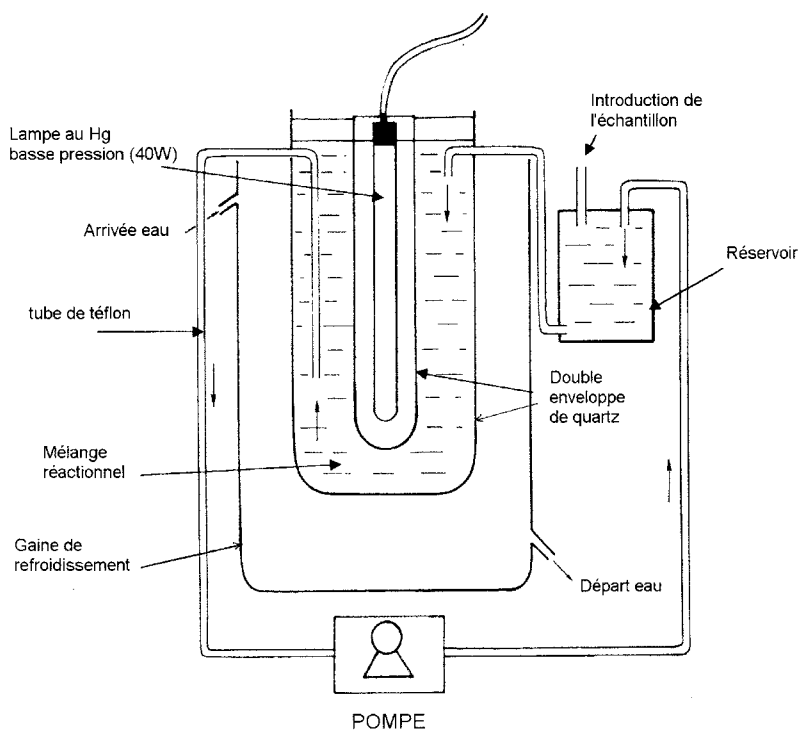


Figure 2 Dispositif photochimique utilisé (d'après AARON et OTURAN, 2001). Voir la partie expérimentale pour les caractéristiques du photoréacteur.

Photochemical apparatus according to AARON and OTURAN, 2001. See experimental section for the characteristics of the photoreactor.

Les mesures de rendement quantique ont été réalisées par actinométrie chimique en utilisant le système de ferrioxalate de potassium (BRAUN *et al.*, 1986) avec $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ($\phi_{\text{act}} = 1,25$) à l'aide du photoréacteur (figure 2) avec un trajet optique $l = 1,25 \text{ cm}$. Les solutions actinométriques ont été préparées à partir des cristaux de ferrioxalate de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les durées d'irradiation étaient de 5 minutes pour l'actinomètre et de 5 à 7 minutes pour les herbicides. Les rendements quantiques sont calculés d'après l'équation suivante : $\phi = (\Delta n / \Delta n_{\text{act}}) (t_{\text{act}} / t) \phi_{\text{act}}$ où $\Delta n_{\text{act}} = n_{(\text{Fe}^{2+})} = (N V_1 V_3 \Delta D_{510}) / (10^3 V_2 l \epsilon_{510})$, avec V_1 : le volume de la solution actinométrique irradiée (en cm^3), V_2 : le volume de la solution actinométrique prélevé pour analyse (en cm^3), V_3 : le volume final de l'échantillon après l'addition des réactifs et dilution (en cm^3), l : le trajet optique de la cuve spectrophotométrique (en cm), Δn_{act} : le nombre de

mole de l'actinomètre (ferrioxalate de potassium) transformé par unité de temps et Δn : le nombre de mole du composé étudié transformé par unité de temps.

Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers durant la photolyse et analysés par la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) sur un système Lachrom-Merck, muni d'une pompe L-7100, d'un détecteur à barrette de diodes L-7455 et d'une colonne en phase inversée (purospher RP-18, 250 mm \times 4,6 mm). La phase mobile est constituée d'un mélange eau-acétonitrile 40:60 v/v contenant 1 % d'acide acétique. Elle est distribuée avec un débit de 1 mL/min. La détection a été effectuée à 280 nm pour les cinq produits. L'ensemble du système est piloté par un ordinateur utilisant un système de gestion Merck D-7000 HSM. L'analyse qualitative a été réalisée par comparaison des temps de rétention t_R de nos échantillons prélevés avec ceux des solutions standards dans les mêmes conditions opératoires.

Le pourcentage de matière organique éliminée a été déterminé par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO), selon la méthode normalisée Afnor NF T 90-101, à l'aide d'un dispositif à six postes (Behr-Labor Technik) équipé d'un module de commande programmable (Behrotest TRS 200). Une courbe d'étalonnage a été établie pour l'eau oxygénée en utilisant la méthode de dosage par iodométrie (MASSCHELEIN et al., 1977). Cette courbe a été utilisée lors des analyses de la DCO pour déterminer la concentration de l'eau oxygénée résiduaire dans les échantillons afin de soustraire son interférence sur la DCO mesurée.

Le dosage des ions chlorures a été effectué par potentiométrie à l'aide d'une électrode à membrane sélective (Radiometer Analytical ISE/HS25Cl) aux ions chlorures. Le seuil de détection de la méthode est de $5 \cdot 10^{-5}$ M. Une courbe d'étalonnage externe correspondant à la gamme de 0,1 mM-5 mM a été établie avant chaque série de mesures à partir d'une solution standard de KCl 0,001 M (Radiometer Analytical).

Les cinq herbicides étudiés et les standards utilisés pour les analyses chromatographiques sont des produits Aldrich haute pureté. L'eau utilisée pour préparer les solutions et la phase mobile a été obtenue avec un système Millipore Milli-Q. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure à une concentration d'environ 1 mM, voisine de la limite de solubilité en milieu acide (pH 3). Les expériences de photolyse directe (UV seul) et de photolyse de l'eau oxygénée (système UV/H₂O₂) ont été réalisées en milieu neutre. L'eau oxygénée a été introduite dans le réacteur photochimique selon un rapport [H₂O₂]/[herbicide] = 5. Des ajouts d'eau oxygénée ont été effectués à intervalles réguliers, à l'aide d'une micro-seringue, de façon à obtenir une concentration finale de 40 mM.

Dans le cas du procédé photo-Fenton, les solutions ont été ajustées à pH 3 avec de l'acide sulfurique afin d'éviter la précipitation des ions ferreux et ferriques sous forme de leur hydroxyde respectif. Les ions ferriques sont introduits sous forme de sulfate ferrique Fe₂ (SO₄)₃·6H₂O dans le réacteur, en quantité catalytique (1 mM), juste après l'allumage de la lampe. La concentration initiale d'eau oxygénée correspond à un rapport [H₂O₂]/[Fe^{III}] = 10. Aucun ajout supplémentaire n'a été effectué.

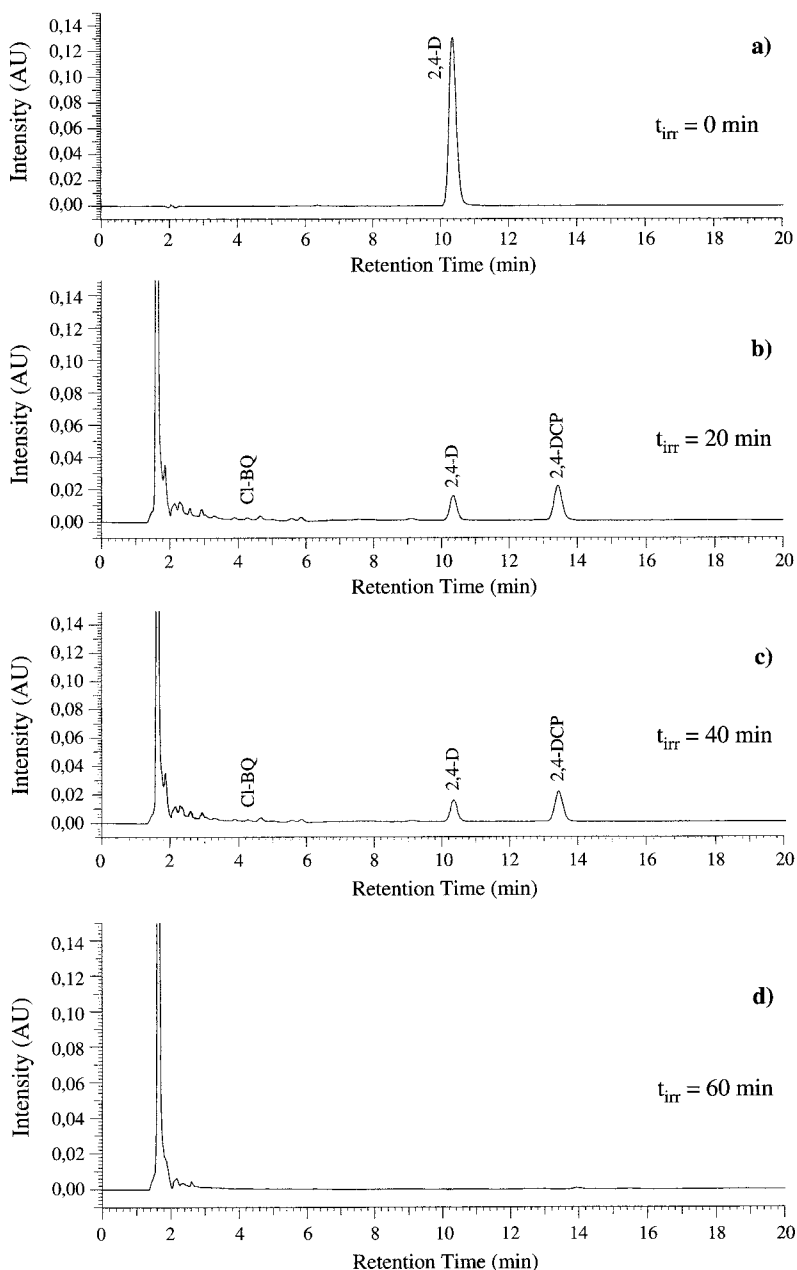


Figure 3 Chromatogrammes CLHP du 2,4-D ($C_0 = 1,04 \text{ mM}$) obtenus lors du traitement par le procédé photo-Fenton à différents temps d'irradiation UV.

a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min.

HPLC chromatograms of 2,4-D ($C_0 = 1,04 \text{ mM}$) treated by photo-Fenton process as a function of UV irradiation time.

a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min.

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Étude de la dégradation photochimique

La dégradation des pesticides étudiés et l'évolution des photoproduits formés ont été suivies par CLHP. Une série de chromatogrammes obtenus au cours du traitement du 2,4-D par le procédé photo-Fenton est présentée à titre d'exemple dans la *figure 3*. Ces chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive du 2,4-D, accompagnée de la formation de photoproduits aromatiques. Les concentrations de ces derniers augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leur tour. La réaction de dégradation des photoproduits par les radicaux OH^\bullet entre en compétition avec celle du 2,4-D lorsque leurs concentrations deviennent comparables. Le suivi chromatographique des solutions étudiées permet de construire les courbes de dégradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque herbicide étudié, et par conséquent de comparer l'efficacité des différents systèmes utilisés.

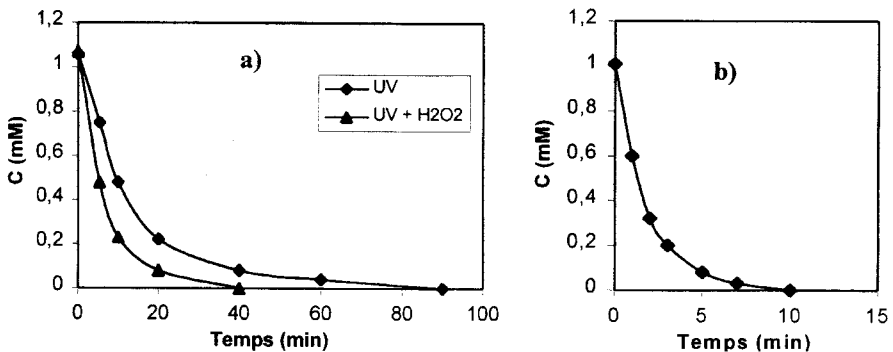


Figure 4 Exemple de courbes cinétiques de dégradation photochimique pour le MCPP.

a) UV seul ($C_0 = 1,06$ mM) et UV/H₂O₂ ($C_0 = 1,07$ mM), b) UV/H₂O₂/Fe^{III} ($C_0 = 1,01$ mM).

Example of kinetic of photochemical degradation for the MCPP.

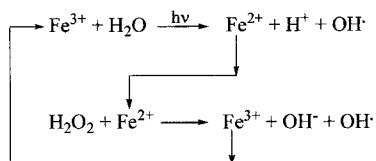
a) UV alone ($C_0 = 1,06$ mM) and UV/H₂O₂ ($C_0 = 1,07$ mM), b) UV/H₂O₂/Fe^{III} system ($C_0 = 1,01$ mM).

3.1.1 L'acide 2- (2-méthyl-4-chlorophénoxy)propionique (MCPP)

On remarque que la destruction partielle du MCPP par la méthode UV direct (*figure 4a*) nécessite plus d'une heure et demi d'irradiation, ce qui représente une durée trop longue. De plus l'étude des chromatogrammes nous montre qu'au bout de trois heures, il reste encore des intermédiaires dans le milieu réactionnel. Ce long temps d'irradiation a aussi l'inconvénient de diminuer d'une façon significative la durée de vie de la lampe et d'augmenter ainsi le coût du traitement. Afin d'obtenir de meilleurs résultats à faible coût, on peut utiliser la photolyse de l'eau oxygénée (H₂O₂), ce qui permet de réduire le temps de dégradation du MCPP à 40 min (*figure 4a*). On obtient par ce système UV/H₂O₂ de meilleurs résultats avec un temps d'irradiation plus court. L'apport d'eau

oxygénée joue donc un rôle important dans la photo-réaction et permet d'abaisser le coût de traitement. Dans ce système, le MCPP est dégradé par l'action oxydante des radicaux hydroxyles formés par photolyse de l'eau oxygénée.

L'utilisation du système UV/H₂O₂/ Fe^{III} (procédé photo-Fenton) permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative. La vitesse de production des radicaux hydroxyles est plus importante, car la photolyse d'ions ferriques à 254 nm non seulement produit des radicaux OH^{*} supplémentaires, mais aussi catalyse la réaction de Fenton :



Les radicaux hydroxyles ainsi formés vont réagir avec la matière organique jusqu'à atteindre la minéralisation totale de celle-ci, si les conditions opératoires le permettent (COLONNA *et al.*, 1999).

Le procédé photo-Fenton permet de dégrader totalement le MCPP en moins de 10 min (*figure 4b*). Grâce à ce système il est possible de réduire le temps d'irradiation d'environ 88 % par rapport à UV seul et de 75 % par rapport à la combinaison UV/H₂O₂. Le système photo-Fenton qui produit des ions ferreux par voie catalytique permet donc d'obtenir une vitesse de dégradation très rapide.

3.1.2 L'acide (2-méthyl-4-chlorophénoxy)acétique (MCPA)

Le MCPA s'avère plus facile à solubiliser et aussi à dégrader que le MCPP. Les courbes cinétiques de dégradation photochimique du MCPA montrent que les temps de traitement par UV seul et par UV/H₂O₂ sont respectivement de 60 min et de 20 min.

Le suivi cinétique de la réaction photo-Fenton indique également dans ce cas une diminution considérable du temps d'irradiation. On passe aussi d'une durée d'irradiation d'une heure dans le cas de l'UV seul à une durée de 7 minutes avec la combinaison UV/H₂O₂/Fe^{III}, soit un gain d'énergie de près de 90 %. On constate également qu'il est plus facile de dégrader le MCPA que le MCPP. La présence d'un groupement -CH₂ supplémentaire dans la chaîne latérale de la molécule de MCPP pourrait être à l'origine de cette différence. En effet, si l'on admet que la première attaque a lieu au niveau de la liaison O-CH₂, la présence d'un second groupe -CH₂- entre les fonctions phénoxy et carboxyle pourrait réduire l'effet électro-attracteur du groupe -COOH, ce qui diminuerait la réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles et abaisserait ainsi la vitesse de dégradation de la molécule.

3.1.3 L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

Le 2,4-D est une molécule qui possède deux atomes de chlore ce qui rend sa dégradation plus difficile que celle des molécules monochlorées, le MCPP et le MCPA. Sa dégradation par photodécomposition (UV seul) n'est pas complète au bout de trois heures, tandis que le traitement par le système UV/H₂O₂

ne nécessite que 60 minutes (*figure 5a*). En revanche, l'application du procédé photo-Fenton diminue de façon significative le temps d'irradiation nécessaire à une dégradation complète, le faisant passer de 180 min (UV seul) à 40 min (*figure 5b*).

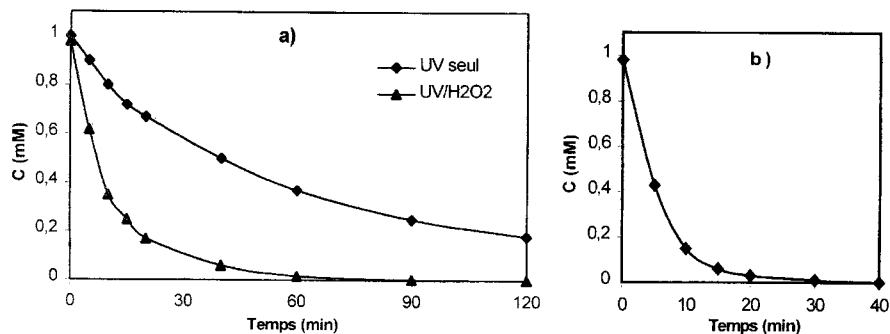


Figure 5 Exemple de courbes cinétiques de dégradation photochimique pour le 2,4-D.

a) UV seul ($C_0 = 1,0$ mM) et UV/H₂O₂ ($C_0 = 0,98$ mM), b) système UV/H₂O₂/ Fe^{III} ($C_0 = 0,98$ mM).

Example of kinetic of photochemical degradation for the 2,4-D.

a) UV alone ($C_0 = 1,0$ mM) and UV/H₂O₂ ($C_0 = 0,98$ mM) systems, b) UV/H₂O₂/ Fe^{III} ($C_0 = 0,98$ mM) system.

L'analyse des chromatogrammes (*figure 3*) a permis de quantifier la solution de départ, de déterminer le temps de rétention (10.5 min pour le 4-D) et de suivre la dégradation de l'herbicide et l'évolution des produits intermédiaires ainsi que leur élimination. On remarque que les photoproduits se forment en 5 min d'irradiation et évoluent assez rapidement en fonction de temps. Nous avons pu identifier deux intermédiaires majoritaires en comparant leur temps de rétention à ceux de standards : la chlorobenzoquinone (CBQ, $t_R = 5,05$ min), formée par oxydation du 2-chlorohydroquinone, et le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP, $t_R = 13,25$ min).

Largement utilisée dans l'agriculture, la molécule de 2,4-D a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques. Il ressort de ces études un certain nombre de mécanismes de dégradation dont ceux proposés par HERRMANN et GUILLARD (1999) et OTURAN (2000) et basés respectivement sur les procédés de photocatalyse et d'électro-Fenton. Les premiers produits formés par la réaction avec les radicaux hydroxyyles sont des dichlorophénols. La polyhydroxylation de ces premiers intermédiaires conduit à une rupture oxydante d'une liaison au niveau du cycle aromatique. Cette rupture est particulièrement favorisée lorsque le cycle aromatique comporte deux substituants adjacents électro-attracteurs. Le départ des atomes de chlore peut avoir lieu par une réaction de transfert électronique, aussi bien au niveau des intermédiaires aromatiques qu'à celui des composés aliphatiques formés après l'ouverture du cycle aromatique. Le milieu étant fortement oxydant (OH^{*}, O₂, H₂O₂, Fe^{III}), les composés aliphatiques formés sont oxydés en acides carboxyliques (maléique, oxalique...) avant de subir une rapide minéralisation. Ces renseignements, complétés par l'analyse chro-

matographique qualitative et les mesures de la DCO permettent de proposer pour la dégradation du 2,4-D par les radicaux hydroxyles, un schéma réactionnel simplifié (figure 6) que l'on peut généraliser aux autres herbicides chlorophénoxyalcanoïques.

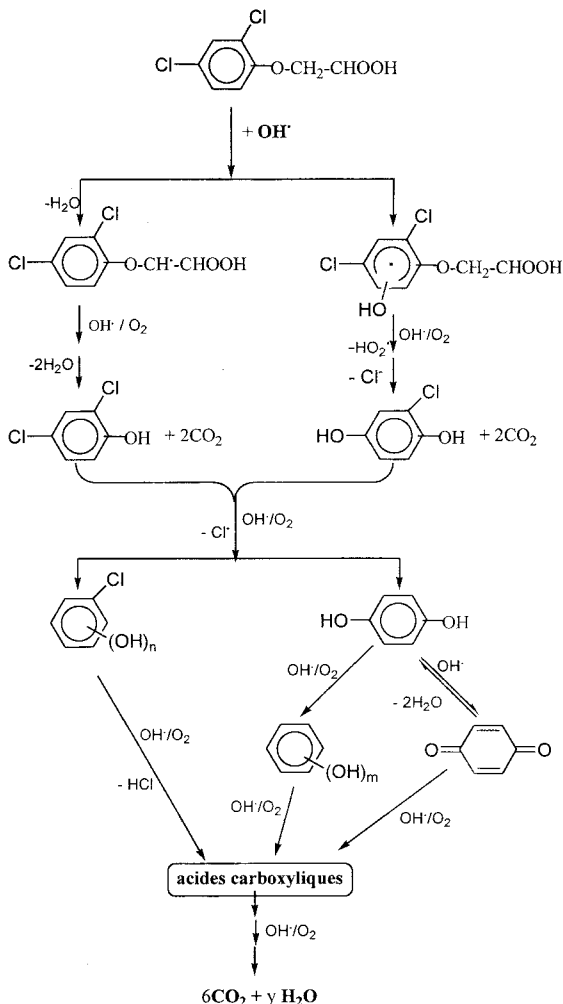


Figure 6 Mécanisme d'oxydation simplifié du 2,4-D par les radicaux hydroxyles.
Simplified oxidation mechanism of 2,4-D by hydroxyl radicals.

3.1.4 L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T)

Dans le cas du MCPP, du MCPA et du 2,4-D, nous avons donc montré que la méthode photo-Fenton conduisait à la dégradation totale du composé de départ et des produits intermédiaires en un temps relativement court. Ces résultats sont conformes à d'autres travaux réalisés par différentes techniques, avec les mêmes molécules en milieux aqueux (OTURAN *et al.*, 1999 ; BRILLAS *et*

al., 2000) et d'autres molécules organiques comme le diuron (MAZELLIER *et al.*, 1997), le bendiocarb (AARON et OTURAN, 2001), le pentachlorophénol (OTURAN *et al.* 2001). Les meilleures performances photochimiques étant données par la technique photo-Fenton, nous avons choisi cette méthode pour l'étude de la dégradation de la molécule de 2,4,5-T.

En effet comme le 2,4,5-T présente trois atomes de chlores sur son cycle aromatique, le nombre de sites libres pour l'addition électrophile des radicaux hydroxyles est plus faible que dans le cas des autres chlorophénoxyalcanoïques. Logiquement on peut donc prédire que sa dégradation nécessitera un temps plus long. En effet l'élimination du composé de départ nécessite 60 minutes d'irradiation, ce qui représente une durée relativement longue pour le procédé photo-Fenton. Ainsi la présence de trois atomes de chlore bloquerait les sites de substitution par les radicaux hydroxyles.

La comparaison des courbes de cinétique de dégradation indique que le 2,4,5-T (3 atomes de chlore) est plus difficile à dégrader que le 2,4-D (2 atomes de chlore). La dégradation des molécules monochlorées (MCPA et MCPP) est beaucoup plus rapide (tableau 1). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par ATKINSON (1987) et OTURAN *et al.* (1999), lesquels ont pu relier la vitesse de dégradation des composés aromatique à l'encombrement du cycle aromatique par les atomes de chlore.

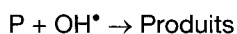
Tableau 1 Comparaison des temps nécessaires pour une dégradation totale de différents herbicides chlorophénoxyalcanoïques par les différents procédés photochimiques étudiés.

Table 1 Comparison of times required for total degradation of different chlorophenoxyacid herbicides by the different photochemical processes examined.

Herbicide chlorophénoxyalcanoïque	Temps (min) pour une dégradation totale		
	UV seul	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /Fe (III)
MCPA	60	20	7
MCPP	90	40	10
2,4-D	> 180	60	40
2,4,5-T	> 240	90	60

3.2 Étude cinétique

Les constantes cinétiques de la réaction des herbicides chlorophénoxyalcanoïques avec les radicaux hydroxyles ont été déterminées par le système UV/H₂O₂ à pH = 7, par compétition avec un composé de référence. Pour éliminer l'interférence des photoproduits, les mesures ont été effectuées au début de la réaction (5 min < t < 7 min). En considérant la réaction des radicaux OH* sur l'herbicide P :



l'expression cinétique s'écrit :

$$v = -dP/dt = k_p[OH^*][P] \quad (1)$$

avec $[P]$ = concentration en herbicide chlorophénoxyalcanoïque. L'intégration de cette équation donne :

$$\ln([P]_0/[P]_t) = k_p[OH^*]t \quad (3)$$

Dans le cas d'un compétiteur standard S , on a, de même manière :

$$\ln([S]_0/[S]_t) = k_s[OH^*]t \quad (4)$$

La constante k_s étant connue, le rapport des équations (3) et (4) nous permet d'écrire :

$$\ln([P]_0/[P]_t) = (k_p/k_s)\ln([S]_0/[S]_t) \quad (5)$$

En traçant $\ln([P]_0/[P]_t)$ en fonction de $\ln([S]_0/[S]_t)$ on obtient le rapport des constantes k_p/k_s et par conséquent la valeur de k_p . Les constantes de vitesse k_p , déterminées par compétition avec le 2,4-D pris comme référence (MABURY et CROSBY, 1996 ; HAAG et YAO, 1992) sont données dans le *tableau 2*. Ces résultats montrent que parmi les herbicides étudiés le 2,4,5-T est l'herbicide le moins réactif tandis que le MCPA est celui le plus réactif vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

Tableau 2 Constantes de vitesse de réaction des herbicides chlorophénoxyalcanoïques avec les radicaux hydroxyles produits par photolyse de H_2O_2 à pH 7.

Table 2 Rate constants for the reaction of chlorophenoxyalcanoic acid herbicides with hydroxyl radicals produced by photolysis of H_2O_2 at pH 7.

Herbicide chlorophénoxyalcanoïque	Constante relative k_p/k_s	k_s^a ($10^9 M^{-1} s^{-1}$)	k_s^b ($10^9 M^{-1} s^{-1}$)
2,4-D (S)	1,0	1,7	5,0
2,4,5-T	0,88	1,5	4,4
2,4-DP	0,97	1,6	4,8
MCPP	1,9	3,2	9,5
MCPA	2,1	3,6	10,5

^a MABURY et CROSBY, 1996

^b HAAG et YAO, 1992

Nous avons trouvé que les cinétiques initiales de réaction obéissaient à un pseudo 1^{er} ordre pour tous les herbicides étudiés et pour les trois traitements :

$$v = k_{app}[P] \quad (6)$$

En considérant l'hypothèse de l'état quasi stationnaire pour $[OH^*]$ et dans le cas des procédés UV/ H_2O_2 et photo-Fenton, on a $k_{app} = k[OH^*]$. Les mesures cinétiques ont été effectuées au début du traitement photochimique lorsque les concentrations des photoproduits sont négligeables devant celle de l'herbicide

de départ. Le cas du MCPP est donné dans la *figure 7* à titre d'exemple. Le procédé photo-Fenton aboutit à une valeur de k_{app} qui s'avère 8 à 10 fois plus grande que dans le cas l'UV seul et 2 à 3 fois plus grande que pour le procédé UV/H₂O₂ (*tableau 3*) selon le composé.

Tableau 3 Valeurs des constantes de vitesse apparentes (k_{app}) pour la photoréaction des herbicides chlorophénoxyalcanoïques avec OH^{*}, déterminées selon différents procédés photochimiques.

Table 3 Values of the apparent (k_{app}) rate constants for the photoreaction of chlorophenoxyalcanoic acid herbicides with OH^{*} corresponding to the different photochemical processes.

Composé	Procédé de traitement	k_{app} (s ⁻¹)
MCPA	Photo-Fenton	0,55
	UV/H ₂ O ₂	0,19
	UV direct	0,09
MCPP	Photo-Fenton	0,50
	UV/H ₂ O ₂	0,16
	UV direct	0,06
2,4-D	Photo-Fenton	0,20
	UV/H ₂ O ₂	0,09
	UV direct	0,02
2,4,5-T	Photo-Fenton	0,14
	UV/H ₂ O ₂	0,07
	UV direct	0,015

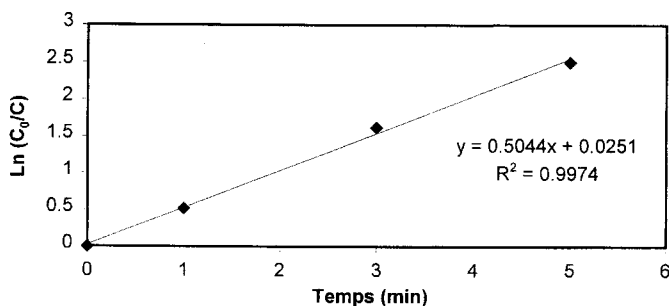


Figure 7 Cinétique de dégradation photochimique de pseudo 1^{er} ordre pour le MCPP ($C_0 = 1,01$ mM) selon le procédé photo-Fenton.

Pseudo first-order kinetics of the photochemical degradation of MCPP ($C_0 = 1,01$ mM) using the photo-Fenton process.

Les valeurs des rendements quantiques apparents ϕ_{app} (tableau 4) s'avèrent nettement plus élevées pour le procédé photo-Fenton ($0,51 < \phi_{app} < 1,11$) que pour les procédés UV/H₂O₂ ($0,36 < \phi_{app} < 0,77$) et UV seul ($0,10 < \phi_{app} < 0,41$). Ces valeurs diminuent lorsque l'on passe du MCPA au 2,4,5-T, conformément aux résultats cinétiques précédents.

Tableau 4 Rendements quantiques apparents de la photoréaction des herbicides chlorophénoxyalcanoïques avec OH[•] selon les différents procédés photochimiques.

Table 4 Apparent quantum yields of the photoreaction of chlorophenoxy acids herbicides with OH[•] corresponding to different photochemical processes.

Herbicide	Φ_{app}^a		
	UV seul	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}
MCPA	0,41	0,77	1,11
MCPP	0,38	0,73	1,07
2,4-D	0,20	0,51	0,72
2,4,5-T	0,10	0,36	0,58

^a Déterminée par actinométrie chimique à l'aide du système ferrioxalate de potassium (BRAUN *et al.*, 1986).

3.3 Étude de la minéralisation

L'analyse par CLHP, avec un détecteur photochimique UV-visible, ne permet pas d'identifier les composés aliphatiques formés suite à la rupture du cycle aromatique. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer d'autres analyses, telle que la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) et le dosage des chlorures formés au cours du traitement photochimique, pour pouvoir conclure s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ. La mesure de la DCO a donc été appliquée aux différents herbicides étudiés dans ce travail.

Le traitement du MCPA par les méthodes d'irradiation UV seul et UV/H₂O₂ a permis d'éliminer respectivement 69 % et 79 % de la matière organique en 3 heures (figure 8a). Ces deux techniques ne sont donc pas assez efficaces pour réaliser une minéralisation totale de la matière organique présente dans la solution. En revanche, le procédé photo-Fenton semble être mieux adapté, puisqu'il conduit à minéraliser, pendant le même temps, 96 % de matière organique (figure 8a).

Le dosage des ions chlorures formés au cours de ce traitement complète l'étude de la minéralisation. En effet, à la fin du traitement par le procédé photo-Fenton, la concentration en ions chlorures dans le milieu réactionnel atteint une valeur d'environ 1 mmol·L⁻¹ (figure 8b), ce qui correspond à une minéralisation quasi quantitative des atomes de chlore de la molécule de départ.

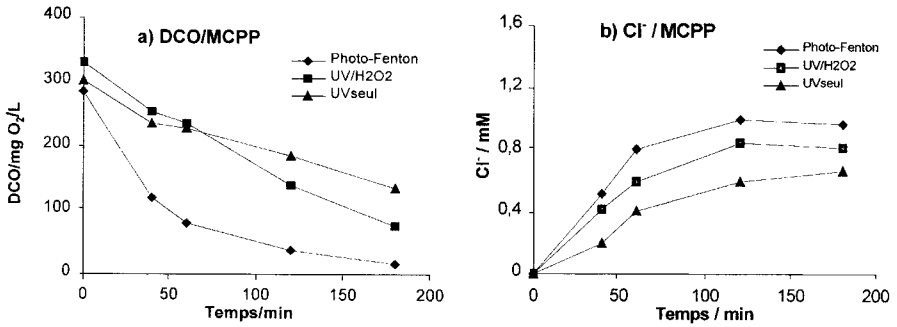


Figure 8 Minéralisation du MCPP en terme de DCO (a) et de quantité d'ions chlorures libérés (b), au cours des traitements photochimiques.

Mineralization of MCPP during the photochemical treatments in term of DCO (a) and Cl⁻ ions liberated (b).

Le traitement photo-Fenton du MCPA a permis de minéraliser 95 % de la matière organique en deux heures d'irradiation au lieu de trois heures pour le MCPP et de libérer une quantité pratiquement stœchiométrique d'ions chlorures. En accord avec les résultats relatifs à l'étude de la photodégradation, le MCPA est donc plus facile à minéraliser que les autres molécules étudiées.

Par ailleurs, environ 35 % du 2,4-D sont éliminés par UV seul, alors que le procédé UV/H₂O₂ a permis de détruire 56 % du 2,4-D. Le procédé photo-Fenton a donné lieu à une minéralisation de 80 % de la matière organique avec une libération d'environ 2 mM d'ions chlorures (figure 9).

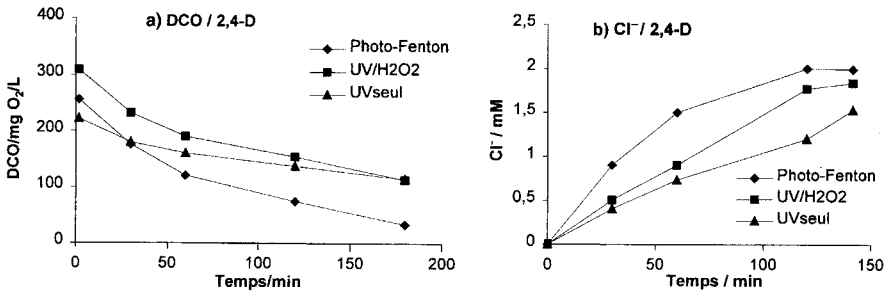


Figure 9 Minéralisation du 2,4-D, au cours des traitements photochimiques, en terme de DCO (a), libération d'ions chlorures (b).

Mineralization of 2,4-D during the photochemical treatments in term of DCO (a) and Cl⁻ ions liberated (b).

Dans le cas du 2,4-DP, le traitement par les procédés UV seul, UV/H₂O₂ et photo-Fenton a permis d'éliminer, respectivement, 42 %, 79 % et 94 % de la matière organique en terme de DCO et de libérer environ 2 mM d'ions chlorures dans les solutions de 2,4-DP.

Enfin, en ce qui concerne le 2,4,5-T, le traitement par le procédé photo-Fenton a permis de minéraliser, en terme de DCO, 89 % de cet herbicide en environ 3 heures. Comme on l'a remarqué précédemment, le fait que cette molécule contienne trois atomes de chlore rend sa dégradation difficile. Le 2,4,5-T nécessite une dose plus élevée de H_2O_2 et une durée d'irradiation plus importante que les autres herbicides afin d'obtenir une minéralisation quasi totale (figure 10).

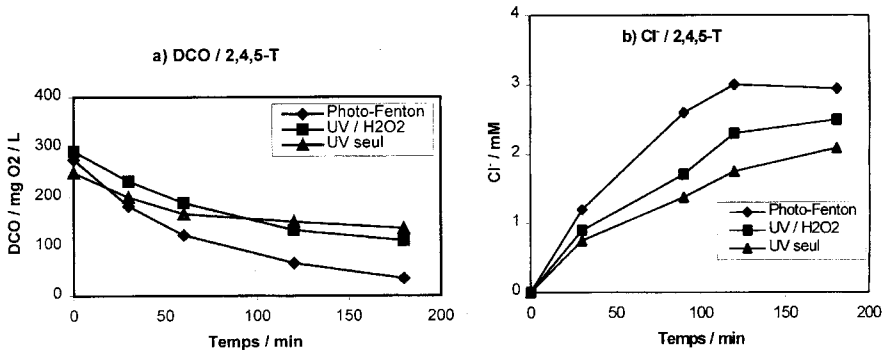


Figure 10 Minéralisation du 2,4,5-T, au cours des traitements photochimiques, en terme de DCO (a), libération d'ions chlorure (b).

Mineralization of 2,4,5-T during the photochemical treatments, expressed in term of DCO (a) and Cl⁻ ions liberated (b).

Les valeurs de la DCO initiale, $DCO_{exp}(t_0)$, et celles après 3 heures de traitement, $DCO_{exp}(3h)$, ainsi que leurs rapports sont présentées dans le *tableau 5*. Le taux de minéralisation, $\tau_{min} = (DCO_{exp}(t_0) - DCO_{exp}(3h))/DCO_{exp}(t_0)$, est nettement plus élevé pour le procédé photo-Fenton ($87\% < \tau_{min} < 95,2\%$) que pour les systèmes UV- H_2O_2 ($16\% < \tau_{min} < 39\%$) et UV seul ($37,5\% < \tau_{min} < 55\%$). En bon accord avec les résultats de dégradation, il s'avère que le MCPA est l'herbicide chlorophénoxyalcanoïque le plus facile à minéraliser tandis que le 2,4,5-T est celui le plus difficile à minéraliser.

Ces résultats montrent que la minéralisation du chlore organique a lieu plus rapidement que celle du carbone organique. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus précédemment. La formation des intermédiaires aromatiques déchlorés a déjà été constatée lors de la dégradation des composés aromatiques par les radicaux hydroxyles. Plusieurs auteurs ont rapporté la formation de dérivés déchlorés comme le 2-chlorobenzoquinone, l'hydroquinone, la benzoquinone et le 1,2,4-trihydroxybenzène lors de la dégradation du 2,4-D (SANCHEZ *et al.*, 1996 ; HERMANN *et al.*, 2000 ; OTURAN, 2000). On trouve dans la littérature des exemples concernant d'autres molécules chloroaromatiques : l'hydroquinone et la benzoquinone à partir du 4-chlorophénol (LEGRINI *et al.*, 1993 ; GUILLARD *et al.*, 1999 ; GHALY *et al.*, 2001), la benzoquinone à partir de la 4-chloroaniline (BRILLAS *et al.*, 1995), etc. La libération d'une quantité stœchiométrique d'ions chlorure ne signifie donc pas une minéralisation totale. La minéralisation du carbone organique peut continuer après la minéralisation totale du chlore organique. En revanche, la mesure de la DCO, qui nous informe sur la minéralisation du carbone organique, permet de faire une évaluation crédible de la minéralisation de la molécule initiale.

Tableau 5 Comparaison des performances de différents procédés photochimiques en terme de DCO.

Table 5 Comparison of results in term of COD for different photochemical processes.

Herbicide	Procédé	DCO _{exp} (t ₀) (g O ₂ /L)	DCO _{exp} (3h) (g O ₂ /L)%	% $\left(\frac{\text{DCO}_{\text{exp}}(3\text{h})}{\text{DCO}_{\text{exp}}(t_0)} \right)$
MCPA	UV seul	320	120	37.5
	UV/H ₂ O ₂	366	59	16
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}	328	16	4.8
MCPP	UV seul	302	122	40
	UV/H ₂ O ₂	330	76	23
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}	285	18	6.3
2,4-D	UV seul	222	114	51
	UV/H ₂ O ₂	309	112	36
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}	258	32	12
2,4-DP	UV seul	280	148	53
	UV/H ₂ O ₂	302	104	34
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}	286	36	12.5
2,4,5-T	UV seul	249	137	55
	UV/H ₂ O ₂	292	114	39
	UV/H ₂ O ₂ /Fe ^{III}	275	35	13

4 – CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons comparé les vitesses de dégradation de l'élimination de la matière organique de cinq herbicides de la famille des chlorophénoxyalcanoïques (MCPP, MCPA, 2,4-D, 2,4-DP et 2,4,5-T) par les procédés UV seul, UV/H₂O₂ et photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe^{III}).

La dégradation des chlorophénoxyalcanoïques par le procédé UV seul est lente et partielle ; elle est respectivement de trois heures, d'une heure et demie et d'une heure pour le 2,4-D, le MCPP et le MCPA. Elle ne permet pas la destruction des photoproduits. La matière organique est éliminée à hauteur d'environ 35 % pour le 2,4-D, 69 % pour le MCPP et 64 % pour le MCPA en deux heures d'irradiation. En revanche, le système basé sur la photolyse de l'eau oxygénée (UV/H₂O₂) a permis de dégrader presque totalement les herbicides

de départ et les produits intermédiaires en des temps moyens compris entre environ 30 min pour le MCPA ou le MCPP et plus de 60 min pour le 2,4-D et 2,4,5-T.

Enfin le procédé photo-Fenton conduit à améliorer de façon significative les performances des traitements photochimiques, car le temps d'irradiation se trouve diminué du fait de la combinaison de l'irradiation photochimique avec la réaction de Fenton : 7 min pour le MCPA, 10 min pour le MCPP, 40 min pour le 2,4-D et 60 min pour le 2,4,5-T. Le temps d'irradiation relativement long de ce dernier composé est probablement dû à l'encombrement du cycle aromatique par les atomes du chlore. En outre, cette technique a permis aussi de minéraliser totalement le MCPP et ses photoproduits (96 %). La minéralisation du MCPA atteint 95 % en deux heures d'irradiation. Par ailleurs, 80 % et 89 % de la matière organique en terme de DCO sont éliminés respectivement dans le cas des molécules de 2,4-D et de 2,4,5-T. Ces deux dernières molécules nécessitent un temps d'irradiation plus long ou une dose totale plus importante de peroxyde d'oxygène.

Les résultats de cette étude montrent que le procédé photo-Fenton peut être appliqué à la décontamination d'effluents pollués par des pesticides.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AARON J.J., OTURAN M.A., 2001. New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications. *Turk J. Chem.*, 25, 509-520.
- AFNOR NF T 90-101, 1971. Norme française homologuée, JO du 2 septembre 1971.
- ATKINSON R., 1987. Estimation of OH⁻ radical reaction-rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-para-dioxines and benzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 305-307.
- BALDONI-ANDREY P., 2001. Étude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton. *Thèse de doctorat* d'Université de Poitiers.
- BARBENI M., MINERO C., PELIZETTI E., SERPONE N., 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2237.
- BISHOP D.F., STERN G., FLEISCHMANN M., MARSHALL L.S., 1968. Hydrogene peroxide catalytic oxidation in municipal waste waters. *Ind. Eng., Chem. Process Design and Development*, 7, 110-117.
- BRAUN A.M., MAURETT M-T., OLIVEROS E., 1986. « Technologie Photochimique », Presses Polytechniques Romandes, Lausanne (Suisse), chapitre 2, pp. 67-85.
- BRILLAS E., BASTIDA R.M., LLOSA E., CASSADO J., 1995. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 42, 1733-1741.
- BRILLAS E., CALPE J., CASSADO J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidative processes. *Wat. Res.*, 34, 2253-2262.
- BUM G.K., LEE D.S., KANG N., YOON J., 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 33, 2110-2118.
- COLONNA G.M., TULLIO C., BRUNO M., 1999. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 41, 211-220.
- FENTON H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910

- GHALY M.Y., HARTEL G., MAYER R., HASE-NEDER R., 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21, 41-47.
- HAAG W.R., HOIGNE J., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013.
- HAYES W.J., 1991. Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, San Diego, CA, USA, pp. 1-37.
- HERRMANN J.M., GUILLARD C., 2000. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used water. *C. R. Acad. Sci., series IIC, Chem.*, 3(23), 417-422.
- LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M., 1993. Photochemical process for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- MABURY S.A., CROSBY D.G., 1996. Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. *J. Agric. Food Chem.*, 44(7), 1920-1924.
- MASSCHELEIN W.J., DENIS M., LEDENT R., 1977. Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide. *Water & Sewage Works*, 124, 69-72.
- MAZELLIER P., JIRKOVSKY J., BOLTE M., 1997. Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution. *Pestic. Sci.*, 49, 259-267.
- OTURAN M.A., OTURAN N., LAHITTE C., TREVIN S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem., Sci.*, 507, 96-102.
- OTURAN M.A., 2000. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants : Application to 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 475-482.
- OTURAN M.A., AARON J.J., OTURAN N., PINSON J., 1999. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55, 558-562.
- RAMIREZ ZAMORA R.M., SEUX R., 1999. Oxydation du diuron et identification de quelques sous produits de la réaction. *Rev. Sci. Eau*, 12(3), 545-560.
- TOMLIN C.D.S., 1994. The Pesticide Manual, incorporating the Agricultural Handbook, 10th edition. British Crop Protection Council, Farnham, Royaume-Uni.
- VON SONNTAG C., SCHUCHMANN H.P., 1991. The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solutions with the help of radiation-chemical methods. *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1229-1253.
- WALLING C., JOHNSON R.A., 1975. Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 363-367.
- WU K., XIE Y., ZHAO J., HIDAKA, H., 1999. Photo-Fenton degradation of a dye under visible irradiation, *J. Molec. Catalys. A. Chem.*, 144, 77-84.