

Utilisation de l'Energie Solaire dans le Traitement des Eaux : Dégradation Photocatalytique de Micropolluants Organiques en Solution Aqueuse

A. Amine Khodja et T. Sehili

Laboratoire de Photochimie et Environnement, Unité de Recherche de Chimie
Université de Constantine, 25000 Constantine
(Accepté le 20.06.98)

Résumé - Le rayonnement solaire est une voie d'élimination des micro-polluants organiques en solution aqueuse. Parmi les sources lumineuses utilisées, les lampes à vapeur de mercure qui émettent des radiations comprises entre 253,7 et 365 nm. Ces radiations conduisent à une oxydation du 2-hydroxybiphényle (OPP). Le système UV/ZnO a été utilisé pour la minéralisation de OPP, elle a été observée au bout de 23 heures d'irradiation à 365 nm. Le couplage ZnO/H₂O₂ à la lumière UV accélère la vitesse de disparition de OPP. La forme anionique de OPP se dégrade plus rapidement que la forme moléculaire.

Abstract - Solar radiation constitutes one way of elimination of organic micropollutants present in aqueous solution. Amongst light sources used in this field are vapour mercury lamps which irradiate between 253,7 and 365 nm and which have been used in our study. These irradiations led to the oxidation of 2-hydroxybiphenyl (OPP). The system based on UV and ZnO has also been used for the mineralisation of OPP, and this latter happened after a 23 hours irradiation time at 365 nm. Coupling of the ZnO/H₂O₂ system to the UV light increases the rate of disappearance of the OPP. Finally, the anionic form of OPP degrades more quickly than the molar form.

Mots clés: Lampes - Irradiation UV - Photodégradation - Micro-polluant - Photocatalyse - ZnO - OPP - Radicaux hydroxyles.

1. INTRODUCTION

La contamination de certaines eaux souterraines par des micropolluants organiques provenant des rejets industriels et de l'activité agricole pose d'importants problèmes de traitements en vue de leur potabilisation. Le traitement de ces eaux peut être réalisé par la combinaison de plusieurs étapes de traitements comme le stripping, l'oxydation chimique ou biologique et l'adsorption sur charbon actif. Sur le plan chimique, la dégradation de ces micropolluants généralement réfractaires aux oxydants classiques peut être obtenue par voie radicalaire, en particulier avec les radicaux hydroxyles OH[•]. Le procédé du couplage du rayonnement ultra-violet et ZnO avec le peroxyde d'hydrogène paraît efficace afin de générer des radicaux hydroxyles entités hautement réactives ($k = 10^7$ à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) en milieu aqueux et peuvent réagir sur les composés organiques [1-5]. Les rayonnements UV sont des ondes électromagnétiques dont le spectre se situe entre 100 et 400 nm. Ce spectre peut être subdivisé en trois bandes qui induisent des effets différents (Fig. 1).

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excités. Les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner par l'émission de radiations lumineuses et peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau luminescent :

- les lampes à arcs
- les lampes à incandescence
- les lampes et tubes fluorescents
- les lasers

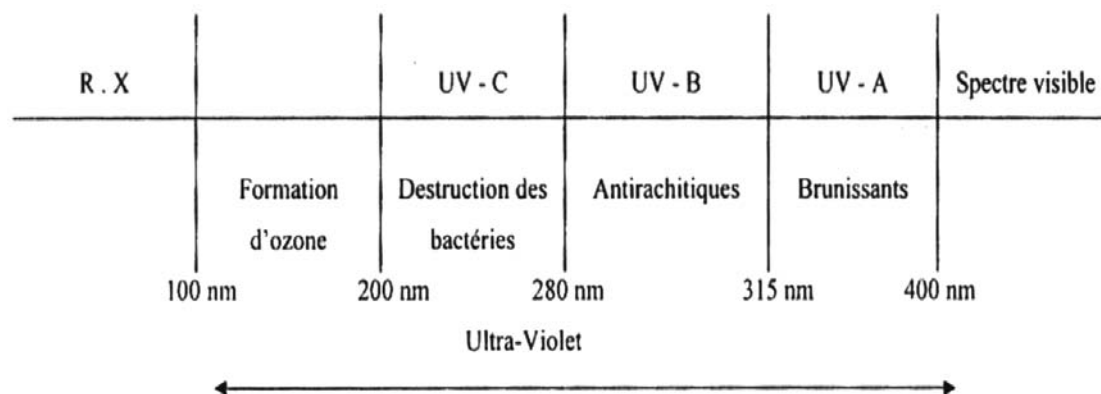


Fig. 1: Spectre des rayons Ultra - Violets et leurs effets

Parmi les sources citées ci-dessus, les lampes à vapeur de mercure utilisées dans la génération du rayonnement UV nous ont servi de sources d'excitation au cours de notre étude. Plusieurs auteurs ont montré l'efficacité de la photocatalyse hétérogène vis-à-vis de la dégradation de composés organiques aromatiques [6-9].

Généralement, l'hydroxylation du noyau benzénique serait la première étape de l'oxydation, cependant des désaccords apparaissent sur le mécanisme réactionnel conduisant à la possible minéralisation.

Récemment la transformation des chlorophénols [10] et du phénol [11] a été étudiée en présence d'oxyde de zinc. Augugliaro et al. ont comparé l'efficacité de TiO_2 et celle de ZnO [12]. Terzian et al. ont étudié l'oxydation photocatalytique des crésols en présence de TiO_2 [13]. Dans tous les cas, l'oxygène joue un rôle essentiel dans les phénomènes de photocatalyse.

Notre étude a pour objectif d'évaluer les capacités du système ultraviolet/ ZnO et elle porte sur l'identification des produits formés par oxydation photocatalytique de OPP, ainsi que sur l'étude cinétique de la réaction. La minéralisation totale de OPP en présence de ZnO a été observée après 23 heures d'irradiation. Dans ce travail, l'influence du peroxyde d'hydrogène et pH ont été examinés.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1 Réactifs

Le 2-hydroxybiphényle (OPP) dont l'étude est présentée est un produit commercial (Aldrich). Les composés utilisés comme référence pour les analyses sont des produits Merck. Le photocatalyseur utilisé est l'oxyde de zinc, fourni par la société des Mines et Fonderies de zinc de la vieille Montagne, a une surface massique de $9,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un taux d'impuretés de 10^{-4} en élément de plomb, $2 \cdot 10^{-4}$ en élément de fer et $3,5 \cdot 10^{-3}$ en élément cadmium.

2.2 Dispositif d'irradiation

Le système d'irradiation (Fig. 2) est constitué par une lampe placée selon l'un des axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique. Les spectres d'émission des lampe sont représentés sur la figure 3.

Le réacteur en 'pyrex' à double enveloppe permettant une circulation d'eau à 15°C environ est placé selon l'autre axe focal. Il est surmonté de deux tubulures fermées par des robinets, permettant un apport permanent d'oxygène et le prélèvement de la solution à analyser. L'homogénéité du milieu réactionnel assurée par une agitation magnétique.

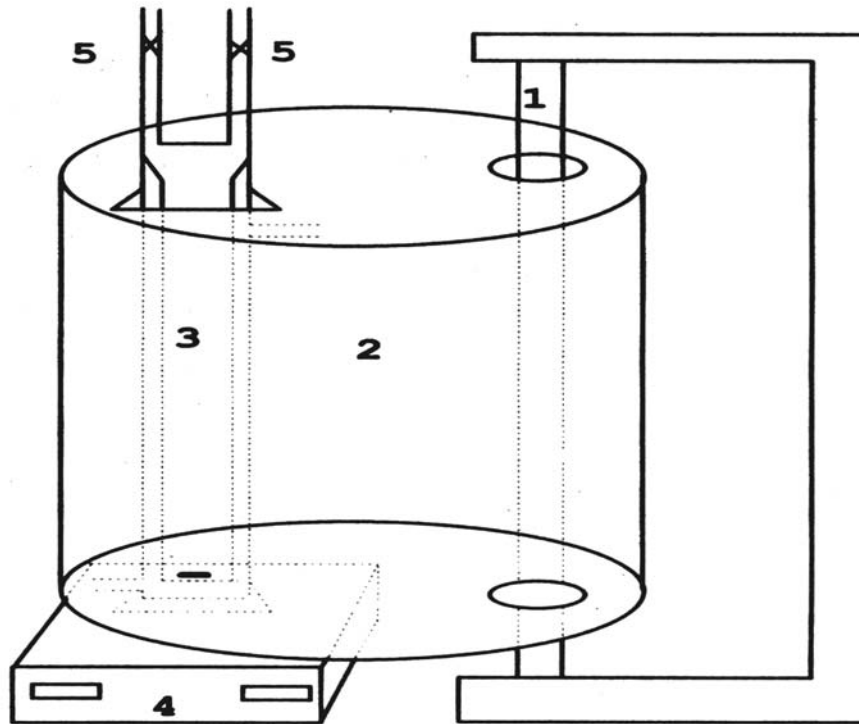


Fig. 2: Dispositif d'irradiation

1. Lampe, 2. Cylindre à base elliptique, 3. Réacteur en pyrex
4. Agitateur, 5. Robinet de remplissage

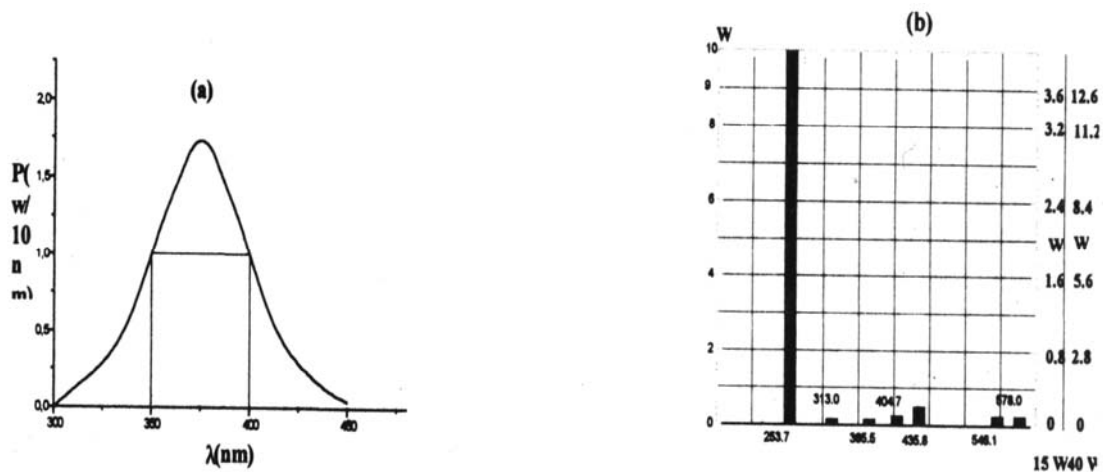


Fig. 3: Spectres d'émission des lampes

(a) Philips TLAD 15W/05 ($\lambda=365$ nm)(b) Lampe germicide TUV 3.0W ($\lambda=254$ nm)

2.3 Analyse

Pour l'identification des intermédiaires réactionnels et pour les études cinétiques, deux techniques ont été utilisées: la chromatographie liquide haute pression (CLHP) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM).

2.3.1 La chromatographie liquide à haute pression (CLHP)

Lors des analyses chromatographiques de OPP, l'éluant utilisé en volume est 60 % en eau et 40 % en méthanol. La colonne d'analyse est une colonne μ BONDAPAK C18 de longueur 25 cm et de diamètre 4,6 mm. Les pompes utilisées sont des pompes Waters modèle 510 et modèle 590. La détection a été réalisée au moyen de spectrophotomètre ultraviolet à longueur d'onde variable., 'L.C spectrophotomètre Lambda-Max Model 481'. La longueur d'onde de détection est fixée à 280 nm. Ce détecteur a permis d'étudier qualitativement et quantitativement l'évolution de la concentration des réactifs et de principaux intermédiaires. L'enregistrement des chromatogrammes a été réalisé avec un intégrateur Waters Data Module.

2.3.2 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CPG/SM)

Le chromatographe utilisé est le NERMAG Service 32 (GC/FID), et la version couplage (GC/MS). La température de l'injecteur 'Splittess' est de 200 °C et le débit d'hélium dans la colonne est d'environ 1 ml/mn. La température du détecteur à ionisation de flamme est de 280 °C. Le détecteur de masse assisté d'un microprocesseur, est un quadripôle, les ions étant générés par impact électronique. L'échantillon injecté est volatilisé puis bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie égale à 70 eV.

3. RESULTATS

3.1 Transformation directe de OPP

Le rendement quantique de la transformation de OPP a été abordé dès 1980 par Coulangéon et al. [14] par mesure de la fluorescence, puis repris par Sefar et al. [15]. Ce rendement quantique dépend des conditions d'irradiation. Il est faible en solution désoxygénée quelque soit le pH entre 5 et 14 ($\phi = 0,002$). En solution aérée, il est de 0,02 en milieu neutre, mais atteint 0,15 à pH = 14.

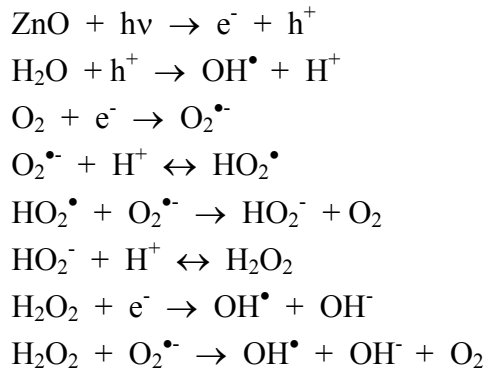
L'irradiation ($\lambda = 254 \text{ nm}$) d'une solution ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) de l'OPP en milieu aéré, conduit à un mélange complexe de photoproduits. Il s'agit de la phénylhydroquinone (PHQ), la phénylbenzoquinone (PBQ), et du 2-hydroxydibenzofuranne (2-DBFOH) et deux autres produits non identifiés. Ils ont été isolés par HPLC préparative, l'analyse par spectroscopie de masse indique que ces deux derniers présentent des structures isomériques.

3.2 Transformation indirecte de OPP

3.2.1 Excitation de l'oxyde de zinc (ZnO)

Markham et Laidler, en 1953, ont mis en évidence les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc dans l'eau [16]. Mais ce n'est qu'en 1975 que Cary et al. ont proposé une nouvelle technique utilisant le bioxyde de titane (TiO_2) excité par des radiations ultraviolettes pour déchlorer des polychlorobiphényles [17]. Depuis, plusieurs équipes se sont intéressés à ces processus de photocatalyse en phase hétérogène dans le but d'épurer les eaux [6, 7, 18]. L'oxyde de zinc utilisé dans notre étude absorbe à des longueurs d'onde inférieurs à 380 nm [19]. L'oxyde de zinc (ZnO) soumis à une excitation d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite soit 3,2 eV, provoque l'éjection d'un électron de la bande de valence (bv) vers la bande de conduction (bc). Il est généralement admis que l'électron libre est capté par l'oxygène, ce qui conduit à la formation d'ions superoxyde, puis après protonation et dismutation, à du peroxyde d'hydrogène [19-22]. Le trou positif peut réagir avec l'eau, avec formation de radicaux hydroxyles. Ces radicaux réagissent avec la plupart des composés aromatiques avec une cinétique contrôlée par la diffusion [23, 24], mais certains auteurs ont

également proposé une réaction directe des trous positifs avec le substituant adsorbés [5, 25, 26].



La création d'une paire électron-trou est à l'origine de l'activité photocatalytique du semi-conducteur. Si les charges photocréées se recombinent rapidement, l'activité catalytique diminue. La phototransformation indirecte fait souvent intervenir les radicaux hydroxyles qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organiques.

3.2.2 Cinétique de disparition de OPP

La photolyse directe à 365 nm de l'OPP est insignifiante. Cependant, il est possible d'étudier la réactivité photocatalytique de ZnO sur l'OPP à cette longueur d'onde. La disparition de l'OPP en présence de ZnO est de 80 % en 100 minutes alors que la minéralisation totale a été observée au bout de 23 heures d'irradiation (Fig. 4).

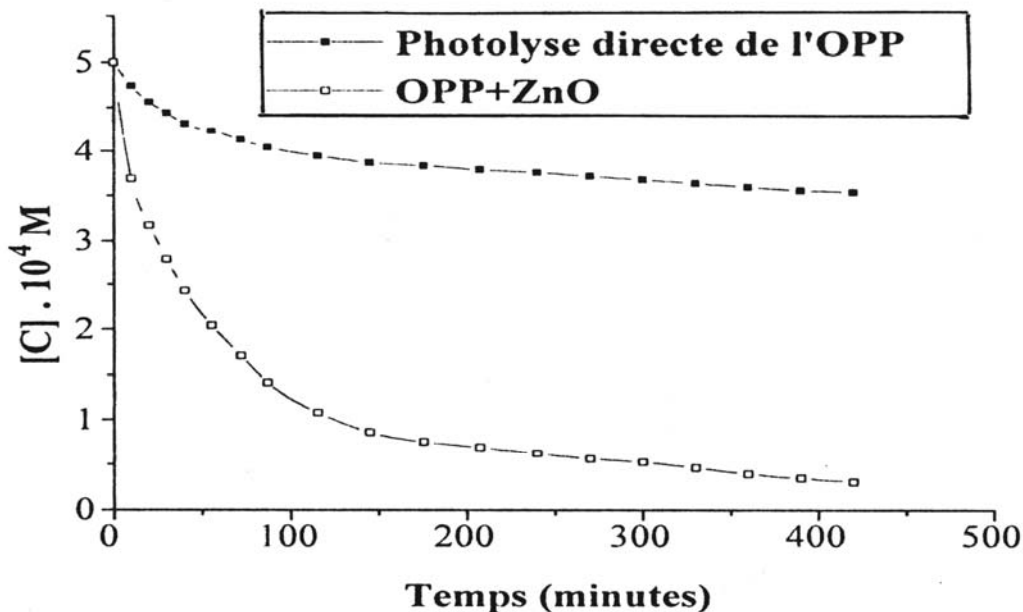


Fig. 4: Cinétique de disparition de OPP

La vitesse de disparition de l'OPP peut dépendre de nombreux paramètres physicochimiques, tels que le spectre d'émission et la puissance de la source ultraviolette.

3.2.3 Identification des photoproduits

L'irradiation d'une solution aqueuse ($5 \cdot 10^{-4}$ M) d'OPP en présence de ZnO (2 g.l^{-1}) à $\lambda = 365 \text{ nm}$ par une lampe représentant une partie du spectre solaire, conduit à un mélange complexe de photoproduits. L'analyse par HPLC a permis de détecter les produits majoritaires correspondant à: l'hydroquinone (HQ), la benzoquinone (BQ), la phénylhydroquinone (PHQ), la phénylbenzoquinone (PBQ), le 2,2'-dihydroxybiphényle ($2,2'\text{BP(OH)}_2$), le 2,3-dihydroxybiphényle ($2,3\text{BP(OH)}_2$) et le 2-hydroxydibenzofuranne (2DBFOH) à l'état de traces. Cette identification a été assurée par comparaison de leur temps de rétention avec ceux des produits de référence. La figure 5 montre l'évolution des concentrations en fonction du temps d'irradiation. On remarque la formation très largement majoritaire de l'hydroquinone.

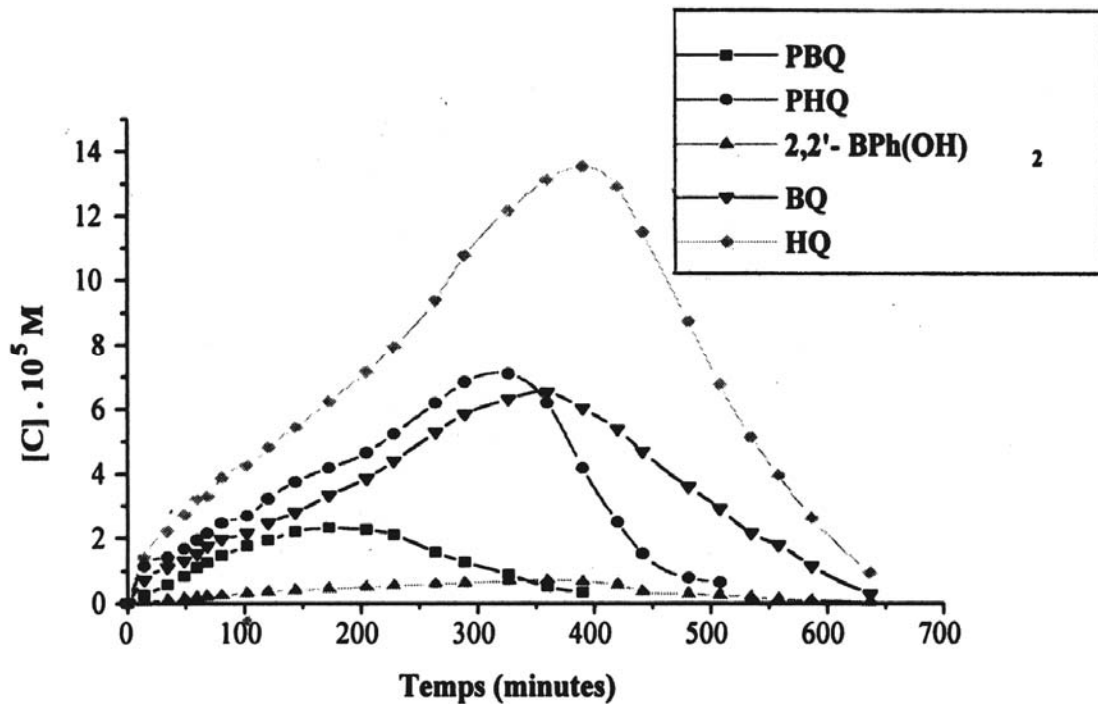


Fig. 5: Evolution des concentrations des photoproduits en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO

3.2.4 Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène

La figure 6 montre la dégradation de l'OPP en fonction du temps et l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène. L'addition de H_2O_2 en présence de ZnO accélère la vitesse initiale de disparition de l'OPP de 7 fois par rapport à la photolyse directe de l'OPP, de 1,5 fois par rapport à celle obtenue en présence de ZnO. Des résultats similaires ont été rapportés dans le cas de la dégradation photocatalytique du phénol par Sclafani et al. [27] et de la benzamide par Oliveira et al. [28].

3.2.5 Effet du pH

L'influence du pH sur la transformation de l'OPP photocatalysée par ZnO a été étudiée à différents pH. La forme anionique disparaît donc plus vite que la forme moléculaire (Fig. 7). Ce résultat confirme la conclusion de M.A. Malouki et al. [2] lors de la transformation des crésols photocatalysée par ZnO ou TiO_2 en solution aqueuse.

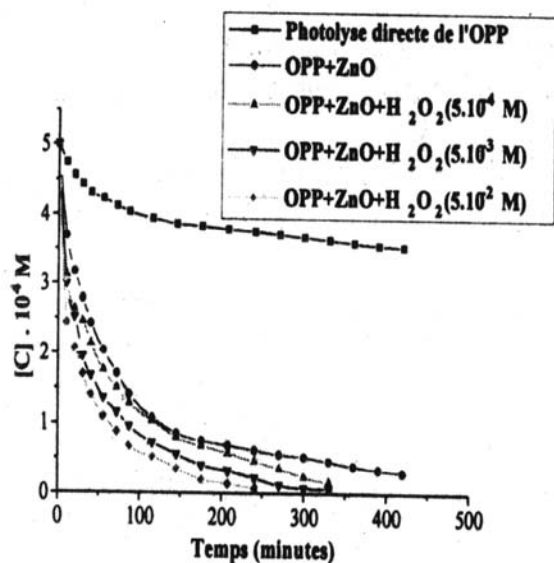


Fig. 6: Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de disparition de OPP

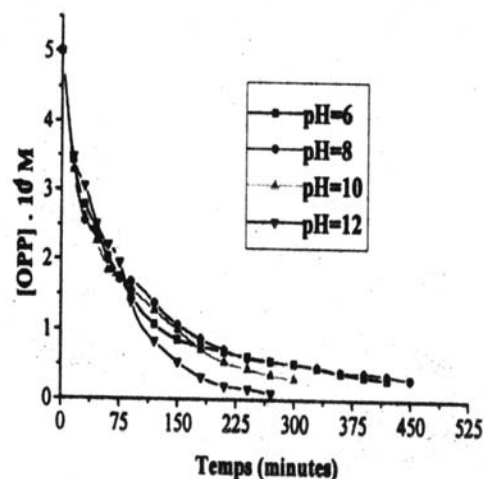


Fig. 7: Influence du pH sur la dégradation de OPP en présence de ZnO

4. CONCLUSION

Au cours de la dégradation de OPP, nous avons d'une part précisé et cherché à interpréter l'influence de divers paramètres spécifiques à la méthode ou à la nature de l'eau à traiter et d'autre part identifié et dosé les intermédiaires de dégradation. Nous avons par ailleurs montré que la dégradation photocatalytique de OPP était nettement accentuée en présence de peroxyde d'hydrogène.

L'ensemble de ces résultats montre que ce procédé pourrait être utilisé indépendamment ou conjointement avec d'autres techniques d'épuration des eaux. La transformation photocatalysée par ZnO dans les conditions expérimentales (pH, température ambiante) s'avère efficace dans la dépollution des eaux.

REFERENCES

- [1] R. Terzian et N. Serpone, J. Photochem. Photobiol, A : Chem., 89, 163-175, 1995.
- [2] M.A. Malouki, T. Sehili et P. Boule, J. Toxicol. Environ. Chem., 55, 235-246, 1996.
- [3] A. Mills et S. Morris, J. Photochem. Photobiol, A : Chem., 84, 305-309, 1994.
- [4] S.T. Martin, C.L. Morrison et M.R. Hoffman, Environ. Sci. Technol., 29, 2567, 1995.
- [5] C. Richard et P. Boule, Solar Energy Materials and Solar Cells, 38, 431-440, 1995.
- [6] E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero, N. Serpone et E. Borgarello, Photocatalysis and Environment, M Schiavello ed., Kluwer Academic Publishers, 469-497, 1988.
- [7] R.W. Matthews, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, E. Pelizzetti et M. Schiavello eds.; Kluwer Academic Publishers, (Dordrecht, the Netherlands), 427-450, 1991.
- [8] I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilburu, F.R.F. Fun and A.J. Bard, J. Phys. Chem., 84, 3207, 1980.
- [9] R.W. Matthews, Wat. Res., 20, 569, 1986.
- [10] T. Sehili, P. Boule et J. Lemaire, J. Photochem. Photobiol., 50, 117, 1989.

- [11] J. Peral, J. Casado et J. Domenich, *J. Photochem. Photobiol., A.- Chem.*, 44, 209, 1988.
- [12] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero et E. Pelizzetti, *J. Toxicol. Environ. Chem.*, 16, 89, 1988.
- [13] R. Terzian, N. Serpone, C. Minero and E. Pelizzetti, *J Catal.*, 128, 352-365, 1991.
- [14] L.M. Coulangeon, G. Perbet, P. Boule et J. Lemaire, *Can. J. Chem.*, 58, 2230, 1980.
- [15] A. Seffar, G. Dauphin et P. Boule, *Chemosphere.*, 16, 1205, 1987.
- [16] M.C. Markham et K.J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, 57, 363-369, 1953.
- [17] J.H. Carey, J. Lawrence et H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16, 697-701 1976.
- [18] D.F. Ollis, E. Pelizzetti et N. Serpone, *Photolysis Fundamentals and Applications* 'Photolysis Fundamentals and Applications, N. Serpone et E. Pelizzetti eds., John Wiley and Sons (Toronto, Canada), Chapter 18, 603- 637, 1989.
- [19] T. Sehili, G. Bonomme et J. Lemaire, *Chemosphere*, 17, 2207, 1988.
- [20] K. Okamoto, Yamamoto, Tanaka, et A.I Taya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, 2015, 1985.
- [21] I. Izumi, W.W. Dun, K.O. Wilbourn, F.R.F. Fan et A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 84, 1980.
- [22] M. Fujihira, Y. Satoh et T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 55, 666, 1982.
- [23] W. Klopffer, G. Kaufmann et R. Frank, *Z Naturforsch., Teil A*, 40, 686, 1985.
- [24] G.V. Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman et A.B.Ross, *J. Phys. Chem. Ref Data*, 17, 513, 1988.
- [25] J. Cunningham et S. Srijaranai, *J. Photochem. Photobiol.*, 58, 361-371, 1991.
- [26] A. Sclafani, L. Palmisano et M. Schiavello, *J. Chem. Soc.*, 94, 829-832, 1990.
- [27] A. Sclafani, L. Palmisano et M. Schiavelo, *Research on Chemical Intermediates*, 18, 211-216, 1992.
- [281] J.C. D'Oliveira, C. Guillard, C. Maillard et P. Pichat, *J. Environ. Sci. Health A18(4)*, 941-962, 1993.