

Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux

Photooxidation of volatile chlorinated hydrocarbons in
aqueous solution in
the presence of hydrogen peroxide

S. GUITTONNEAU (1), J. DE LAAT (1), M. DORE (1), J.P. DUGUET (2) et
C. BONNEL (3)

RÉSUMÉ

Le travail a eu pour but d'étudier l'efficacité de la photolyse du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de quelques composés organochlorés aliphatiques saturés (chlorométhanes et chloroéthanes) en milieu aqueux (pH 7,5). Les expériences ont été réalisées en réacteur statique, avec une lampe basse pression à vapeur de mercure et avec des concentrations initiales en produit chloré de l'ordre de 10^{-6} mol l⁻¹ et en H₂O₂ comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} mol l⁻¹.

Les résultats montrent que le système H₂O₂/UV peut oxyder les composés organochlorés étudiés à l'exception des composés ne possédant pas d'atome d'hydrogène (CCl₄ et C₂Cl₆). Les rendements d'oxydation obtenus avec le réacteur utilisé dépendent du temps de réaction, de la concentration initiale en H₂O₂, du flux photonique et peuvent être nettement diminués par la présence de pièges à radicaux (ions bicarbonates) dans le milieu réactionnel.

(1) Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances. Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex, France.

(2) Société Lyonnaise des Eaux. Laboratoire Central, 38 rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq, France.

(3) ATOCHEM. B.P. 108, 95 rue Danton, 92303 Levallois-Perret, France.

Par ailleurs, une étude cinétique de la photolyse du peroxyde d'hydrogène en absence de matière organique est également présentée.

Mots-clés : composés chlorés volatils, peroxyde d'hydrogène, irradiation UV, cinétique.

SUMMARY

The aim of this work was to study oxidation of certain volatile polychlorinated hydrocarbons, using hydrogen peroxide photo-activated by UV. This research was carried out with different mixtures of diluted aqueous solutions of chloromethanes (CHCl_3 , CCl_4) and chloroethanes ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_5 , CCl_6), which are typical halogenated compounds most frequently found in contaminated groundwater. The effect of the hydrogen peroxide concentration, the light intensity and the bicarbonate concentration on the rate of 1,1,2-trichloroethane (TCE) oxidation was determined. A kinetic study on hydrogen peroxide photolysis in a solution free of organic compounds was also carried out.

EXPERIMENTATION

Experiments were conducted in a batch reactor ($V = 4 \text{ l}$), equipped with an immersed mercury low-pressure lamp. The intensity emitted at 253.7 nm was roughly $2 \cdot 10^{19} \text{ photons s}^{-1}$. The temperature of the reaction mixture was maintained with a regulation system at $16 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 1).

The solutions were prepared in a phosphate buffer ($\mu = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.5$). The outer surface of the lamp was masked with strips of aluminium, so as to obtain various percentages of initial energy (20 to 100 %).

The concentration of the hydrogen peroxide of the samples was determined by spectrophotometry and the chlorinated compounds were analysed by electron capture gas chromatography.

RESULT

Kinetics of hydrogen peroxide photolysis : H_2O_2 was decomposed by UV to produce two hydroxyl radicals. In diluted solutions ($[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-3} \text{ M}$), the concentration decreases in accordance with a first order law. The rate constant depends on the initial light intensity (I_0), on the characteristics of the reactor (volume and distance between the lamp and the wall of the reactor) and on the molar extinction coefficient of the irradiated solution (equation C). The decomposition rate appears to be dependent on pH, the rate of constant rise has been found to be proportional to the dissociation of hydrogen peroxide into its basic form ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{HO}_2^-} = 240 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (figure 2 and 3).

Oxidation of the chlorinated compounds : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ is very efficient for the removal of organic compounds. Preliminary experiments showed that both UV and H_2O_2 treatments do not decompose halogenated compounds. Hydroxyl radicals are extremely reactive and attack organic compounds preferentially by abs-

tracting a hydrogen atom from an organic molecule. This is confirmed by the results which show that chloromethanes and chloroethanes with an H atom are eliminated, but not compounds such as tetrachloride and hexachloroethane (figure 4 to 7).

The effectiveness of an H_2O_2/UV system depends on various parameters. Studies on the TCE elimination show that the oxidation yields an increase when the reaction time, the UV irradiation dose (figure 9b) and the hydrogen peroxide concentration (figure 8) increase. However, the efficiency decreases in the presence of radical traps such as bicarbonate and carbonate ions (figure 10).

Key-words : *volatile chlorinated compounds, hydrogen peroxide, UV-irradiation, kinetic.*

INTRODUCTION

Les composés organohalogénés présentent certains risques pour la santé humaine. De ce fait, ils sont l'objet depuis ces dernières années, de réglementations concernant les concentrations maximales admissibles (ou niveaux guides) dans les eaux de distribution. Parmi les composés organohalogénés, nous pouvons distinguer les composés présents dans les eaux naturelles suite à une contamination d'origine agricole (pesticides, fongicides, herbicides ...) ou industrielle (solvants chlorés ...) et les composés générés au sein même des usines de traitement lors de la chloration des eaux (trihalométhanes ...).

Les analyses effectuées ont permis en particulier de mettre en évidence une contamination de plus en plus importante de certaines nappes par des solvants chlorés (FOLKARD *et al.*, 1984). Le trichloro-1,1,1 éthane et le trichloroéthylène sont les produits volatils les plus fréquemment rencontrés à des concentrations allant de quelques $\mu g l^{-1}$ à plus d'une centaine de $\mu g l^{-1}$. Le cis-dichloro-1,2 éthylène, le tétrachlorure de carbone et le dichloro-1,2 éthane sont également souvent détectés. Les dépôts d'ordures ménagères ou industrielles, et les pollutions engendrées par certaines industries sont les causes principales de contamination des eaux souterraines par ces catégories de composés (ROBERT *et al.*, 1983). Dans les eaux de surface, leurs concentrations sont en général beaucoup plus faibles en raison de leur volatilité.

La production d'eau potable à partir de certaines eaux souterraines polluées nécessite donc la mise en oeuvre de procédés de traitement en vue de réduire leurs concentrations. Certains procédés ont fait l'objet d'études de faisabilité ou de détermination de coûts économiques comme les techniques basées sur un transfert de matière (aération, adsorption sur charbon actif ou sur autres adsorbants) ; (LOVE et EILERS, 1982, LOVE *et al.*, 1984) et les procédés de dégradation par voie biologique (BOUWER et Mc CARTY, 1983).

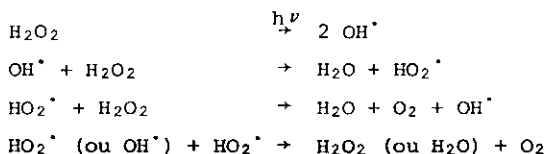
Les procédés d'oxydation chimique utilisant l'ozone, le chlore, le bioxyde de chlore sont inefficaces. Un des moyens d'obtenir sur le plan chimique, une dégradation de ces composés est de générer dans le milieu des entités très réactives, de type radicalaire, en appliquant des systèmes oxydants plus complexes. Parmi les systèmes capables de

former de telles entités et applicables dans le domaine du traitement des eaux, nous citerons :

- la photolyse de l'ozone par les U.V. : O_3/UV (BOURBIGOT *et al.*, 1985 ; PRENGLE *et al.*, 1977) ;
- le système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène : O_3/H_2O_2 (BRUNET *et al.*, 1984 ; SNELLING *et al.*, 1972) ;
- la photolyse du peroxyde d'hydrogène par les UV : H_2O_2/UV (CLARKE et KNOWLES, 1982).

C'est ce dernier système qui a été étudié au cours de ce travail.

La photolyse du peroxyde d'hydrogène à des longueurs d'onde inférieures à 365 nm provoque la coupure de la liaison O-O (BAXENDALE et WILSON, 1957) pour donner naissance à des radicaux hydroxyles (OH^\cdot) qui initient ensuite une succession de réactions en chaîne (HUNT et TAUBE, 1952).



Comparativement aux autres oxydants employés dans le domaine du traitement des eaux, les radicaux hydroxyles possèdent un pouvoir oxydant plus élevé ($E_0 = 2,80$ V) et conduisent à des attaques moins sélectives sur les composés organiques. La réactivité du système H_2O_2/UV dépend de la nature du produit organique à oxyder et peut être très nettement diminuée en présence de pièges à radicaux comme les ions bicarbonates et carbonates (HOIGNE et BADER, 1974).

Ce travail a eu pour objectif d'étudier l'efficacité du système oxydant H_2O_2/UV vis-à-vis de l'élimination de composés organohalogénés volatils saturés. Nous avons en particulier montré l'influence de différents paramètres pouvant modifier l'efficacité du système tels que : le pH, la concentration en H_2O_2 , la concentration en ions bicarbonates et le flux photonique.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

I - Montage

Le réacteur (figure 1) est composé d'une chambre d'irradiation cylindrique en acier inoxydable dans laquelle plonge une lampe à vapeur de mercure protégée par une gaine en quartz. Les réactions photochimiques ont été réalisées en batch et l'homogénéisation des solutions a été assurée par une recirculation du liquide (débit : 60 l h^{-1}). Un système de régulation comprenant une source chaude (ruban chauffant) et une source froide (méthanol à -18°C) permet d'éviter une élévation de température due à l'échauffement de la lampe et de maintenir la température à 16°C . Toutes les expériences ont été réalisées en partant d'un volume initial de solution égal à 4 l correspondant au volume utile du réacteur et du circuit de recirculation.

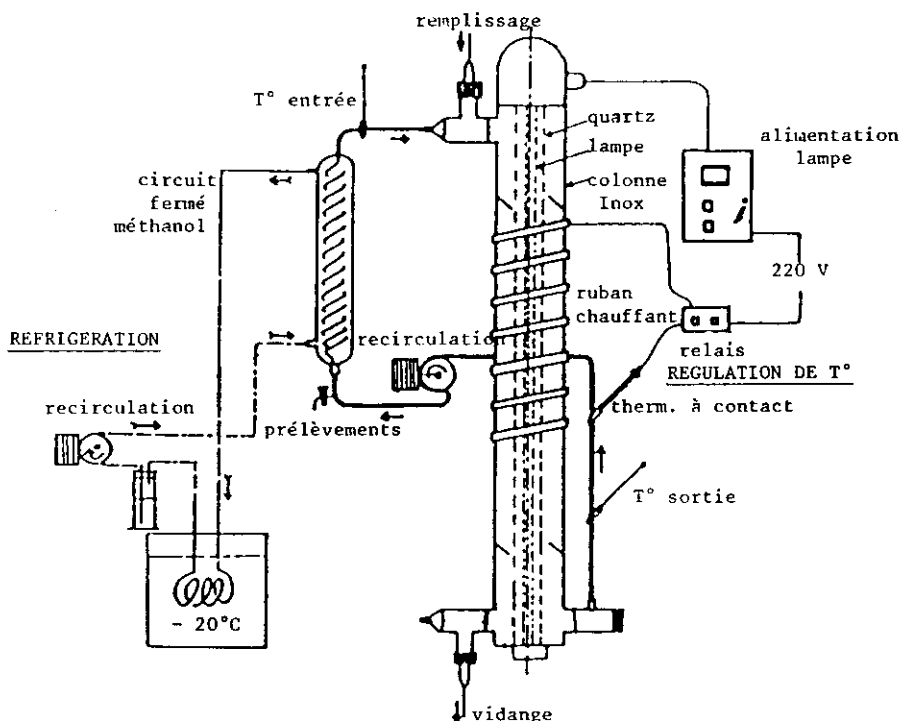


Figure 1.- Montage expérimental.

Figure 1.- Apparatus for H_2O_2/UV oxidation.

□ Caractéristiques du réacteur (Katadyn de type J)

- . hauteur totale : 920 mm
- . hauteur utile : 790 mm
- . diamètre intérieur : 82 mm
- . épaisseur de la lame d'eau : 26 mm

□ Caractéristiques de la lampe (données du constructeur)

- . lampe basse pression à vapeur de mercure (UV-MULTUS)
- . puissance nominale : 40 W
- . puissance émise à 254 nm : 15 W
- . longueur utile : 790 mm
- . diamètre extérieur de l'enveloppe en quartz : 30 mm.

Les lampes basse pression à vapeur de mercure émettent principalement un rayonnement monochromatique à 253,7 nm (BRAUN *et al.*, 1986). Le flux photonique de la lampe utilisée est de l'ordre de $2 \cdot 10^{19}$ photons⁻¹ à 254 nm. Au cours de ce travail nous avons fait varier le flux photonique incident en masquant d'une manière homogène un certain pourcentage de la surface utile de la lampe à l'aide de rubans d'aluminium.

2 - Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avant leur introduction dans le réacteur à partir d'eau ultra-pure fournie par un ensemble MILLIPORE. Les expériences à pH 7,5 ont été réalisées en milieu tamponné (tampon phosphates : force ionique = $2 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹).

Les solutions diluées de peroxyde d'hydrogène ont été préparées à partir d'une solution non stabilisée de H₂O₂ à 30 % massique (produit : MERCK).

3 - Méthodes analytiques

3-1 Dosage de H₂O₂

Les solutions concentrées ont été dosées par iodométrie (MASSCHELEIN, 1977).

Les solutions diluées ont été dosées par deux méthodes différentes selon les concentrations mises en jeu.

Méthode colorimétrique au titane (EISENBERG, 1943). H₂O₂ forme avec le titane en milieu acide, un acide pertitanique qui est dosé par spectrophotométrie ($\lambda = 410$ nm). Cette méthode a été employée pour une gamme de concentrations en H₂O₂ comprise entre 0 et $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹ ($\epsilon = 710$ l mol⁻¹ cm⁻¹, limite de détection : $5 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹).

Dosage par formation d'un complexe de cobalt III tricarbonatocobaltate III : [Co(CO₃)₃] Co (MASSCHELEIN, 1977). Ce complexe est dosé par spectrophotométrie dans l'UV à 260 nm. Cette méthode permet de doser des concentrations en H₂O₂ inférieures à $6 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ ($\epsilon = 1,96 \cdot 10^5$ l mol⁻¹ cm⁻¹, limite de détection : $3 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹).

3-2 Dosage des solvants chlorés

Après extraction au pentane (3 ml) dans des flacons de type pénicilline (60 ml), les produits sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse (colonne OV 17 ; diamètre intérieur : 4 mm ; longueur : 2 m) et détectés à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons. (Chromatographe : PACKARD modèle 427). Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été respectivement égales à 200 et à 300 °C. Celle du four a été comprise entre 100 et 140 °C, selon la nature du produit à doser. La précision du dosage est de l'ordre de ± 3 % pour des concentrations en produits chlorés comprises entre $5 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-6} mol l⁻¹.

3-3 Dosage des chlorures

Parmi les produits d'oxydation, les ions chlorures formés à partir du trichloro-1,1,2 éthane ont été dosés par mercurimétrie (CHARLOT G., 1974) après une préconcentration préalable des échantillons (facteur de concentration : 10) obtenue par évaporation partielle de l'échantillon.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans une première partie de notre travail, nous avons étudié la photolyse de H_2O_2 en absence de composés organiques puis nous avons étudié l'efficacité du système oxydant H_2O_2/UV vis-à-vis de l'élimination de divers solvants chlorés saturés (dérivés en C_1 et C_2) et complété nos résultats par une étude plus détaillée de l'oxydation du trichloro-1,1,2 éthane.

1 - Photolyse de H_2O_2

Les expériences ont été réalisées avec une surface d'irradiation correspondant à 20 % de la surface utile de la lampe.

1-1 Influence du pH

Les solutions de peroxyde d'hydrogène ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) ont été irradiées à des pH variant de 2 à 12. Les résultats reportés dans la figure 2 mettent en évidence une photolyse plus rapide en milieu basique.

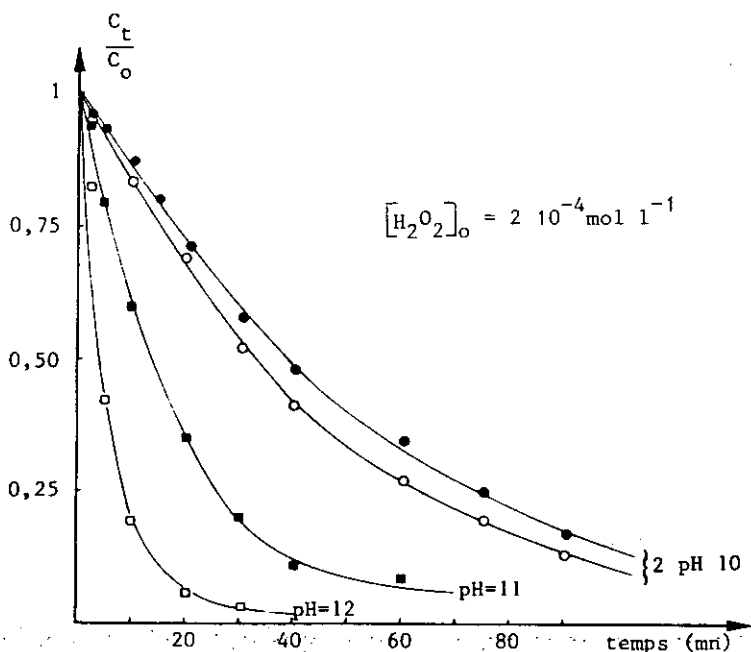


Figure 2.- Influence du pH sur la photolyse de H_2O_2 .

Figure 2.- Effect of pH on the photolysis of H_2O_2 .

Un calcul permet de montrer que la vitesse de décomposition de H_2O_2 obéit à une loi cinétique d'ordre 1 pour nos conditions expérimentales ($[H_2O_2]_0 < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

où la concentration en H_2O_2 représente la somme des concentrations en H_2O_2 et en HO_2^- . Les valeurs des constantes k obtenues sont égales à $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour tout pH inférieur à pH 10. Par contre en milieu basique, l'augmentation de la constante cinétique k (figure 3) indique une plus grande vitesse de décomposition de H_2O_2 lorsque celui-ci se dissocie en HO_2^- ($\text{pK}_a = 11,7$).

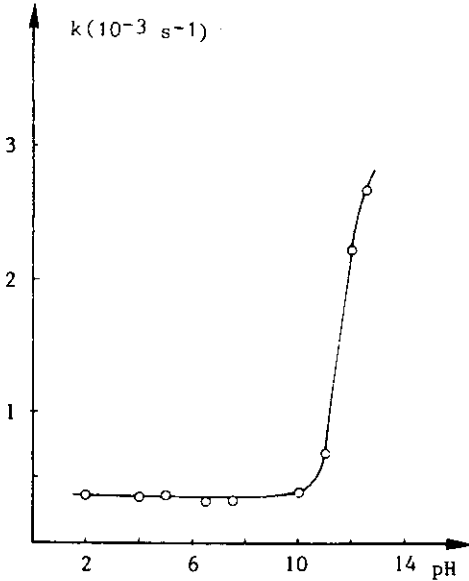


Figure 3.- Evolution de la constante de vitesse en fonction du pH.

Figure 3.- Effect of pH on the kinetic constant value.

la surface totale d'irradiation de la lampe. Des expériences complémentaires réalisées avec toute la surface de la lampe ont donné une valeur égale à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

1-2 Influence de la concentration initiale en H_2O_2

Le tableau 1 donne les valeurs des constantes k obtenues à pH 7,5 pour des concentrations initiales en H_2O_2 comprises entre $2 \cdot 10^{-5}$ et $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

Pour nos conditions expérimentales, les valeurs des constantes cinétiques obtenues sont indépendantes de la concentration en milieu dilué ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) et diminuent lorsque les concentrations initiales en H_2O_2 augmentent. Pour des concentrations en H_2O_2 inférieures à $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, la constante cinétique expérimentale est égale à $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à pH 7,5 et pour une utilisation de 20 % de

Tableau 1.- Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en H_2O_2 (pH = 7,5).

Tableau 1.- Effects of the initial concentration in H_2O_2 on the value of kinetic constant (pH = 7,5).

| $\text{H}_2\text{O}_2_0 \text{ mol l}^{-1}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} |
|---------------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $k \text{ s}^{-1} (\times 10^3)$ | 0,300 | 0,267 | 0,300 | 0,142 | 0,024 |

1-3 Influence des ions bicarbonates et carbonates

Nous avons étudié l'influence de la concentration en bicarbonates (pH = 7,5) et en carbonates (pH = 12) sur la vitesse de décomposition de H₂O₂ (Co = 2 · 10⁻⁵ mol l⁻¹).

Les résultats obtenus ne montrent pas de différence significative, au niveau des valeurs des constantes cinétiques calculées, dans la gamme de concentrations employée (tableau 2).

Tableau 2.- Influence de la concentration en ions bicarbonates (pH = 7,5) et en ions carbonates (pH = 12) sur la valeur de la constante apparente k.

Table 2.- Effects of the concentration of bicarbonate (pH = 7.5) or of carbonate (pH = 12) on the value of the kinetic constant (k).

| HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ⁻⁻ mol l ⁻¹ (× 10 ³) | 0 | 2 | 10 | 40 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| k s ⁻¹ (× 10 ³) à pH = 7,5 | 0,300 | 0,300 | 0,320 | 0,350 |
| k s ⁻¹ (× 10 ³) à pH = 12 | 2,2 | - | 2,4 | 2,2 |

2 - Oxydation de composés chlorés

Le système H₂O₂/UV a été appliqué sur différents mélanges de composés chlorés aliphatiques. Les expériences ont été effectuées à pH 7,5 et pour des concentrations initiales en H₂O₂ égales à 10⁻³ mol l⁻¹ et de l'ordre de 10⁻⁶ mol l⁻¹ pour chaque composé chloré. Compte tenu de la faible vitesse de dégradation de ces composés organochlorés, les expériences ont été réalisées en utilisant toute la surface utile d'irradiation de la lampe.

En raison de la nature des produits étudiés, nous avons suivi l'évolution de la concentration en produits organiques dans le réacteur en fonction du temps pour des solutions soumises soit à une irradiation UV (absence de H₂O₂) soit à une oxydation par le système H₂O₂/UV ; les débits de recirculation étant identiques. Après avoir vérifié que ces composés n'étaient pas décomposés par photolyse UV ou par H₂O₂, la diminution de la concentration de certains dérivés chlorés au cours de la photolyse permet de montrer les pertes dues par volatilisation.

Ainsi dans le cas du mélange contenant du chloroforme (CHCl₃) et du tétrachlorure de carbone (CCl₄), les résultats reportés sur la figure 4 montrent une perte de l'ordre de 20 % pour CHCl₃ et de l'ordre de 40 % pour CCl₄ après une heure de recirculation sous irradiation UV, pertes principalement dues par volatilisation. Avec le système H₂O₂/UV, les courbes obtenues (figure 4) indiquent que le chloroforme peut être dégradé alors que le tétrachlorure de carbone n'est pas du tout oxydé.

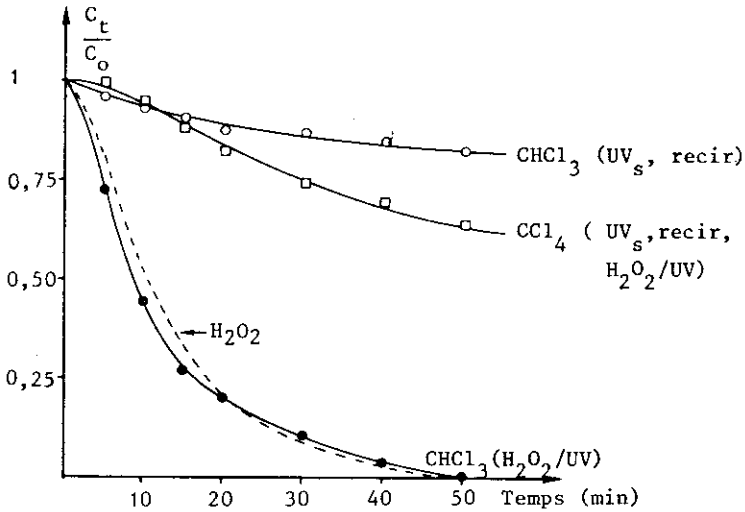


Figure 4.- Oxydation du mélange $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ en absence de H_2O_2 (UV_S , recir) et en présence de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Figure 4.- Oxidation of an aqueous mixture of CCl_4 and CHCl_3 in the absence of H_2O_2 (UV_S , recir) or in the presence of H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

[pH = 7,5 ; $[\text{CCl}_4]_0 = 0,63 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{CHCl}_3]_0 = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$]

Les figures 5, 6 et 7 présentent les résultats obtenus avec divers mélanges de composés chlorés comportant deux atomes de carbone. L'examen de ces courbes permet de montrer que l'hexachloroéthane (C_2Cl_6) n'est pas dégradé par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Pour les autres composés chlorés (tri, tétra et pentachlorés), l'efficacité du système oxydant $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ semble varier selon la nature du composé.

En ce qui concerne, l'évolution de la concentration en H_2O_2 dans le milieu réactionnel ($C_0 = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), nous avons obtenu pour tous les mélanges, les mêmes courbes de disparition de H_2O_2 : 50 % de décomposition au bout de $10 \pm 2 \text{ mn}$, 90 % au bout de $33 \pm 2 \text{ mn}$.

3 - Oxydation du trichloro-1,1,2 éthane

Une étude plus approfondie de la décomposition du trichloro-1,1,2 éthane a été réalisée afin de montrer l'influence de différents paramètres : concentration en H_2O_2 et en ions bicarbonates; flux photonique incident.

3-1 Influence de la concentration en H_2O_2

Des solutions de trichloro-1,1,2 éthane à $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ont été soumises à différents taux d'oxydation à pH 7,5 et avec une surface d'irradiation égale à 20 % de la surface utile. La variation du taux d'oxydation a été obtenue en faisant varier la concentration initiale en H_2O_2 de $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

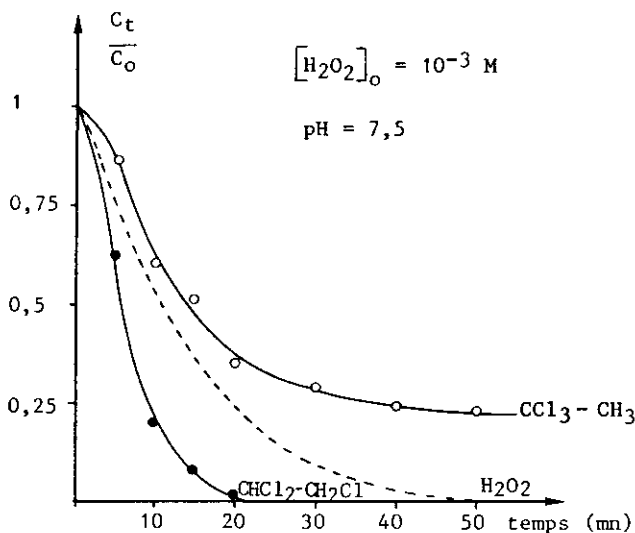


Figure 5.- Oxydation du mélange trichloro-1,1,1 éthane/trichloro-1,1,2 éthane par H_2O_2/UV .

Figure 5.- Oxidation by H_2O_2/UV of an aqueous mixture of 1,1,1-trichloroethane and of 1,1,2-trichloroethane. (pH = 7,5 ; $[CCl_3CH_3]_0 = 0,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[CHCl_2CH_2Cl]_0 = 0,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$)

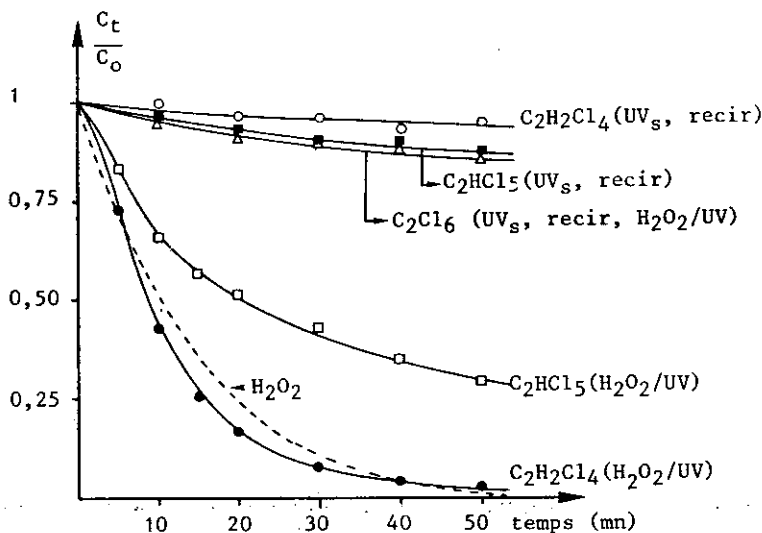


Figure 6.- Oxydation du mélange tétrachloro-1,1,2,2 éthane/pentachloroéthane/hexachloroéthane en absence de H_2O_2 (UV_S , recir) et en présence de H_2O_2 (H_2O_2/UV).

Figure 6.- Oxidation of an aqueous mixture of 1,1,2,2-tetrachloroethane, pentachloroethane and hexachloroethane in the absence of H_2O_2 (UV_S , recir) or in the presence of H_2O_2 (H_2O_2/UV). (pH = 7,5 ; $[CHCl_2CHCl_2]_0 = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[CCl_3CHCl_2]_0 = 0,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[C_2Cl_6]_0 = 0,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

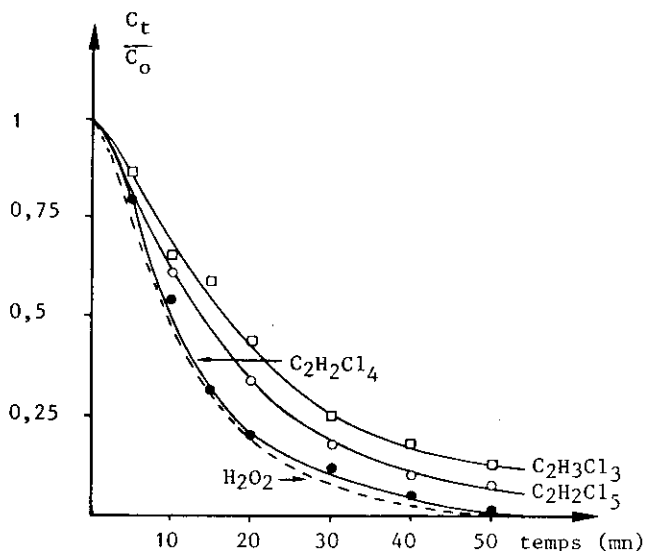


Figure 7.- Oxydation du mélange trichloro-1,1,2 éthane/tétrachloro-1,1,1,2 éthane/pentachloroéthane par H_2O_2/UV .

Figure 7.- Oxidation by H_2O_2/UV for an aqueous mixture of 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane and pentachloroethane.

$[pH = 7,5 ; [CCl_3 CH_3] = 0,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} ;$
 $[CHCl_2 CH_2Cl] = 0,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} ;$
 $[CCl_3 CHCl_2]_0 = 0,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} ; [H_2O_2]_0 = 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}]$

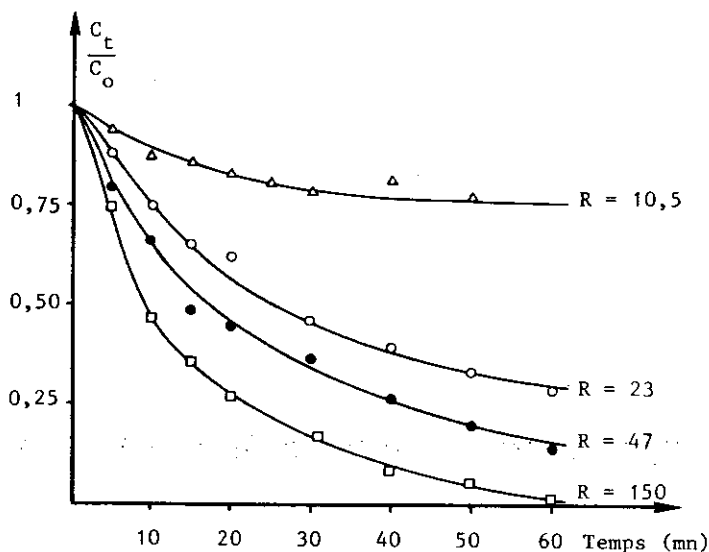


Figure 8.- Influence du rapport molaire $[H_2O_2]/[CHCl_2 CH_2Cl]$ sur la décomposition du trichloro-1,1,2 éthane.

Figure 8.- Influence of the $H_2O_2/CHCl_2CH_2Cl$ molar ratio on the decomposition of 1,1,2-trichloroethane.

$[pH = 7,5 ; [CHCl_2 CH_2Cl]_0 = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}]$

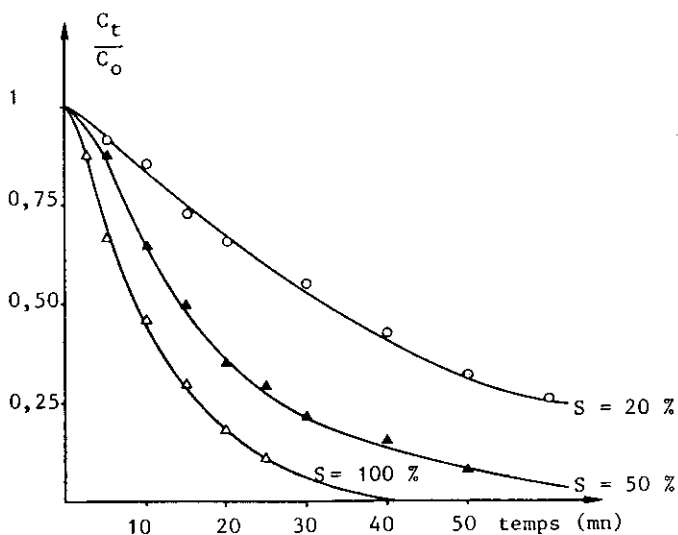


Figure 9a

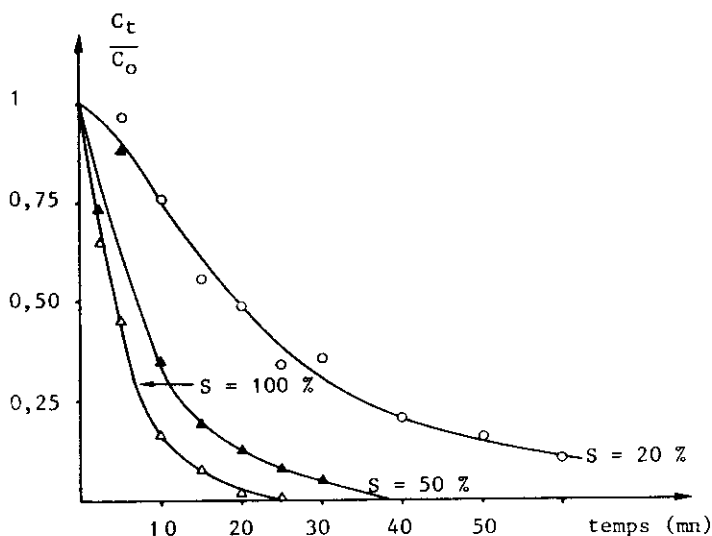


Figure 9b

Figures 9.- Oxydation du trichloro-1,1,2 éthane par H_2O_2/UV ; influence de la surface d'irradiation utilisée sur la décomposition de H_2O_2 (figure 9a) et du trichloro-1,1,2 éthane (figure 9b).

Figures 9.- Oxidation of 1,1,2-trichloroethane : influence of the irradiation area on the decomposition of H_2O_2 (figure 9a) and of 1,1,2-trichloroethane (figure 9b).

$[pH = 7,5 ; [CHCl_2 - CH_2Cl]_0 = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} ;$

$[H_2O_2]_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}]$

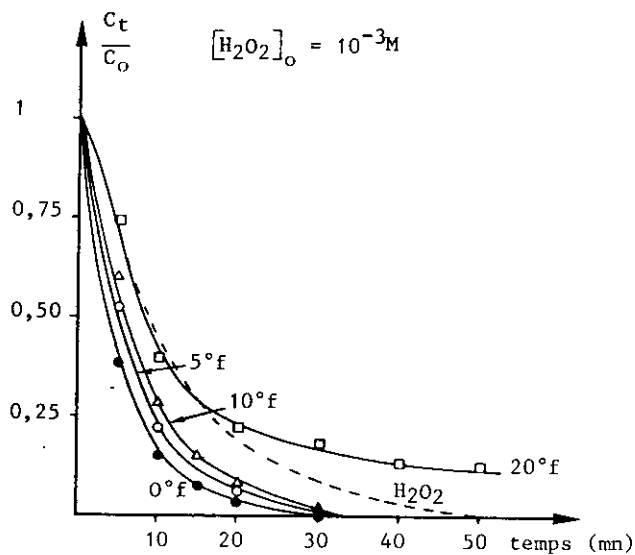


Figure 10a

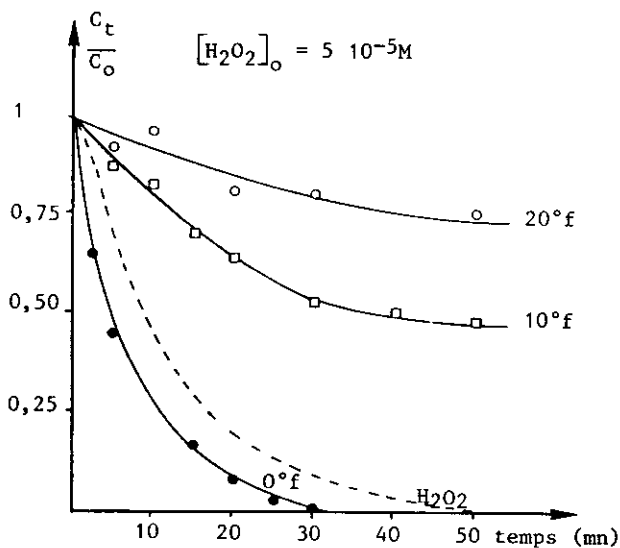


Figure 10b

Figures 10.- Oxydation du trichloro-1,1,2 éthane par H_2O_2/UV : influence de la concentration en ions bicarbonates.

Figures 10.- Influence of bicarbonate concentration on the decomposition of 1,1,2-trichloroethane by H_2O_2/UV .

(pH = 7,5 ; $[CHCl_2CH_2Cl]_0 = 0,80 \pm 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$)

Figure 10a : $[H_2O_2]_0 = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

Figure 10b : $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de décomposition du trichloro-1,1,2 éthane est fonction de la concentration initiale en H₂O₂ (figure 8). Cependant pour des rapports molaires [H₂O₂] / [C₂H₃Cl₃]₀ supérieurs à 30, l'augmentation des rendements d'élimination après 1 heure de réaction n'est pas importante. Pour ce temps de réaction, la concentration résiduelle en H₂O₂ est de l'ordre de 40 % de la concentration initiale.

3-2 Influence du flux photonique

La variation du flux photonique a été réalisée expérimentalement en n'utilisant qu'un certain pourcentage de la surface totale de la lampe : 20, 50 et 100 %. La variation de la surface revient à faire varier le nombre de photons reçus par unité de volume d'eau irradié à l'intérieur du réacteur. Les expériences réalisées à pH 7,5 ([H₂O₂]₀ = 10⁻⁴ mol l⁻¹, [Trichloro-1,1,2 éthane]₀ = 0,7 10⁻⁶ mol l⁻¹) montrent une amélioration des rendements d'élimination du produit organique (figure 9a) lorsque la surface d'irradiation augmente, ce qui est à relier avec l'augmentation de vitesse de décomposition de H₂O₂ dans le réacteur (figure 9b).

3-3 Influence de la concentration en bicarbonates

L'effet inhibiteur des ions bicarbonates a été étudié à pH 7,5 sur des solutions de trichloro-1,1,2 éthane à 0,8 10⁻⁶ mol l⁻¹ et contenant soit 10⁻⁴ mol l⁻¹ soit 10⁻³ mol l⁻¹ en H₂O₂ (surface de lampe utilisée : 100 %).

Les courbes obtenues montrent que l'efficacité du système oxydant H₂O₂/UV est diminuée par la présence de bicarbonates. L'inhibition est d'autant plus marquée que le rapport molaire [H₂O₂]₀/[HCO₃⁻]₀ est faible.

3-4 Produits de fin de réaction

Le dosage des ions chlorures dans le milieu réactionnel ([C₂H₃Cl₃]₀ = 0,6 10⁻⁶ mol l⁻¹ ; [H₂O₂]₀ = 5 10⁻⁵ mol l⁻¹ ; pH = 7,5) a permis de mettre en évidence que l'oxydation du trichloro-1,1,2 éthane conduit à la formation de 3 moles de chlorures par mole de produit organique dégradé.

DISCUSSION

1 - Photolyse de H₂O₂

La photolyse de H₂O₂ conduit à la formation de radicaux hydroxyles. L'équation de vitesse de photolyse de H₂O₂, s'écrit sous la forme suivante :

$$- \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{\Phi_P a}{V} \quad (\text{a})$$

où,

- [H₂O₂] représente la somme des concentrations en espèces moléculaire H₂O₂ et dissociée HO₂⁻ (en mol l⁻¹),

- P_a le flux photonique absorbé par le mélange réactionnel (en Einstein s^{-1}),
- V le volume de la solution irradiée (en l),
- et ϕ le rendement quantique de photolyse. Ce rendement qui est égal à 1 quel que soit le pH de la solution (MÉROUR Y., 1975), signifie que la décomposition d'une molécule de H_2O_2 ou de HO_2^- nécessite l'absorption d'un photon.

En appliquant la loi de BEER-LAMBERT, l'équation (a) devient :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{P_o \phi}{V} (1 - e^{-2,3 \epsilon l [H_2O_2]}) \quad (b)$$

où,

- P_o représente le flux photonique reçu par le mélange réactionnel (en Einstein s^{-1}),
- ϵ le coefficient d'extinction molaire de la solution de H_2O_2 . Cette valeur varie avec le pH : $\epsilon_{H_2O_2} = 20 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
 $\epsilon_{HO_2^-} = 240 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ($pK_a = 11,7$ à $20^\circ C$).
- et l l'épaisseur du film d'eau irradié (trajet optique des photons).

Lorsque le terme $2,3 \epsilon l [H_2O_2]$ est faible (inférieur à 0,1), l'équation (b) peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{2,3 P_o \phi \epsilon l}{V} [H_2O_2] = k [H_2O_2] \quad (c)$$

La vitesse de photolyse peut donc s'écrire, pour certaines conditions expérimentales sous la forme d'une équation cinétique d'ordre apparent égal à 1 par rapport à la concentration en H_2O_2 . La constante cinétique apparente k est alors égale à $\frac{2,3 P_o \phi \epsilon l}{V}$.

Dans le domaine des faibles concentrations initiales en H_2O_2 ($[H_2O_2] < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) les résultats obtenus avec le réacteur utilisé ($l = 2,6 \text{ cm}$) confirment l'équation cinétique du premier ordre. Pour un flux photonique donné, l'augmentation de la constante apparente k en milieu basique peut donc s'expliquer par une plus grande absorption des photons par la forme dissociée de H_2O_2 (figure 3).

Lorsque le peroxyde d'hydrogène est principalement sous forme moléculaire ($pH < 10$), la vitesse de photolyse dépend d'une part de la longueur du trajet optique des photons liée à la technologie du réacteur et d'autre part, du flux photonique qui pénètre dans le milieu réactionnel. Pour le réacteur employé ($l = 2,6 \text{ cm}$), nous avons pu montrer que la constante de vitesse de photolyse de H_2O_2 à $pH 7,5$ est proportionnelle à la surface d'irradiation employée et donc au flux photonique incident :

$$S : 20 \% \text{ de la surface totale} : k = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$S : 100 \% \text{ de la surface totale} : k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Pour des concentrations plus importantes en H_2O_2 ($> 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), la vitesse de photolyse obéit à l'équation d'ordre générale (b) car l'équation cinétique simplifiée ne peut être utilisée ($2,3 \epsilon l [H_2O_2] > 0,1$) ;

elle conduit à des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 erronées par défaut (tableau 1).

Les résultats obtenus montrent donc que pour des conditions expérimentales proches de celles qui peuvent être envisagées pour une application du système H₂O₂/UV dans le domaine du traitement des eaux (pH voisin de la neutralité, [H₂O₂] < 10⁻³ mol l⁻¹), la vitesse de photolyse est relativement lente et dépend en particulier du flux photonique et de l'épaisseur de couche d'eau irradiée. Les constantes de vitesse apparentes d'ordre 1 étant très faibles (k est de l'ordre de 10⁻³ s⁻¹ pour le réacteur utilisé), nous pouvons penser que la photolyse de H₂O₂ constitue l'étape cinétiquement limitante parmi l'ensemble des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène et permet également d'expliquer que la vitesse de photolyse de H₂O₂ en milieu dilué n'est pas influencé par la présence de pièges à radicaux comme les ions carbonates et bicarbonates (tableau 2).

2 - Oxydation des composés organohalogénés volatils

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis de montrer que le système H₂O₂/UV peut conduire à une dégradation des composés chlorés aliphatiques possédant au moins un atome d'hydrogène, le tétrachlorure de carbone (CCl₄) et l'hexachloroéthane (C₂Cl₆) n'étant pas oxydés. Ces résultats confirment les résultats observés avec d'autres systèmes oxydants tels que les couples H₂O₂/O₃ (BRUNET *et al.*, 1984) et O₃/UV (BOURBIGOT *et al.*, 1985).

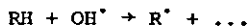
Parmi les composés chlorés possédant au moins un atome d'hydrogène, les résultats semblent montrer une légère différence de réactivité entre les différents produits. Cependant, les expériences réalisées à partir de mélanges de plusieurs composés, et avec des concentrations initiales différentes en chacun des produits résultant de la difficulté à préparer des solutions aqueuses de concentrations bien déterminées en produits volatils, ne permettent pas d'établir une échelle de réactivité entre les divers solvants chlorés.

3 - Oxydation de trichloro-1,1,2 éthane

L'étude plus détaillée qui a été réalisée à pH 7,5 avec le trichloro-1,1,2 éthane a montré que les rendements d'élimination obtenus après un temps de réaction et pour un réacteur donnés dépend en particulier :

- de la concentration initiale en H₂O₂ (figure 8) ;
- du flux photonique incident P₀ (figure 9) ;
- de la concentration en pièges à radicaux (HCO₃⁻), (figure 10).

La dégradation des produits aliphatiques chlorés étudiés est initiée par une attaque radicalaire des radicaux hydroxyles OH^{*}, suivie d'une succession de réactions en chaîne :



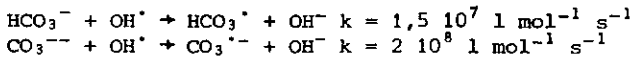
La constante de vitesse de cette attaque radicalaire est très rapide (10⁷ à 10¹⁰ l mol⁻¹ s⁻¹) et dépend de la nature du composé organique. Une augmentation de la dose d'oxydant (H₂O₂) ou du flux photonique permet d'augmenter la concentration instantanée en entités radicalaires dans le milieu réactionnel produites par les réactions de photolyse de H₂O₂ et

par conséquent d'augmenter les probabilités de chocs entre les espèces réactives.

Dans le cas du trichloro-1,1,2 éthane ($C_0 = 10^{-6}$ mol l^{-1}) les temps nécessaires pour obtenir un abattement donné (80 %) diminuent lorsque la dose en H_2O_2 appliquée (figure 8) ou lorsque la dose d'irradiation augmente (figure 9). Les temps de contact dans cette étude sont relativement longs (supérieurs à 20 mn) en raison de la faible vitesse de photolyse de H_2O_2 .

Du point de vue du mécanisme, l'identification des produits intermédiaires d'oxydation du trichloro-1,1,2 éthane n'a pas été entreprise au cours de ce travail. Cependant, la formation de 3 moles de chlorures par mole de trichloro-1,1,2 éthane dégradé, qui a été mesurée au cours de cette étude à différents taux d'élimination du trichloro-1,1,2 éthane, semble indiquer que la dégradation est complète et que l'étape d'initiation du cycle de réactions en chaîne constitue l'étape cinétiquement limitante dans la dégradation de ce produit chloré.

Comme le montrent les résultats obtenus au cours de cette étude, la présence de bicarbonates à des concentrations de l'ordre de celles couramment rencontrées dans les eaux de surface (< 20 °f) conduit à une diminution de l'efficacité du système oxydant H_2O_2/UV vis-à-vis de la dégradation de la matière organique. Cet effet qui est également observé avec d'autres systèmes oxydants faisant intervenir des espèces radicalaires, résulte des propriétés que possèdent les ions bicarbonates ou carbonates à piéger les radicaux OH^\cdot :



Cette consommation de radicaux hydroxyles par les pièges à radicaux diminue la concentration en radicaux disponibles pour les réactions sur les molécules organiques.

Compte tenu des réactions compétitives entre les radicaux hydroxyles et les diverses espèces organiques et minérales réactives, cet effet inhibiteur dépend du rapport de concentrations entre les ions bicarbonates (pH voisin de la neutralité) et les produits organiques à dégrader. Dans le cas du trichloro-1,1,2 éthane ($C_0 = 10^{-6}$ mol l^{-1}) l'effet inhibiteur peut apparaître dès les faibles teneurs en bicarbonates (5 à 10 °f) : rapport molaire $[HCO_3^-]/[\text{Produit chloré}] = 1\ 000$ à $2\ 000$, et peut être diminué en appliquant des concentrations initiales en H_2O_2 plus élevées.

CONCLUSIONS

Cette étude a eu pour but, d'étudier l'efficacité du système d'oxydation H_2O_2/UV vis-à-vis de la dégradation de quelques composés organochlorés réfractaires aux oxydants classiques.

Le mécanisme d'oxydation de ces composés faisant intervenir des entités radicalaires issues de la photolyse de H_2O_2 , l'étude cinétique réalisée à partir d'un réacteur équipé d'une lampe basse pression à vapeur de mercure a permis de montrer que la vitesse de photolyse est relative-

ment lente compte tenu de la faible absorption par H₂O₂ des photons émis par la lampe ($\lambda = 253,7$ nm). Dans le domaine des faibles concentrations en H₂O₂ ($< 10^{-3}$ mol l⁻¹), et pour un pH donné, la valeur de la constante de vitesse de photolyse est directement liée au flux photonique émis par la lampe et à l'épaisseur du film d'eau irradié dans le réacteur.

Nous avons pu montrer que le système H₂O₂/UV peut dégrader en milieu aqueux (pH = 7,5) les composés chlorés aliphatiques et saturés (Co = 5 10⁻⁷ à 10⁻⁶ mol l⁻¹) à l'exception des composés ne possédant pas d'atome d'hydrogène (CCl₄, C₂Cl₆). L'efficacité du système dépend d'un certain nombre de paramètres comme la concentration initiale en H₂O₂ et le flux photonique pour un réacteur donné. Comme avec les autres systèmes oxydants faisant intervenir des entités radicalaires telles que les radicaux hydroxyles OH^{*}, l'efficacité du système H₂O₂/UV peut être fortement diminuée par la présence de pièges à radicaux (ions bicarbonates) dans le milieu réactionnel.

L'application d'un tel système oxydant pour l'élimination des composés organochlorés volatils présents dans certaines eaux souterraines (faibles concentrations en TAC) pourrait être envisagée en définissant au préalable les conditions optimales d'utilisation d'un réacteur ainsi que les coûts de fonctionnement. La conception du réacteur et les doses d'irradiation et de peroxyde d'hydrogène à appliquer nécessitent une modélisation à partir d'études cinétiques plus détaillées, concernant en particulier la détermination des constantes de vitesse apparentes de dégradation des composés organochlorés ; ces études font l'objet de travaux actuellement en cours.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAXENDALE J.H., WILSON J.A. (1957). Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, 53: 344-356.
- BOWER E.Y., Mc CARTY P.L. (1983). Transformation of 1 and 2 carbons halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. Department of Civil Engineering, 45(4): 1286-1294.
- BOURBIGOT M.M., BRUNET R., ZEANA A., DORE M. (1985). L'utilisation simultanée de l'ozone et des rayons ultraviolets en traitement d'eau. Wasser Berlin 85, Symposium International sur l'ozone, Berlin.
- BRAUN A.M., MAURETTE M.T., OLIVEROS E. (1986). Technologie photochimique. Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, chapitre 2, 43.
- BRUNET R., BOURBIGOT M.M., DORE M. (1984). Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide. *Ozone Sci. Eng.*, 6: 163-183.
- CHARLOT G. (1974). Chimie Analytique Quantitative, 6e édition, Masson et Cie, tome 2, 384.
- CLARKE N., KNOWLES G. (1982). High purity water using hydrogen peroxide and UV radiation. *Affluent and Water Treatment J.*, september, 335-341.
- EISENBERG G. (1943). Colorimetric determination hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem.*, 15: 327-328.
- FOLKARD G.K., PETER C.J., Mc INTYRE A.E., PERRY R. (1984). Investigation into chlorinated hydrocarbon solvents in groundwater. Draft report to the department of the environment under contract PECD 7/7/-088, november.
- HOIGNE J., BADER H. (1974). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.*, 10: 377-386.
- HUNT J.P., TAUBE H. (1952). The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. *J.A.C.S.*, 74(5): 5999-6002.
- LOVE O.T., EILERS R.G. (1982). Treatment of drinking water containing trichloroethylen and related industrial solvents. *J.A.W.W.A.*, 74(8): 413-425.

LOVE O.T., FIEGE W.A., CARSWELL J.K., MILNER R.J., CLARK R.N. FRONK C.A. (1984). Aeration to remove volatile organic compounds from groundwater. Draf Interim Report to the office of Drinking Water, US EPA, Cincinnati, March.

MASSCHELEIN W. (1977). Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide. *Water and Sewage Works*, August.

MEROUR Y. (1975). Photooxydation des phénols et des cyanures en solution aqueuse. Université Paul Sabatier (thèse).

PRENGLE H.W., MAUK C.E., PAYNE J.E. (1977). Ozone UV oxidation of chlorinated compounds in water. Forum on ozone disinfection, Fotchman E.G., Rice R.G., Browning M.E., Editors, I.O.I., Cleveland, Ohio, 286-295.

ROBERT P., O'BRIEN, FISHER J.L. (1983). There is an answer of groundwater contamination. *Wat./Eng.*, May.

SNELLING D.R., FORTIN C.J. (1972). The ultraviolet flash photolysis of ozone and reaction of O(¹D) with H₂O₂. *Can. J. Chem.*, 50: 2747-2760.