

Capsule no. 14, novembre 2012

Les électrotechnologies peuvent-elles nous débarrasser des polluants réfractaires?^a

Rimeh Daghrir^b

La chlorotétracycline : un perturbateur endocrinien

La présence croissante dans les rejets urbains et industriels de polluants dits émergents réfractaires aux traitements conventionnels des eaux usées pose un problème environnemental et de santé majeur. Au nombre de ces nouveaux polluants organiques couramment décelés dans les eaux usées se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des métabolites de médicaments, des composés phénoliques, des antibiotiques et des produits cosmétiques. Plusieurs de ces produits sont des perturbateurs endocriniens, c'est-à-dire qu'ils altèrent ou inhibent l'action naturelle du système endocrinien humain ou animal (synthèse, transport et sécrétion des hormones).

La chlorotétracycline (CTC) est un antibiotique de la famille de la tétracycline. La CTC est très utilisée en médecine humaine et vétérinaire et comme facteur de croissance dans l'industrie de la production animale. En Europe, l'utilisation annuelle de tétracycline (incluant la CTC) en médecine vétérinaire est d'environ 2500 tonnes. Cette importante consommation explique que des concentrations résiduelles de CTC ont été détectées dans les eaux de surface, les eaux usées agricoles et municipales, les eaux souterraines, les sols et les sédiments. Au Canada, par exemple, des concentrations résiduelles de CTC de 0,977 µg/L ont été détectées dans les eaux

usées municipales et de 0,016 µg/L dans les eaux de surface. La présence de telles concentrations de CTC dans l'environnement même si elles semblent faibles est inquiétante en raison de leur potentiel de perturbation des écosystèmes. En effet, des recherches ont démontré que la présence de CTC dans le milieu aquatique même à très faible concentration inhibe la croissance des algues d'eau douce et a un effet toxique sur le phytoplancton.

Les traitements conventionnels des eaux usées

La pollution de l'environnement par les contaminants organiques réfractaires et persistants constitue un défi majeur auquel la société doit faire face. En raison de leur complexité et de leur persistance, ces contaminants ne sont en général pas complètement éliminés par les traitements conventionnels des eaux usées (Figure 1).

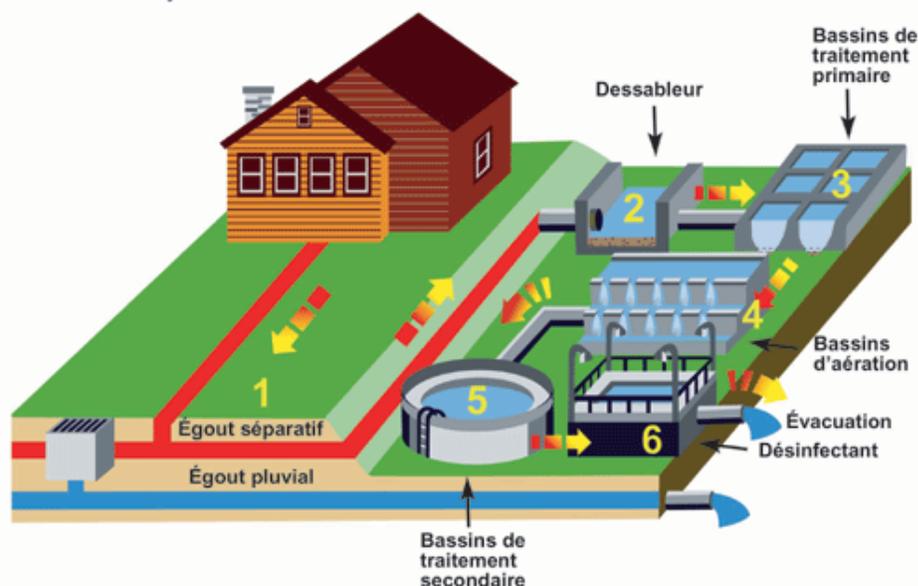
Bien que les procédés d'oxydation chimique (ex. irradiation UV, couplage des UV avec de l'ozone et avec du peroxyde d'hydrogène) utilisés dans le traitement tertiaire aient démontré une bonne efficacité de dégradation des polluants organiques réfractaires, la complexité de ces procédés, l'importante utilisation de produits chimiques, ainsi que les coûts relativement élevés sont des inconvénients majeurs qui limitent leur application à grande échelle.

^a Cette capsule est disponible en ligne à l'adresse suivante : www.ete.inrs.ca/ete/publications#CapsulesINRSciences

^b Étudiante au doctorat au centre Eau Terre Environnement de l'INRS sous la direction du professeur Patrick Drogui. Recherche réalisée en collaboration avec le professeur My Ali El Khakani et l'étudiant au doctorat Nazar Delegan du centre Énergie Matériaux Télécommunications de l'INRS. Contact : rimeh.daghrir@ete.inrs.ca

Figure 1 : Étapes du traitement des eaux usées: Prétraitement par séparation solide-liquide et dessablage (1-2); traitement primaire par coagulation/floculation/décantation (3); traitement secondaire d'épuration biologique par boues activées (4-5); traitement tertiaire de désinfection par ajout de produits chimiques (6). (Figure tirée du site Internet d'Environnement Canada).

Procédé type de traitement des eaux usées dans les municipalités canadiennes

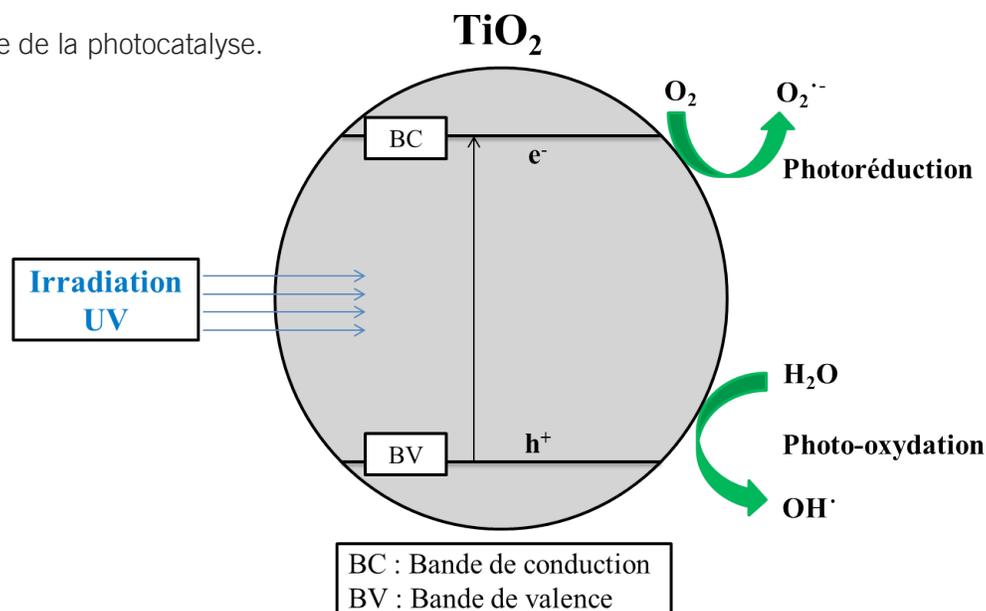


L'intérêt des procédés d'oxydation photoélectrocatalytique

Afin de limiter l'arrivée des contaminants émergents dans l'environnement, les eaux usées résiduelles doivent être soumises à des traitements plus poussés. Les recherches actuelles s'orientent vers des technologies simples, efficaces et mieux adaptées à ce type de polluant. De ce point de vue, les procédés d'oxydation photoélectrocatalytique sont particulièrement intéressants. Il s'agit de procédés d'oxydation avancée permettant de produire des radicaux hydroxyles (OH^\cdot). Ceux-ci sont capables de réagir rapidement et de manière

non sélective avec la plupart des composés organiques réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par traitement chimique conventionnel. Les techniques d'oxydation photoélectrocatalytique combinent les procédés photocatalytiques et électrolytiques. Le principe de base de la photocatalyse consiste à assurer la photo-excitation d'un catalyseur (ex. dioxyde de titane, TiO_2) par une irradiation UV. Cette photo-excitation forme des sites donneurs d'électrons sur la bande de conduction et des sites accepteurs d'électrons (formation de trous) sur la bande de valence du TiO_2 favorisant ainsi les réactions d'oxydoréduction (Figure 2).

Figure 2 : Principe de la photocatalyse.



L'adsorption de photons par le TiO_2 crée des paires électrons-trous (e^-/h^+) dans le catalyseur. Ces paires (e^-/h^+) migrent à la surface du semi-conducteur et réagissent avec les composés présents à la surface. Ces électrons-trous peuvent oxyder directement les contaminants ou réagir avec les molécules d'eau pour former des radicaux hydroxyles (OH^\cdot). La dégradation des polluants présents dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interaction avec les radicaux hydroxyles (Figure 2).

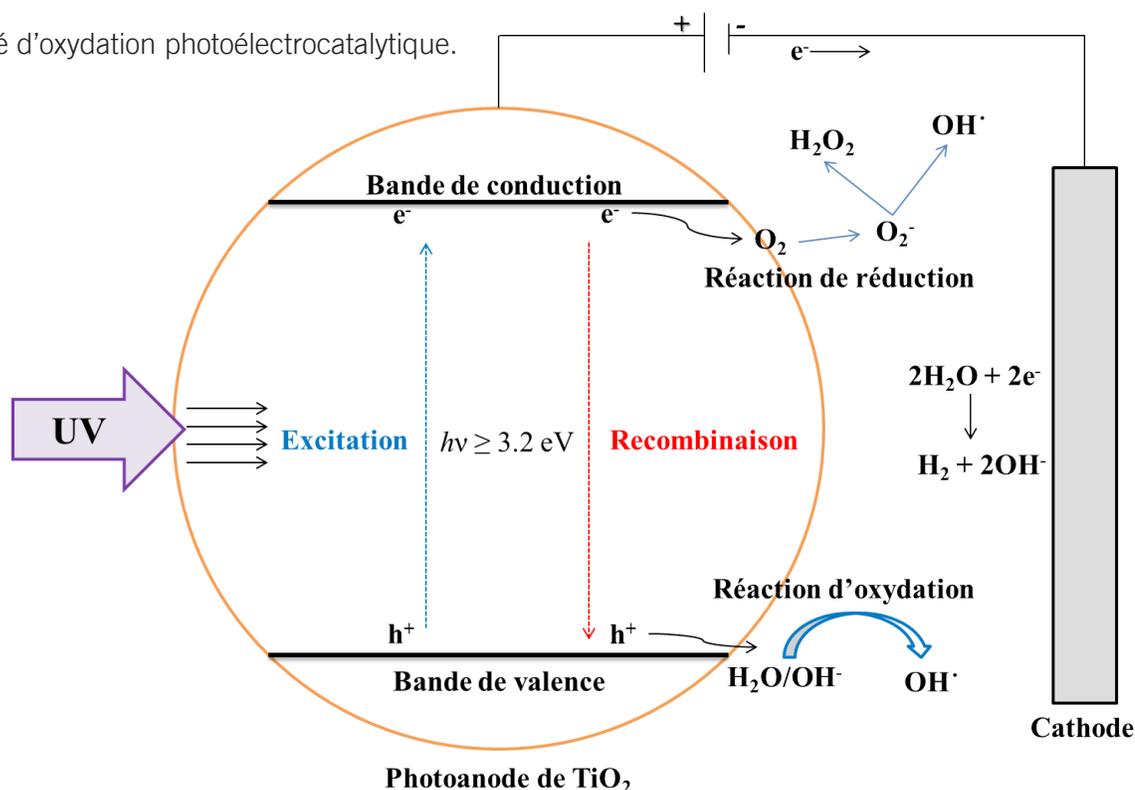
De plus, si du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou de l'ozone (O_3) est généré durant le procédé, l'irradiation UV pourra également décomposer ces oxydants et produire ainsi encore plus de radicaux hydroxyles. Le courant électrique appliqué est un facteur clé, car il accélère la réaction photocatalytique. Il évite la recombinaison des charges (e^-/h^+) et augmente leur durée de vie en favorisant la formation de radicaux hydroxyles et donc une meilleure oxydation et une meilleure minéralisation des polluants réfractaires (Figure 3).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des matériaux les plus utilisés pour la dégradation photoélectrocatalytique des polluants réfractaires. Il est particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est inerte chimiquement et biologiquement, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique.

L'originalité de notre étude

Notre méthodologie originale est basée sur la conjugaison d'expertises dans les domaines des matériaux nanostructurés, des technologies photoélectrocatalytiques et des procédés oxydatifs avancés. Cette approche multi-expertise nous a permis de mettre au point un procédé photoélectrocatalytique innovant utilisant une électrode nanostructurée de TiO_2 pour améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, voire remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination des contaminants organiques réfractaires comme la chlorotétracycline.

Figure 3 : Procédé d'oxydation photoélectrocatalytique.



L'électrode de TiO_2 a été fabriquée par la méthode de déposition par ablation laser qui permet d'appliquer un matériau en couches extrêmement minces (de l'ordre du nanomètre) grâce à un faisceau laser de forte énergie. Le TiO_2 a été déposé sur un substrat de titane. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude combinant cette méthode de fabrication et les procédés photoélectrocatalytiques démontre une dégradation efficace de la CTC. L'utilisation d'un simulateur de radiation solaire afin d'évaluer l'efficacité du procédé photoélectrocatalytique en conditions réelles constitue une autre originalité de notre étude. Le but est de pouvoir stimuler les radiations UV présentes dans le spectre solaire en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur dans le but de réduire les coûts du traitement.

Le montage expérimental

L'unité d'oxydation photoélectrocatalytique utilisée est composée d'une cellule parallélépipédique comprenant des électrodes rectangulaires à l'anode et à la cathode (Figure 4).

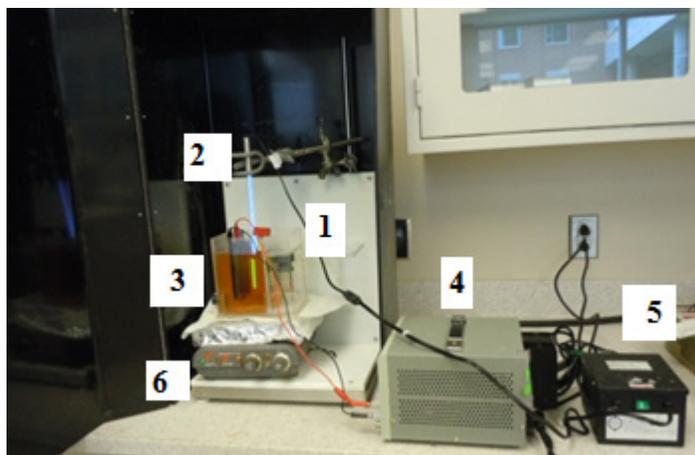


Figure 4 : Unité d'oxydation photoélectrocatalytique : 1) cellule parallélépipédique, 2) lampe UV, 3) électrodes rectangulaires, 4) générateur de courant, 5) photomètre pour mesurer la lumière, 6) agitateur magnétique.

Pour l'anode, des électrodes de Ti/TiO_2 ayant différentes formes cristallines (anatase, rutile) ont été testées. Pour la cathode, des électrodes de carbone vitreux, d'inox, et de graphite ont été testées. Un potentiel externe a été appliqué dans la cellule à l'aide d'un générateur de courant continu. L'intensité lumineuse était fournie par une lampe UV (254 nm; $3600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) et pour éviter toute interférence avec la lumière du jour, le réacteur a été placé dans une salle obscure. Pour tous les essais, un volume de 1 L d'une solution synthétique contaminée à la chlorotétracycline a été utilisée.

Les résultats obtenus

L'évaluation de la performance de la cellule d'oxydation photoélectrocatalytique pour le traitement d'eau contaminée à la CTC a été basée sur l'optimisation de l'effet de certains paramètres opérationnels comme l'intensité du courant (0,1 - 0,59 A), la durée du traitement (60-120 minutes), la concentration initiale de CTC, le pH de la solution, la forme cristalline de la photoanode Ti/TiO_2 (anatase, rutile), la composition de la cathode (inox, carbone vitreux, graphite), ainsi que l'immersion ou non de la lampe UV.

La meilleure combinaison des paramètres a permis de dégrader plus de 98 % de la CTC. Le taux de minéralisation était aussi très élevé (c'est-à-dire, la matière organique était en grande partie transformée en eau et en CO_2). En effet, le carbone organique total était éliminé à plus de 67 % et l'azote total à plus de 69 %. Cette combinaison gagnante utilisait la forme anatase de Ti/TiO_2 comme photoanode, une cathode en carbone vitreux, une intensité de courant de 0,39 A appliqué durant 2 h, une lampe UV de 254 nm en position immergée et une concentration initiale de CTC de $25 \mu\text{g}/\text{L}$ à pH 7.

À des fins de comparaison, des essais complémentaires ont été effectués en utilisant dans un cas des radiations UV seules, et dans un autre cas, le procédé photocatalytique conventionnel. Seulement 37 % de la CTC a été dégradée en utilisant l'irradiation UV, alors que 47 % de la CTC a été dégradée en appliquant le procédé conventionnel.

Conclusion

Jusqu'à maintenant, le procédé d'oxydation photoélectrocatalytique a seulement été appliqué sur des effluents synthétiques contaminés à la chlorotétracycline. Le procédé pourrait être testé sur d'autres polluants organiques réfractaires, par

exemple la carbamazépine, le butyl-parabène, le bisphénol A, etc. Il serait aussi intéressant d'évaluer son efficacité sur de véritables effluents d'industries pharmaceutiques ou autres. Il pourrait également être appliqué à grande échelle en exploitant les radiations UV présentes dans le spectre solaire ce qui permettrait de minimiser les coûts du traitement. Dans les usines d'épuration des eaux usées, le procédé d'oxydation photoélectrocatalytique pourrait être utilisé comme traitement tertiaire en combinaison avec des procédés biologiques pour transformer les polluants organiques réfractaires en composés biodégradables. Ce couplage des deux types de procédés contribuerait à améliorer l'efficacité du traitement tout en réduisant les coûts.

Pour en savoir plus...

Les produits pharmaceutiques et de soins personnels dans l'environnement au Canada :

www.ec.gc.ca/inre-nwri/default.asp?lang=Fr&n=C00A589F-1&offset=15&toc=show

Comment l'eau est-elle traitée? :

www.ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=Fr&n=5C85F326-1

Quand purification rime avec électrification :

www.planete.inrs.ca/webzine/quand-purification-rime-avec-electrification

La photocatalyse sur Wikipédia :

<http://fr.wikipedia.org/wiki/Photocatalyse>

Quelques articles scientifiques pertinents :

Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238 : 41-52.

DOI : [10.1016/j.jphotochem.2012.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009)

Daghrir, R., Drogui, P., Ka, I., El Khakani, M.A. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200 : 15- 24.

DOI : [10.1016/j.jhazmat.2011.10.022](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.022)

Daghrir, R., Drogui, P., El Khakani, M.A. (2012). Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. *Electrochimica Acta*, en ligne.

DOI : [10.1016/j.electacta.2012.09.020](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.020)