

Photodégradation solaire de l'azadirachtine technique par du sable titanifère

**El Hadji Moussa DIOP*, Falilou Mbacké SAMBE, Alpha Ousmane TOURE,
et Codou Guèye MAR DIOP**

*Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM), Ecole Supérieure Polytechnique (ESP),
Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), BP 5085 Dakar-Fann, Sénégal*

* Correspondance, courriel : diopmoussa88f@gmail.com

Résumé

Durant ces dernières décennies, la dépollution des eaux usées industrielles est devenue une préoccupation majeure au Sénégal. Dès lors, les industries manufacturières doivent se conformer aux normes de rejets d'effluents industriels. Cependant, certaines molécules sont réfractaires aux méthodes de traitements classiques. Ainsi, la photocatalyse solaire constitue une technologie efficace pour le traitement de cette pollution récalcitrante. Dans cette étude, ce procédé a été appliqué pour la dégradation de l'azadirachtine technique. Du sable titanifère avec une teneur en TiO_2 de 46 % a été utilisé comme matériau semi-conducteur. Afin d'optimiser le procédé, l'influence de certains paramètres opératoires (masse minimale de sable, pH et concentration initiale de la solution d'azadirachtine) sur la dégradation du polluant, a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que le pH optimal pour la photodégradation de l'azadirachtine est 6. L'utilisation d'une masse de sable titanifère de 30 g a permis la dégradation de 78 % d'une solution d'azadirachtine de concentration 60 mg/L au pH optimal. Par ailleurs, la cinétique de dégradation de l'azadirachtine satisfait le modèle de Langmuir-Hinshelwood et est du premier ordre.

Mots-clés : *azadirachtine, photodégradation, sable titanifère, composés récalcitrants.*

Abstract

Photocatalytic degradation of technical azadirachtin by titaniferous sand

Over the last decades, the treatment of industrial wastewater has become a main concern in Senegal. Then, manufacturing companies should respect the standards of industrial waste discharges. Nonetheless, some molecules are refractory to conventional methods of treatments. The solar heterogeneous photocatalysis is an efficient technology for the treatment of the refractory pollution. In this study, titaniferous sand with a 46 % of TiO_2 content was used for the degradation of technical azadirachtin. The influence of some process parameters (minimum weight of sand, initial pH and concentration of the solution of azadirachtin) on pollutant degradation was studied. The obtained results highlighted an optimum pH of 6 for the azadirachtin degradation. The use of 30 g titaniferous sand lead to a reduction of 78 % of an azadirachtin solution which concentration was 60 mg/L at optimal pH. Elsewhere, the photocatalytic degradation kinetics of azadirachtin followed Langmuir-Hinshelwood model and was a first order.

Keywords : *azadirachtin, photocatalytic degradation, titaniferous sand, refractory compounds.*

Nomenclature

DCO	Demande chimique en oxygène de l'azadirachtine dans la solution à l'instant t
DCO₀	Demande chimique en oxygène de l'azadirachtine dans la solution initialement
m_{STF}	Masse de sable titanifère
C₀	Concentration initiale de la solution d'azadirachtine
Φ	Taux d'ensoleillement global en (w/m ²)
D₁₀	Diamètre des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon
D₆₀	Diamètre des mailles du tamis qui laisse passer 60 % de la masse de l'échantillon
D₅₀	Diamètre des mailles du tamis qui laisse passer 50 % de la masse de l'échantillon, diamètre moyen des grains du sable
Cu	Rapport D ₆₀ /D ₁₀ , il caractérise l'uniformité du sable

1. Introduction

L'introduction des pesticides dans l'agriculture a contribué d'une façon générale à l'amélioration des rendements agricoles, mais elle suscite de nombreuses inquiétudes liées notamment à leur forte stabilité chimique, leur faible biodégradabilité et leur toxicité à long terme qui constituent une menace pour l'environnement [1, 2]. Dans notre étude, nous avons mis l'accent sur l'azadirachtine, un insecticide très toxique pour la faune aquatique type poisson. Il a été montré que les résidus issus de sa dégradation sont variables selon le pH (spécificité à l'acidité du milieu) et on compte une dizaine d'isomères dont la toxicité est inconnue [3]. De façon générale, l'effet des pesticides sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader la pollution récalcitrante. Ainsi, parmi les progrès les plus récents dans le traitement des eaux usées, les procédés d'oxydation avancés (POA) apportent leur solution en prouvant leur efficacité pour la dégradation de nombreux pesticides [4, 5].

Ces derniers reposent sur la génération dans le milieu aqueux d'entités chimiques très réactives, les radicaux hydroxyles (HO·) [6] qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO₂ et H₂O [7]. Au sein des POA, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des pesticides présents dans les effluents [8 - 10]. Ce procédé consiste en une combinaison du dioxyde de titane, un matériau peu onéreux et très stable chimiquement avec une source de lumière ultraviolette (de longueurs d'onde $\lambda < 400$ nm). L'avantage de ce procédé est la possibilité d'utiliser la lumière du soleil comme source d'irradiation [11, 12]. Le but de ce travail de recherche est de mettre en évidence l'efficacité épuratrice d'un sable titanifère utilisé pour la photodégradation de l'azadirachtine technique. En effet, l'utilisation du système sable titanifère et rayonnement ultraviolet pour le traitement de l'eau n'a pas encore connu un essor. Toutefois, le sable titanifère a été utilisé dans beaucoup de travaux [20, 21] comme massif filtrant pour la dépollution de l'eau. Afin d'optimiser le processus photocatalytique, l'influence de divers paramètres sur le taux d'abattement de l'azadirachtine a été étudié.

2-3. Mode opératoire des tests de photodégradation

Un réacteur photocatalytique en batch de 250 mL a été mis en place pour tester l'efficacité épuratrice du sable titanifère. Le sable est mis en suspension dans le polluant à photodégrader et l'ensemble du système est mis en agitation. L'ensoleillement global (Φ) du milieu réactionnel est donné par un pyranomètre. Les données d'ensoleillement variaient de 60 à 980 w/m². Pour chaque test, le mélange réactionnel est exposé au soleil pendant 8 heures de temps. L'évolution de la demande chimique en oxygène de l'azadirachtine est mesurée au cours du temps par la méthode à reflux avec un système de chauffage multipostes de type « BLOC DIGEST ».

3. Résultats et discussion

3-1. Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation de l'azadirachtine

Nous avons étudié d'abord l'impact de la concentration en sable titanifère sur la dégradation photocatalytique de l'azadirachtine. Ainsi, la concentration de la solution d'azadirachtine a été fixée à 80 mg/L et le pH = 3. Le but recherché est de trouver la concentration minimale de sable à utiliser. La **Figure 2** montre l'évolution de la fraction résiduaire de la DCO en fonction du temps d'irradiation.

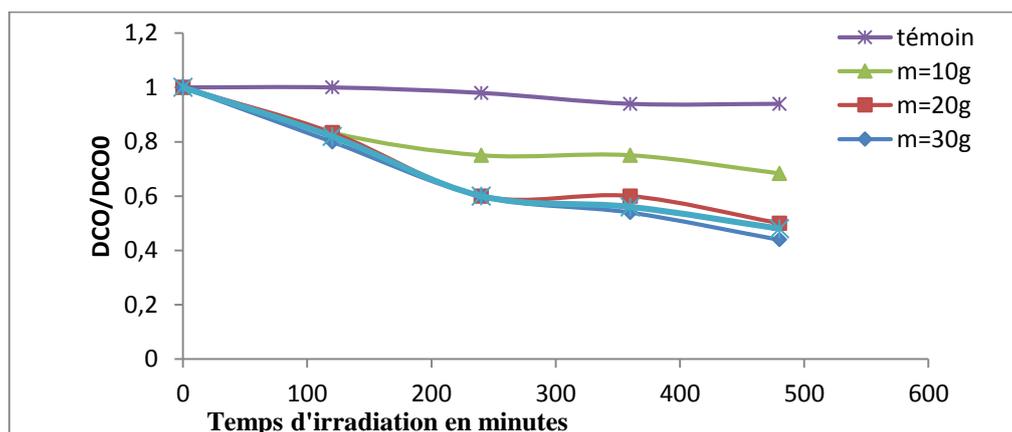


Figure 2 : Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation ; $C_0 = 80$ mg/L, pH = 3

Sous irradiation solaire et en absence de sable (solution témoin), seulement une diminution de 4 % de la DCO initiale est obtenue après 8 heures d'irradiation. Cette disparition serait due à la photolyse directe résultant d'une faible absorption des radiations solaires par les molécules organiques de l'azadirachtine. Cependant, dans la gamme de concentration en sable étudiée, la masse du sable titanifère a une forte influence sur la vitesse de dégradation de l'azadirachtine. En effet, un optimum est obtenu pour une masse de 30 g. Cette dernière a permis de réduire la DCO initiale de l'azadirachtine de 56 %. Or, pour des masses de sable inférieures ou supérieures à 30 g, le taux d'abattement diminue. Ce résultat déjà obtenu dans de nombreux travaux [18, 19] pourrait s'expliquer par le fait qu'à la quantité optimale du catalyseur, toutes les molécules de TiO₂ sont photoactivées. Cependant, une quantité de catalyseur supérieure à l'optimale empêche une bonne pénétration de la lumière ce qui va endommager l'excitation du semi-conducteur. Par conséquent, une diminution de la dégradation va être observée.

3-2. Influence du pH initial de la solution d'azadirachtine

L'influence du pH initial sur la vitesse de dégradation de l'azadirachtine technique a été étudiée pour une solution de concentration $C_0 = 80$ mg/L et dont le pH varie entre 3, 6 et 8 (voir Figure 3). L'objectif est de trouver une valeur de pH où la photodégradation de l'azadirachtine est fortement améliorée.

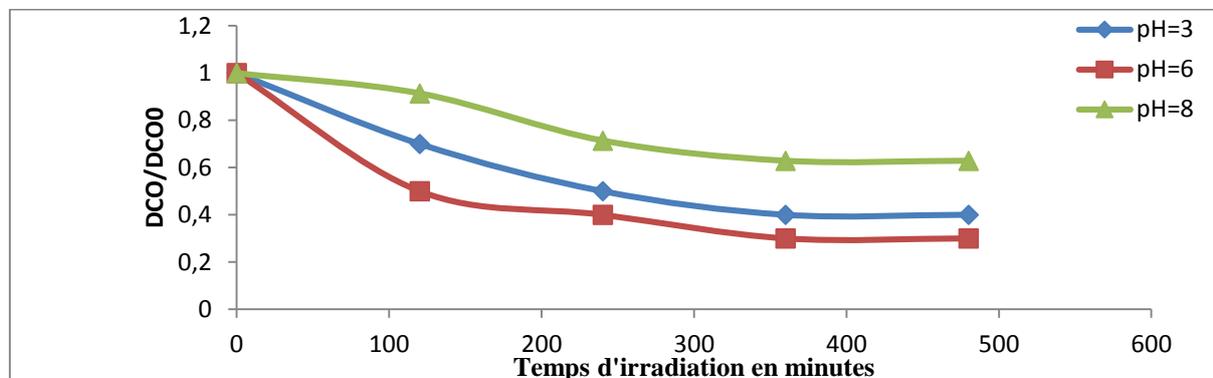


Figure 3 : Influence du pH sur la dégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation; $m_{STF} = 30$ g, $C_0 = 80$ mg/L

Une dégradation de 60 % est obtenue à pH = 3 après 8 heures de temps d'irradiation, de 70 % à pH = 6 et de 37 % à pH = 8. La plus faible dégradation est obtenue au pH basique. En effet, à ce pH, il y'a des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui va modifier les propriétés d'adsorption/désorption et par conséquent, une diminution de la dégradation photocatalytique. Cependant, avec des pH (3 et 6) se rapprochant du pH_{PZC} (pH point zéro charge), on obtient la meilleure dégradation à cause de l'absence de charge du TiO_2 . Ces résultats obtenus sont conformes aux données de la littérature [14 - 16] qui évoquent que la photodégradation est plus favorable aux pH acides. Ainsi, le pH optimal pour la photodégradation de l'azadirachtine par le sable titanifère est égal à 6. Ce dernier est celui de la solution préparée sans ajout d'acide ni de base. Cette valeur rend encore le procédé plus économique pour une exploitation à l'échelle industrielle.

3-3. Influence de la concentration initiale de la solution d'azadirachtine

La concentration initiale en polluants organiques est un facteur influençant la photocatalyse hétérogène. C'est ainsi que, nous avons étudié l'incidence de la concentration initiale de notre polluant sur sa dégradation en fixant la masse de sable à 30 g et le pH de la solution à 6 (voir Figure 4)

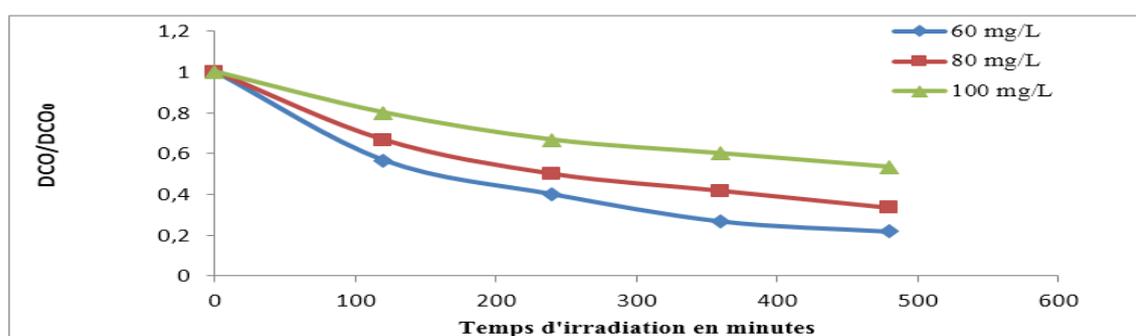


Figure 4 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation de l'azadirachtine ($pH = 6$, $m_{STF} = 30$ g)

Après 8 heures de temps d'irradiation, un abattement de la DCO de 78 % est obtenu pour $C_0=60$ mg/L, de 64 % pour $C_0 = 80$ mg/L et de 47 % pour $C_0 = 100$ mg/L. Ainsi, nous remarquons que l'efficacité de la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale en azadirachtine. En effet, une concentration élevée du polluant, multiplie le nombre de molécules d'azadirachtine pour le même nombre de radicaux hydroxyles produits. Ainsi, ces derniers ne seront pas suffisants pour dégrader la forte concentration cible, ce qui conduit à une diminution de l'efficacité du procédé [17].

3-4. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique : modèle de Langmuir-Hinshelwood

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [9]. Ainsi, le tracé de $\ln(DCO_0/DCO)$ en fonction du temps d'irradiation (*voir Figure 5*) a donné des droites avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,97 pour toutes les trois concentrations. La diminution quasi-exponentielle du polluant résiduel (*Figure 4*) observée au cours de la photodégradation confirme cette hypothèse. Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique de photodégradation de l'azadirachtine par le sable titanifère suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood et est du premier ordre. Le **Tableau 2** présente les constantes cinétiques apparentes pour la photodégradation solaire de l'azadirachtine pour différentes concentrations initiales.

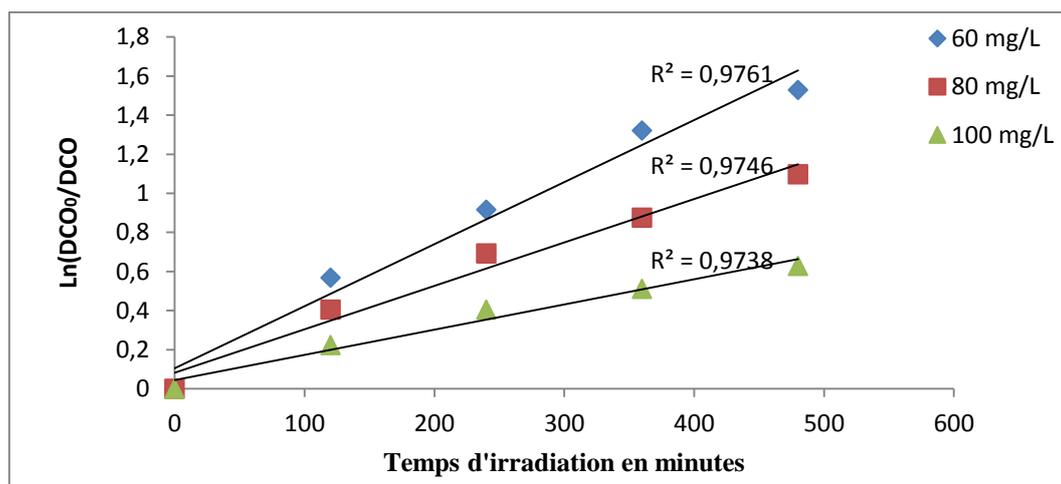


Figure 5 : Linéarisation de la cinétique de dégradation par le modèle Langmuir-Hinshelwood

Tableau 2 : Constantes de vitesse apparente de l'Azadirachtine pour différentes concentrations

Polluant	Concentrations massiques (mg/L)	Constantes de vitesse apparente K' (min^{-1})	R^2
Azadirachtine	60	0,0032	0,9761
	80	0,0022	0,9746
	100	0,0013	0,9738

4. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence le rendement épuratoire du sable titanifère. La dégradation photocatalytique solaire de l'azadirachtine par ce sable est influencée par plusieurs facteurs. Les études réalisées, ont montré un pH optimal de 6 qui a donné le meilleur taux d'abattement (78 %) pour une concentration de 60 mg/L et une masse de sable de 30 g. La cinétique de dégradation de l'azadirachtine par le système sable titanifère et le rayonnement ultraviolet solaire suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de réaction est d'ordre 1 dans les conditions opératoires.

Références

- [1] - PATRICK ATHEBA, GILDAS K. GBASSI, BINI DONGUI4, DRISSA BAMBA et ALBERT TROKOUREY, Evaluation des performances de deux supports catalytiques commerciaux dans la photodégradation du DIURON. *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 21&22 (2013) 19-30.
- [2] - M. GAR ALALM, A. TAWFIK et S. OOKAWARA, Combinaison de l'oxydation avancée solaire et l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination des pesticides des eaux usées industrielles, *Environ Sci*, 6 (2015) 800-809.
- [3] - BARREK, SAMI, PAISSE, OLIVIER and LOUSTALOT, MARIE - FLORENCE GRENIER, Caractérisation d'un nouvel insecticide naturel d'origine végétale et ses produits de dégradation en environnement contrôlé. [document mis en ligne par le Service Central d'Analyse du CNRS (Centre National de Recherche Scientifique)].
- [4] - T. OLMEZ-HANCI et I. ARSLAN-ALATON, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.*, 224 (2013) 10 - 16.
- [5] - M. MEHRJOUEI, S. MÜLLER et D. MÖLLER, Design and characterization of a multi-phase annular falling-film reactor for water treatment using advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage*, 120 (2013) 68 - 74.
- [6] - M. GAR ALALM, A. TAWFIK et S. OOKAWARA, Investigation of optimum conditions and costs estimation for degradation of phenol by solar photo-Fenton process, *Appl. Water Sci*, (2014).
- [7] - M. GAR ALALM, A. TAWFIK et S. OOKAWARA, Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method, *Desalination. Water Treat*, (2014) 1 - 10.
- [8] - J. FENOLL, P. FLORES, P. HELLÍN, C. M. MARTÍNEZ et S. NAVARRO, Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale, *Chem. Eng. J.*, 204-206 (2012) 54 - 64.
- [9] - A. ZAPATA, I. OLLER, C. SIRTORI, A. RODRÍGUEZ, J. A. SÁNCHEZ-PÉREZ, A. LÓPEZ, et AL., Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment, *Chem. Eng. J.*, 160 (2010) 447 - 456.
- [10] - V. SARRIA, An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 8 (2003) 9 - 99.
- [11] - J. SAIEN, Z. OJAGHLOO, A. R. SOLEYMANI et M. H. RASOULIFARD, Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate, *Chem. Eng. J.*, 167 (2011) 172 - 182.
- [12] - J. C. GARCIA, J. L. OLIVEIRA, A. E. C. SILVA, C. C. OLIVEIRA, J. NOZAKI et N. E. DE SOUZA, Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe₂+ /H₂O₂ systems, *J. Hazard. Mater*, 147 (2007) 105 - 110.
- [13] - MOUFFOK BRICE et R. E. LE NEEM, un insecticide biologique efficace. Projet tutoré du S2 , Université Paul Sabatier IUT, (2008).

- [14] - K. TOMKOUANI, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux. UNIVERSITE DE POITIERS. Chimie Théorique Physique, analytique (Poitiers), (2011).
- [15] - J. M. WANG, MARLOWE, E. M., R. MILLER, M. L.BRUSSEAU, Cyclodextrin - enhanced biodegradation of phenanthrene. Environ. Sci- Technol. 32 1907 - 1915.
- [16] - W. KUO-HUA, H. YUNG-HSU et C. LIH-JINN, photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, applied catalysis B:environmental, 21 (1999) 1 - 8.
- [17] - DORSAF MANSOUR, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse Doctorat Université de Rennes 1 et de l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, (2015) 49 - 50.
- [18] - T. A. MCMURRAY, P. S. M. DUNLOP, J. A. BYRNE, The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 182 (2006) 43 - 51.
- [19] - EL YADINI ADIL, Photo-transformation du phénamiphos en milieu aqueux. Etude cinétique en photolyse et en photocatalyse. Thèse Doctorat Université MOHAMMED V - AGDAL. Spécialité Matériaux et Environnement, (2013) 108 - 113.
- [20] - R. EL HAOUTI, R. ABA-AAKI, K. AGGA, S. ET-TALEB, M. ABBAZ, M. EZ-ZAHERY, S. LHANAFI et N. EL ALEM, Utilisation du sable noir comme massif filtrant dans le procédé d'infiltration percolation pour le traitement des eaux usées. J. Mater. Environ. Sci, 5 (2014) 2385-2390.
- [21] - ABA AAKI RABEH, Elimination des métaux lourds (Cd, Pb, Cr, Zn, As) des eaux usées industrielles et naturelles par le procédé d'infiltration-percolation. Thèse Doctorat Université Ibnou Zohr, (2012) 74-134.