

VII. LA PHOTOLYSE ET LA PHOTO-OXYDATION

7.1 LA PHOTO OXYDATION DES SUBSTANCES DANS L'ATMOSPHERE

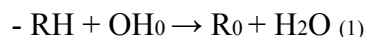
- Durée de vie atmosphérique

La photo-oxydation des substances chimiques dans l'atmosphère est probablement le mode de destruction des substances organiques le plus important de l'environnement. Ce fait est très probable lorsque les modèles de répartition à l'équilibre (modèles EQC) indiquent que des fractions très importantes de la substance se retrouvent dans l'atmosphère. Mais les modèles de persistance globale indiquent souvent la prépondérance de ce phénomène dans la disparition de la substance même lorsque la fraction est moins importante. La photo-oxydation résulte de l'action combinée de la lumière et des ions OH de l'atmosphère. Elle est souvent appelée « photolyse indirecte » pour la différencier de la photolyse directe, action de la lumière sur la molécule, phénomène en général moins actif que le précédent, mais qui participe aussi au « nettoyage » de l'atmosphère.

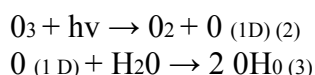
Les durées de vie des substances émises dans l'atmosphère sont donc d'importants paramètres. Les CFC, avec des durées de vie largement supérieures à 1 an, sont susceptibles d'atteindre la stratosphère et des mécanismes de réaction de ces substances avec l'ozone stratosphérique ont été proposés.

Certaines substances ont au contraire des vies courtes et sont susceptibles de réagir avec les ions OH et NO_x pour créer de l'ozone troposphérique ou du peroxyacétylnitrate.

On considère que la voie prédominante de dégradation de la substance est la réaction avec les radicaux OH ou hydroxyles, réaction supposée de 1^{er} ordre.



Le radical hydroxyde OH₀ se forme lui-même par réaction de l'oxygène atomique avec la vapeur d'eau, pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm.



La constante de vitesse de cette réaction de photo-oxydation, K_{OH}, permet de calculer la demi-vie pour une concentration donnée en radicaux OH*. Le programme AOP (Atmospheric Oxidation Rate Programme) développé par R. Atkinson à partir de la structure de la molécule⁽¹⁾ et Meylan et Howard (Atmospheric Oxidation Programme 1993) (Syracuse Research Corp. Syracuse N.Y., USA)⁽²⁾ permet de calculer cette constante de vitesse et donc la durée de ½ vie, correspondant à la diminution de moitié de la concentration de la substance dans l'air, sous l'influence des radicaux OH*, par dégradation photochimique.

On admet que cette cinétique est prépondérante, on admet également une concentration en radicaux OH* de l'atmosphère (moyenne de 24 heures) de 5.10⁵ rad. par cm³ alors que la moyenne de 12 heures de jour est de 1.5 10⁶ rad. par cm³. Une donnée plus récente fixe la moyenne de 24 heures à 9,5 10⁵ rad par cm³ (Prinn et al 2001), au lieu de 1,5 10⁵, soit 6,33 fois plus.

La durée de vie est définie par l'expression :

$$\tau \leq \frac{1}{K_{OH} \times 1.5 \cdot 10^5} \text{ sec}$$

Et la demi-vie :

$$t_{1/2} \leq 0,693 \tau \text{ (sec)} \quad (0,693 \text{ est le Ln de } 2)$$

- (1) Atkinson R. Reactions of the hydroxyl radicals with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 85, 69-201, 1985.
Env. Tox. Chem., 7, 435 (1988).
- (2) Meylan W. et Howard P., Atmospheric Oxidation Programme *Int. J. Chem. Kin.* 19, 799-828 (1987).
Env. Toxic. Chem. 7, 435-442 (1988). Le programme AOP est disponible dans la suite EPIWIN de EPA sous le titre AOPWIN.

La mesure directe de K_{OH} est difficile pour les produits à faible tension de vapeur. Des valeurs expérimentales existent cependant dans la littérature.

Mais on utilise le plus souvent le modèle AOP de Meylan et Howard, pour calculer la valeur de cette constante cinétique.

Le tableau 15 donne les résultats comparés du calcul modèle AOP et des résultats expérimentaux pour quelques substances.

AOP		Expérimental
Méthane	0,0084	0,00836
Éthane	0,288	0,268
n Hexane	5,32	5,61
Cyclohexane	8,37	7,49
1-2 Dichloroéthane	0,363	0,220
Acétaldéhyde	16,2	15,8
Acétone	0,219	0,226
Éthanol	3,07	3,27
Méthanol	0,526	0,932
Oxyde d'éthylène	0,224	0,076
Oxyde de propylène	0,543	0,52
Éthylène	8,52	8,52
Propylène	26,4	26,3
Chlorure de vinyle	5,26	6,60
Trichloréthylène	0,695	2,36
Tétrachloroéthylène	0,176	0,167

Tableau 15 : Comparaison entre les valeurs de K_{OH} (AOP) et les mesures
 (x 10^{-12} cm³/mol sec)

Exemples de calcul

On détermine la $\frac{1}{2}$ vie du chlorure de vinyle en utilisant la constante de vitesse expérimentale du Tableau 13.

La constante K_{OH} expérimentale, d'après le Tableau 13 est de :

$$6,60 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

La durée de vie est de :

$$\tau < \frac{1}{6,60 \times 10^{-12} \times 1,5 \cdot 10^5}$$

$$< 0,101 \cdot 10^7 \text{ secondes}$$

$$< 280 \text{ heures}$$

Un calcul avec une concentration en OH^* de $9,5 \cdot 10^5 \text{ rad./cm}^3$ donnerait un temps de 43.7 heures

Temps de $\frac{1}{2}$ vie :

$$t_{1/2} < 43,7 \times 0,693$$

$$< 30,28 \text{ heures (avec la concentration : moyenne en } OH^* \text{ de } 9,5 \cdot 10^5 \text{ rad/cm}^3)$$

La littérature donne des durées de $\frac{1}{2}$ vie de 3 à 36 heures (Howard 1991, Handbook of Environmental Degradation Rates, Lewis Publishers). Les produits de décomposition sont l'acide chlorhydrique et le chlorure formique. Ce dernier est lui-même décomposé en HCl et CO_2 , avec une $\frac{1}{2}$ vie de 20 minutes (Hisatsumé 1978, Can. J. Spectroscop 18, page 77).

Le logiciel Atmospheric Oxidation Programme mis au point par la Syracuse Research Corporation (SRC) fait partie de la suite EPI (ou EPIWIN) de l'US EPA sous le nom de **AOPWIN** (voir annexe 2).

L'ouvrage « Atmospheric degradation of organic substances » de W.Kloppfer et B.O.Wagner (Wiley 2006) fournit les constantes K_{OH} de 1081 substances organiques.

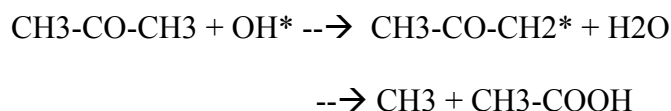
Les produits de décomposition

Une photo-oxydation rapide peut donner naissance à des radicaux réactifs susceptibles de réagir avec d'autres substances de l'atmosphère, comme l'oxygène et les oxydes d'azote. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux produits de décomposition. A titre d'exemple, examinons le cas de l'acétone. Contrairement à des idées reçues, les émissions d'acétone à usage de solvant ne représentent que 1,1% des émissions totales. La végétation terrestre

représente 34,7%, la photo-oxydation des isoalcanes, 22%, les échanges avec les océans 28,3%, les feux de biomasse et la décomposition des plantes 2,1%.

La constante de vitesse de la réaction de photo-oxydation est de $0,226 \cdot 10^{-12}$ cm³/mole sec (mesurée) Le IUPAC indique une valeur de $0,17 \cdot 10^{-12}$. Le temps de demi-vie pour cette valeur de K_{OH} est de 5 heures.

Les réactions principales avec les ions OH* sont les suivantes, et elles aboutissent à la formation d'acide acétique et d'eau.



Mais la photodissociation de l'acétone produit par réaction avec l'oxygène des radicaux réactifs : peroxyacétyl CH₃-CO-O₂* et méthylperoxy CH₃O₂* qui réagissent avec les oxydes d'azote pour former du peroxyacétylnitrate CH₃-CO-O₂-NO₂, (PAN), substance nocive, au même titre que l'ozone formée par réaction des OH* avec les oxydes d'azote, et les COV à demi-vie courte et forte réactivité.

Les autres oxydants de l'atmosphère

Les ions OH* de l'atmosphère ne sont pas les seuls oxydants susceptibles de détruire les matières organiques dans l'atmosphère. Les radicaux NO₃ et O₃ sont également des oxydants de l'atmosphère.

A titre d'exemple, le tableau 16 indique les demi-vies estimées des HAP dans l'atmosphère, déterminées par les experts HAPs de l'Union Européenne. (European Commission (2001) Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs Position Paper July 2001 of the PAH Working Group)

Cette référence a été établie pour le Royaume Uni et les concentrations en ions OH sont respectivement de 10⁶ radicaux par cm³ en été et 2 · 10⁵ radicaux par cm³ en hiver.

Si l'oxydation par les radicaux NO₃ est plus lente que la réaction avec les radicaux OH, elle est cependant aussi active la nuit.

La photolyse dans l'atmosphère

La photolyse est une réaction de décomposition des molécules sous l'action de la lumière

L'atmosphère est transparente aux rayonnements compris entre 290 et 800 nm (nanomètres) de longueur d'onde. Cependant en altitude des rayonnements plus énergétiques, de longueur d'onde inférieure à 290 nm, dans l'ultra-violet, existent. Une substance sera décomposée par photolyse si son spectre d'absorption se trouve dans la gamme des rayonnements de la lumière disponible. Par exemple l'acétone a un spectre d'absorption maximal à 270 nm : elle ne sera que peu photolysée dans l'atmosphère mais davantage dans la troposphère.

Pour que l'irradiation solaire déclenche une réaction chimique, deux conditions supplémentaires doivent être remplies :

- les photons doivent être absorbés par les molécules
- les photons doivent posséder suffisamment d'énergie, par exemple, pour rompre une liaison chimique.

Le rendement quantique de la réaction est défini comme le rapport entre le nombre de molécules de la substance qui ont disparu et le nombre de photons absorbés. Ce rendement est variable au cours de l'année et il faut considérer une valeur moyenne annuelle. Selon la substance, il peut varier de 0,1 à 0,01.

La base de données CHEMFATE (voir Annexe 2) indique les données de photolyse dans la rubrique PHOT Photolysis <http://esc.syrres.com/scripts/CASCFcgi.exe?CASNUM=> CAS number

Ci-dessous l'exemple de l'acétaldéhyde (2 résultats sur 7)

```
*****
PHOT    ACETALDEHYDE                                CAS#    75-07-0
Summary      :  PHOTOLYSIS HALF-LIFE 34 HR IN SUMMER AND 296 HR IN WINTER
System       :  SOLVENT
Rate        :  0.34E-03      3.95-05      1/MIN
Half Life   :  34. (HR)      296 (HR)
Test Cond.  :  ESTIMATED USING CROSS SECTIONS AND QUANTUM YIELDS FOR 55 DEG
              N LATITUDE

Remarks     :
              1 :  SUMMER
              2 :  WINTER
Abbrev. Ref. :  BOTTENHEIM,JW & STRAUZ,OP (1978)
*****

PHOT    ACETALDEHYDE                                CAS#    75-07-0
System     :  AIR
Rate      :  0.23E-04      1/SEC
Half Life :  8.4 (HR)
Remarks  :  HALF-LIFE TROPOSPHERIC CONDITIONS
Abbrev. Ref. :  GRAEDEL,TE (1978)
*****
```

La référence Graedel indique une demi-vie 8,4 heures pour la troposphère. La référence Bottenheim semble plutôt concerner la photolyse en solution. Une autre référence indique une dégradation de 49,5% obtenue en 2 h dans une enceinte de 4,4 litres irradiée contenant 1 ppm d'acétaldéhyde dans l'air.

Il faut noter que la substance n'est pas seule dans l'atmosphère. L'oxygène, les oxydes d'azote, l'ozone, peuvent modifier les produits de la décomposition et les cinétiques. Mais la photolyse directe, comme la photolyse indirecte, peut être un mode significatif de dégradation abiotique dans l'atmosphère.

Representative lifetimes of some 2- to 4-ring PAHs with respect to gas-phase reaction with hydroxyl (OH) radicals, nitrate

(NO₃) radicals and ozone (O₃) (Durée de vie des HAP de 2 à 4 noyaux benzéniques pour les réactions atmosphériques avec les radicaux OH, nitrate, et l’ozone)

PAH (number of rings)	Representative lifetime with respect to reaction with		
	OH (a,b)	NO ₃ (a,c)	O ₃ (a,d)
	Summer	Winter	
Napthalene (2)	12 hours	2.7 days	6.0 years
1-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.7 years
2-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.0 years
2,3-dimethyl napthalene (2)	3.7 hours	18 hours	1.4 years
Acenaphthene (3)	3.5 hours	18 hours	4.8 hours
Acenaphthylene (3)	2.6 hours	13 hours	24 minutes
Fluorene (3)	1.8 days	9 days	
Phenanthrene (3)	9.0 hours	1.9 days	
Anthracene (3)	2.1 hours	10 hours	
Fluoranthene (4)	5.6 hours	1.2 days	340 days
Pyrene (4)	5.6 hours	1.2 days	120 days

Notes

(a) Lifetimes calculated using rate coefficients summarised by Atkinson and Arey (1994) and Brubaker and Hites (1998)

(b) 24 hour-average summer and winter OH concentrations of 1×10^6 molecule cm⁻³ (0.04 pptv) and 2×10^5 molecule cm⁻³ (0.008 pptv) assumed for boundary layer UK (Collins et al., 1995).

(c) 24 hour-average NO₃ concentration of 1.2×10^8 molecule cm⁻³ (5 pptv) assumed for boundary layer UK based on typical night-time values (Carslaw et al., 1997). Note that the NO₃ concentration is very variable and may be significantly suppressed under polluted conditions (see discussion in text). The reaction also requires the presence of NO₂, which is assumed to be present at a concentration of 2.5×10^{11} molecule cm⁻³ (10 ppbv), based on the average southern UK level (PORG, 1997)

(d) Typical UK background O₃ concentration of 7.5×10^{11} molecule cm⁻³ (30 ppbv) assumed (PORG,1997)

Tableau 16: temps de demi-vie représentatifs de certains composés aromatiques polycycliques en fonction de la réaction en phase gazeuse avec les radicaux OH°, NO₃ et ozone

7.2 La photolyse des substances dans l’eau-

La photolyse directe dans l’eau peut être un phénomène de destruction significatif dans les eaux transparentes à la lumière, pour les substances qui possèdent des capacités d’absorption au dessus de 290 nm

L’OCDE propose depuis 2008 un test n°316: « Photo transformation of chemicals in water »

L’US EPA propose depuis 1998 un test OPPTS 835-2210: « Direct photolysis rate in water by sunlight », qui était particulièrement destiné aux pesticides.

Dans les 2 propositions, les tests sont pratiqués dans des tubes en quartz ou en Pyrex (90% de transmission seulement pour ce dernier) exposés à un rayonnement de lampes simulant la lumière naturelle. (Lampe à arc au xénon avec filtre IR pour éviter l’échauffement) Des mesures par actinométrie permettent de connaître le niveau de radiation lumineuse.

Pour éviter des interférences avec d’autres phénomènes, la substance est mise en solution dans de l’eau pure stérilisée. Les autres phénomènes interférents possibles sont l’hydrolyse, la

volatilisation, la biodégradation, l'adsorption. Certains auteurs préconisent de reproduire le même test dans l'obscurité pour disposer de valeurs relatives attribuables à la photolyse. On observe la diminution de concentration de la substance en fonction du temps, selon une cinétique le plus souvent de 1^{er} ordre. Le test OCDE fixe à moins de 190 jours la limite de demi-vie pour considérer le phénomène comme significatif dans l'environnement.

Exemple 1 :

La concentration de la substance est passée de 10^{-5} à $0,4 \cdot 10^{-5}$ mole par litre en 5,6 jours
La cinétique étant de 1^{er} ordre, ce qui est vérifié par l'alignement des points de concentration dans un graphique $\ln C_0/C_t$ fonction de t, dont la pente est égale à K
On peut donc écrire

$$\ln C_0/C_t = K t$$

$$K = 1/t \ln C_0/C_t \text{ soit } 1/5,6 \times \ln 1/0,4 = 0,16 \text{ j}^{-1}$$

La demi-vie est égale $0,693/0,16 = 4,3$ jours

Exemple 2

Essai de dégradation par photolyse du pyrène

On a soumis un échantillon de pyrène en solution dans l'eau à 0,135 mg/l à l'action d'une lampe reproduisant l'exposition solaire. On a obtenu les résultats suivants :

Temps 0 mn 0,135 mg/l, temps 10 mn 0,07 mg/l, temps 20mn 0,05 mg/l temps 30mn 0,025 mg/l, temps 40mn 0,02 mg/l, temps 50 mn 0,007 mg/l, temps 60 mn 0,00 mg/l

La courbe obtenue montre une cinétique de 1^{er} ordre dont l'équation peut s'écrire :

$$\ln C/C_0 = -kt$$

représentée par une droite de pente k, qui est égale à $0,055 \text{ min}^{-1}$

La demi-vie est égale $0,693/0,055 = 12,6$ mn

Transposition aux conditions naturelles

Selon Mill et al (1982) la réaction est plus rapide dans des tubes que sur une surface plane. Un coefficient multiplicateur de 2,2 est proposé.

Le rayonnement de l'expérimentation n'est équivalent au rayonnement naturel que pour un moment limité du jour et de la saison, alors que ce rayonnement varie dans la journée et entre été et hiver. Des corrections sont donc nécessaires, à l'aide de tables valables pour un lieu donné.

Les facteurs perturbants du milieu naturel

De nombreux facteurs d'interférence existent dans le milieu naturel. Tout d'abord, la turbidité de l'eau. La profondeur, qui limite le rayonnement lumineux. Il existe aussi la possibilité de présence de « photosensibilisants » Les nitrates irradiés sont capables de créer des ions hydroxyles OH, et de la photolyse indirecte. Une photolyse indirecte est aussi possible par

l'action des acides humiques et fulviques dissous dans les eaux naturelles. Selon P.Schmitt et al (1995) la présence d'acides humiques augmente de 54% la photolyse de l'atrazine dans les conditions naturelles. (J.of Chromatography, n°709, 215-225)

Des tests avec un milieu synthétique contenant des acides humiques (SHW synthetic humic water) sont proposés par l'US EPA OPPTS 835-5270 (1998) pour évaluer une constante cinétique correspondant à cette photolyse indirecte (Indirect Photolysis Screening Test)

De nombreuses études sont effectuées avec un échantillon d'eau naturelle : le résultat est alors global. Pour isoler l'action de la lumière, il faut répéter le test dans l'obscurité. Si les résultats sont très différents de ceux des tests avec eau pure, l'extrapolation des conditions de radiation lumineuse sur la journée et l'année est toutefois problématique.

oo