

LE TRAITEMENT DES EAUX PAR PHOTOCATALYSE SOLAIRE

Bouafia S ¹, Ait-amar H ²

¹. Centre de Développement des Energies Renouvelables, BP. 62 Route de l'Observatoire Bouzaréah - Alger, Algérie.

². Laboratoire de Génie des procédés- Environnement, USTHB, BP 32 16123 Bab-Ezzouar Alger, Algérie.

RESUME

Les procédés de destruction de polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire s'appuient sur l'utilisation de la partie plus énergétique du spectre solaire (≤ 400 nm) pour induire des réactions d'oxydoréduction. Ces réactions ont lieu quand le rayonnement ultraviolet active un semi-conducteur ayant des propriétés catalytiques (TiO_2) en présence d'oxygène ou d'autres accepteurs d'électron. Nous cherchons, dans ce contexte, à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable.

L'installation expérimentale, nous a permis de réaliser des expériences de dégradation de substances modèles (l'ortho-chlorophénol). Par ces expériences nous avons tenté, non seulement, d'explorer la faisabilité de ce type de traitement mais aussi de mettre en évidence l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du procédé.

Tous les essais de traitement photochimique ont été effectués par exposition directe au soleil au moyen d'un réacteur à lit fixe et à film. Dans tous les cas nous avons suivi la dégradation primaire par HPLC (Chromatographie Liquide à Haute Pression) et ultime par l'analyse du carbone organique total (TOC).

Mots-clés : photocatalyse ; traitement des eaux usées ; photoréacteur ; énergie lumineuse ; dioxyde de titane.

SYMBOLES

AOPs Advanced Oxidation Process (processus d'oxydation avancé)
C Concentration du 2-chlorophénol à l'instant t (mmol.L^{-1})

C_0	Concentration du 2-chlorophénol à l'instant $t = 0$
C.O.T	Carbone Organique Total
2-CP	2-chlorophénol
e^-	Electron
h^+	Trou de la bande de valence,
K	Constante d'équilibre d'adsorption ($L \cdot mmol^{-1}$).
k_{app}	Constante de vitesse apparente
k_r	Constante de vitesse spécifique obtenue à partir de la cinétique L-H ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)
Q	Débit volumique ($L \cdot h^{-1}$)
r	Vitesse de la réaction de dégradation ($mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$),
t	Temps d'irradiation (min),

INTRODUCTION

Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement de l'eau s'est fortement développée. Les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable. De nouveaux procédés de traitement ont été proposés tels que les Techniques d'Oxydation Avancées (TOAs), très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activé ou osmose inverse. Le traitement chimique par les TOAs peut conduire à la minéralisation complète des polluants en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , La photocatalyse hétérogène est l'une de ces techniques utilisées.

Le principe de ce procédé est l'excitation par la lumière ultraviolette d'un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane sous la forme de particules solides en contact avec l'eau à traiter.

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, les recherches menées jusque-là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité et de son prix de revient relativement bas.

Ces photocatalyseurs ont souvent été utilisés sous forme de suspensions colloïdales. Cette disposition nécessite un séparateur liquide-solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur ce qui s'avère

délicat et très coûteux. Les recherches actuelles s'intéressent à la fixation du catalyseur sur des supports inertes telle une plaque de verre, des fibres de verre ou autres types de support

En effet, lorsque le semi-conducteur absorbe une quantité d'énergie plus grande ou égale à l'écart énergétique entre sa bande de valence et sa bande de conduction, un électron (e^-) se libère pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ce passage d'électron libère un site oxydant (lacune positive h^+) dans la bande de valence et constitue également un site réducteur (e^-).



La paire e^-/h^+ formée par excitation lumineuse du semi-conducteur peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur. Les lacunes positives h^+ peuvent par exemple recevoir un électron provenant d'une espèce adsorbée sur la surface du semi-conducteur. Si cette espèce est une molécule d'eau ou un groupe OH^- , il se forme le radical OH° . De plus, les électrons délocalisés peuvent être piégés par les molécules d'oxygène pour donner l'anion peroxyde O_2^- , qui conduit à la formation de l'hydroperoxyde, puis du peroxyde d'hydrogène et enfin du radical hydroxyle.

Le radical OH° se distingue par sa propriété d'oxydant puissant. Il est capable de dégrader un grand nombre de polluants organiques. Contrairement aux autres agents oxydants, il conduit à des attaques moins sélectives sur les composés organiques, ce qui permet la transformation totale du carbone organique en CO_2 .

Le but de cette étude est de proposer une nouvelle technique de dégradation de la matière organique qui est la photocatalyse solaire surtout que cette activité s'inscrit dans le cadre de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dispositif expérimental

Le réacteur photocatalytique utilisé est un réacteur à lit fixe et à film tombant, TFFBR (Thin Film Fixed Bed Reactor), le design de ce réacteur a été développé par Institut für Solarenergieforschung GmbH, Germany I.S.F.H. en collaboration avec l'université de Clausthal (Golich et al, 1997), représenté par la figure 1. Il comprend :

- Une plaque en verre servant de support pour le catalyseur, de dimension (137 x 70 cm) soit 0,959 m² de surface réactionnelle, soit à peu près 1 m².
- Un tube perforé, en Plexiglas, est placé en haut de la plaque catalytique. L'effluent va ainsi s'écouler à travers ces trous de 2 mm de diamètre. Il se forme alors un film liquide à la surface de la plaque, qui sera directement exposée aux rayonnements solaires.
- Un support métallique pour fixer la plaque catalytique. Ce support permet de positionner la plaque selon des angles d'inclinaison différents à l'horizontale.
- Un bac en Plexiglas, de forme cylindrique, muni de deux vannes : l'une de sortie et l'autre d'entrée, servant de réservoir pour l'effluent.
- Une deuxième plaque, en Plexiglas spécial, sert de couvercle. Son rôle majeur est de filtrer le flux lumineux, et ne laisser passer que les radiations UV-A. La distance entre le couvercle et la plaque photocatalytique est assez étroite, environ 5 cm. Le couvercle permet également de protéger le film liquide lors des essais, contre le vent et certains corps étrangers (poussières, insectes, etc.).
- Une pompe à piston dont l'entrée est reliée à la sortie du réservoir. L'eau polluée est ainsi aspirée par la pompe, refoulée dans le tube perforé, et enfin étalée sur la plaque sous forme d'un film liquide. Le débit d'eau est fixé à l'aide d'un bouton gradué, après avoir procédé à l'étalonnage de la pompe.

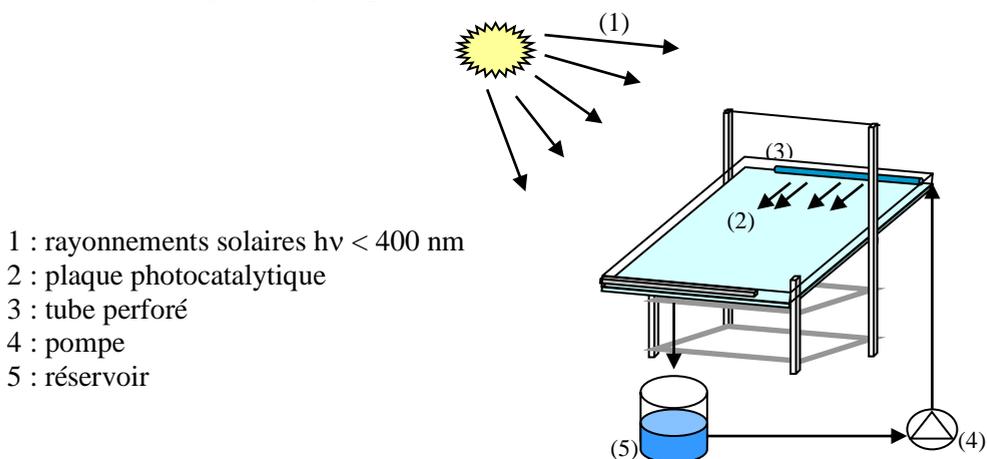


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental.

REACTIFS ET PRODUITS

Le dioxyde de titane est utilisé comme catalyseur. Deux variétés commerciales sont utilisées habituellement: l'Hombikat UV-100 et le Rutile, fournis par «Institut für Solarenergieforschung GmbH, Germany ». La substance modèle à dégrader est le 2-Chlorophénol d'Aldrich avec une pureté de 99%.

METHODES D'ANALYSE

L'évolution de la concentration en 2-chlorophénol est mesurée au cours du temps par chromatographie en phase liquide HPLC munie d'un détecteur UV. L'intensité lumineuse est évaluée par un luxmètre numérique de type Roline RO 1332. Pour le suivi de la minéralisation, un analyseur C.O.T. type CA-10 TOC ANALYSER a été utilisé.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Influence du pH initial de la solution

Nous avons étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol, dans une gamme de pH allant de 3 à 11. L'ajustement de la solution se fait par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou de soude (NaOH), les courbes obtenues sont représentées sur la figure 2.

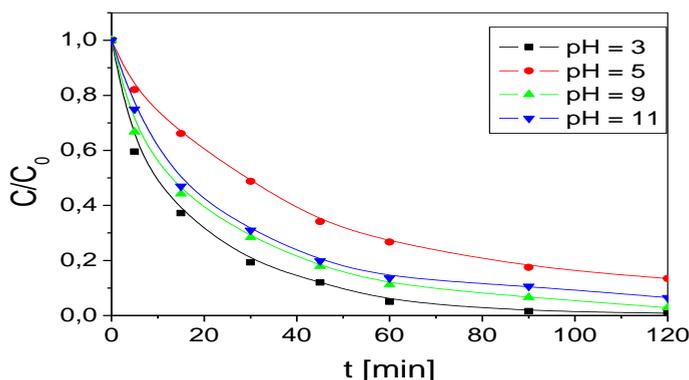


Figure 2 : Evolution de la concentration réduite du 2-CP au cours du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH ; $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$

D'après les courbes représentant l'évolution de la concentration réduite du 2-chlorophénol en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH (figure 2), nous constatons que la meilleure dégradation est obtenue avec des pH acides. En effet, elle est de 99.1% à

pH = 3 et diminue lorsqu'on avance vers les pH alcalins, pour atteindre 86% à un pH = 11.

Plusieurs études antérieures portant sur l'effet du pH sur la photodégradation ont montré que la vitesse de réaction augmentait en milieu acide. Kuo-Hua et al (1999) se sont intéressés à l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 2-chloro et 2-nitrophenol. Leurs résultats ont montré que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du pH, et ont ainsi montré que la réaction de dégradation est favorable en milieu acide.

Young KU et al (1996), en étudiant la dégradation photocatalytique du 2-chlorophenol par TiO_2 en suspension, ont observé l'amélioration de l'efficacité du procédé TiO_2/UV à pH allant de 3 à 5 par rapport au pH compris entre 7 et 11. Ils ont montré que la quantité de 2-chlorophénol adsorbée diminue remarquablement avec l'augmentation du pH.

Influence du flux lumineux

Afin de montrer l'influence du flux lumineux sur le rendement d'élimination des polluants, nous avons effectué des expériences de dégradation du 2-CP, en gardant les mêmes conditions expérimentales.

D'après les courbes représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en 2-CP, illustrée sur la figure 3, nous constatons une meilleure dégradation du 2-chlorophénol dans le cas du plus grand flux lumineux. Nous sommes arrivés à une dégradation de 99.14% de la quantité initiale pour le premier essai, et 95.16% pour le deuxième. Pour le troisième, le taux de dégradation est de l'ordre de 78% ; nous notons que lors de cette expérience le ciel était couvert de nuages, le flux était alors de $8.5 \cdot 10^4$ Lux. Nous concluons que même dans des journées où le ciel n'est pas dégagé, ce procédé donne des taux de dégradation acceptables.

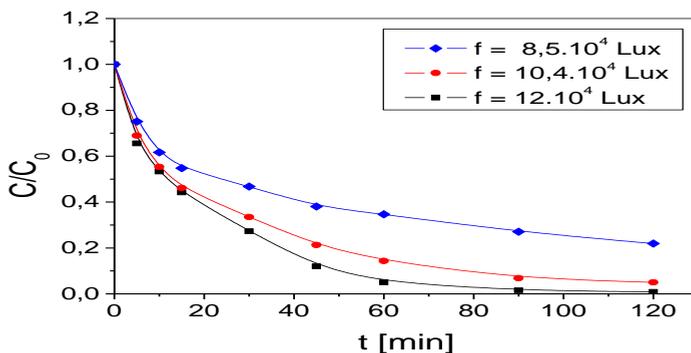


Figure 3 : Evolution de la concentration réduite du 2-CP en fonction du temps d’irradiation. $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$, $C_0 = 15\text{mmol.L}^{-1}$.

LA MINERALISATION

Nous avons mesuré le COT (Carbone organique total), paramètre qui nous renseigne sur la minéralisation des polluants. Nous représentons (figure 4) deux graphes donnant l’évolution de C.O.T (fig. 4-a) et la variation de 2-chlorophénol (4-b) en fonction du temps d’irradiation pour une concentration initiale du 2-chlorophénol de 15 mmol.L^{-1} , ce qui correspond en C.O.T à 608.04 ppm .

Figure 4 : Evolution du C.O.T en fonction du temps d’irradiation (a). La

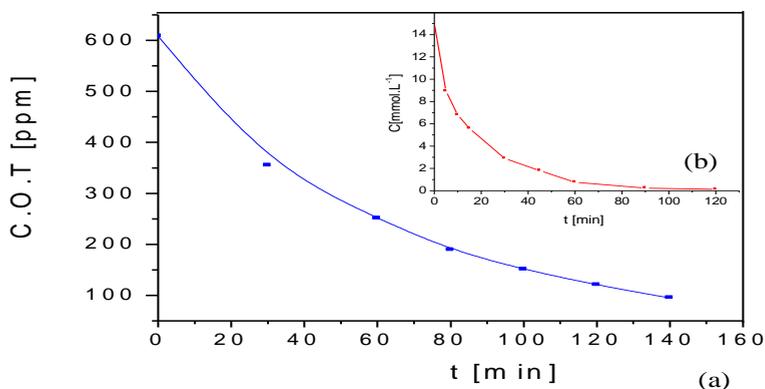


figure interne (b) représente la variation de la concentration de 2-CP au cours du temps.

D'après la figure 4-b, la dégradation complète du 2-chlorophénol est obtenue au bout de 120 min, avec un rendement de 99 %, alors que pour la figure 4-a, la concentration en COT atteint 120.27 ppm après 120 min d'irradiation, ce qui correspond à un rendement d'élimination de 80.22%. Cette différence du rendement est due à l'oxydation totale du 2-chlorophénol et la production-dégradation des intermédiaires tels que le chloro-hydroquinone et le pyrocatechol.

ETUDE CINETIQUE

Pour pouvoir étudier la cinétique de dégradation du polluant chimique, il faut suivre l'évolution de sa concentration en sortie du réacteur pour différentes concentrations initiales.

La figure 5 représente l'évolution de la concentration du 2-CP en fonction de la concentration initiale dans la gamme [5-40 mmol.L⁻¹]. Une description qualitative des profils, montre que pendant les 20 premières minutes, la dégradation de 2-chlorophénol est plus rapide, ceci peut être expliqué par le fait qu'au départ, l'adsorption des molécules est rapide par suite de la disponibilité de sites actifs libres sur le catalyseur. En effet, la matière organique, avant d'être oxydée, va diffuser jusqu'à l'interface du catalyseur et s'adsorber sur les sites initialement vacants. Selon la théorie de langmuir- Hinshelwood, il se forme alors une couche monomoléculaire sur la totalité de la surface. Cette étape d'adsorption est toutefois assez rapide, et l'on comprend bien pourquoi en début d'expérience, la réaction de dégradation des polluants est rapide.

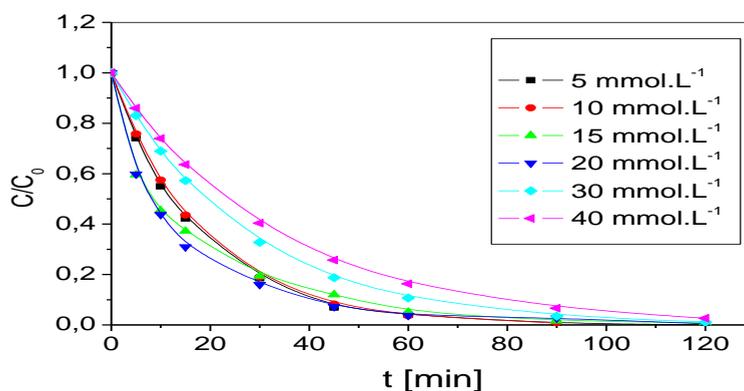


Figure 5 : Variation de la concentration de 2-chlorophénol au cours du temps d'irradiation; $\text{pH}_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$

La figure 5 montre que la disparition photocatalytique du 2-chlorophénol est une pseudo-cinétique du premier ordre par rapport au polluant pour les concentrations initiales choisies. Les valeurs des constantes cinétiques apparentes k_{app} ont été déduites du tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Ainsi, la vitesse initiale est : $r_0 = k_{app} \cdot C_0$ (1)

L'examen de la courbe qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales en polluant (figure 6) montre que la vitesse initiale de dégradation du 2-chlorophénol croît avec la concentration initiale jusqu'à une concentration de 30 mmol.L⁻¹, pour des concentrations supérieures à cette dernière la vitesse de réaction se stabilise.

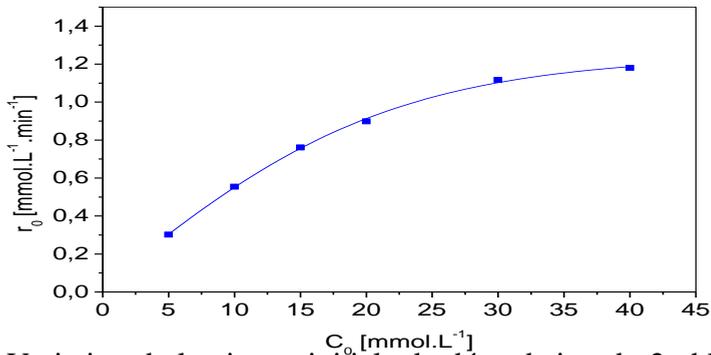


Figure 6. Variation de la vitesse initiale de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la concentration initiale, $pH_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$.

MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION

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) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes (Taylor, 2001 ; Wenhua, 2001) :

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir : monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante ;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un

polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (2)$$

L'inverse de l'équation (2) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K} \frac{1}{C_0} \quad (3)$$

En représentant graphiquement cette équation, nous déterminons les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood (figure 7).

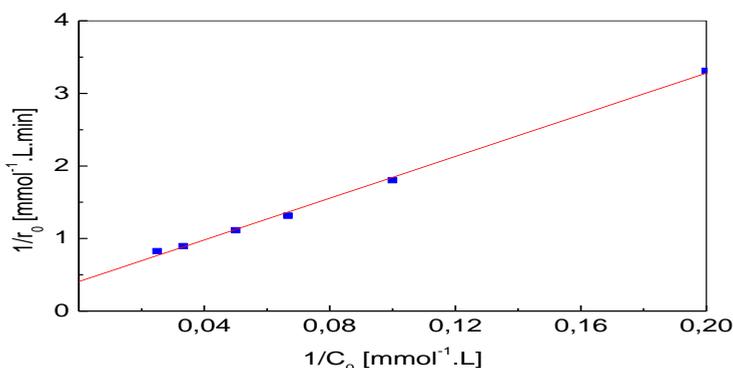


Figure 7. Linéarisation du modèle de langmuir-Hinshelwood.

Nous obtenons ainsi : $k_r = 2.463 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$;
 $K = 0.0283 \text{ L.mmole}^{-1}$.

Le coefficient de détermination $R^2 = 0.998$ est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réacteur. La connaissance de ces constantes permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

CONCLUSION

La présente étude constitue une contribution au développement de nouveaux procédés pour le traitement des eaux usées par photocatalyse. Ce procédé présente l'avantage de minéraliser complètement les polluants organiques non biodégradables.

Les résultats obtenus ont montré que le traitement photocatalytique des composés organiques conduit à une bonne dégradation. C'est ainsi que

des taux de dégradation de l'ordre de 99% et un rendement de minéralisation de 84% pour le de 2-chlorophénol ont été atteints.

A l'issu de l'étude paramétrique, il en ressort, que la vitesse de la dégradation dépend fortement du pH et qu'il est préférable d'opérer dans un milieu acide. Par ailleurs, l'efficacité photochimique du procédé diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant et, augmente avec le flux solaire. L'étude détaillée de la cinétique de dégradation photocatalytique de l'ortho-chlorophénol a été réalisée ; les essais ont montré que cette cinétique peut être décrite de façon assez satisfaisante par le modèle Langmuir-Hinshelwood. Nous avons déterminé les constantes du modèle, à savoir : la constante de vitesse de réaction et la constante d'adsorption. La connaissance de ces paramètres permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Doong R-A., Maithreepala RA., Chang S-M., 2000 Heterogeneous And homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous titanium dioxide. *Water Science & Technology*, Vol. 42 No 7-8 , pp. 253-260.
- Golich R., Bahnemann D, 1997 Solar water treatment: principles and reactors, inter-calibration of radical sources and water quality parameters, Swiss federal institute for environmental science and technology EAWAG, Switzerland,, pp. 137-148.
- Kuo-Hua W., Yung-Hsu H., Lih-jinn C., 1998. The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and minearlisation for the aqueous solution of cresols and nitrophenols. *journal of Hazardous Materials* 59, pp. 251-260.
- Kuo-Hua W., Yung-Hsu H., Lih-jinn C., 1999. photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxyde suspensions in aqueous solution, *applied catalysis B:environmental* 21.pp. 1-8.
- Taylor A., 2001 Oxidation of Phenolic compounds using novel photocatalysts, Thèse de Doctorat, Université de Queensland.
- Young KU., Ren-meng l., 1996 Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV
- Wenhua L., Shaoping Tong., Shao Cheng AN, 2001. Photocatalytic decomposition of P-chloroaniline in water over immobilized TiO₂, *Chemstrymag*, Vol.3 No.2 P.6.