

Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)

Ing. J. C. SIMON
Ir B. DAUBY
Ir S. NONET
GRAMME – Liège
CEBEDEAU – Liège

Dans la cadre de l'épuration des eaux, certaines molécules se montrent réfractaires aux traitements traditionnels. L'exploitation des propriétés de certains catalyseurs permet d'amplifier les performances d'oxydation du rayonnement ultraviolet et de dégrader cette pollution par une voie non biologique, et donc non productrice de boues.

Mots-clefs : TOA (Technique d'Oxydation Avancée), DCO (Demande Chimique en Oxygène) réfractaire, oxydation, photocatalyse, TiO₂, UV

In the framework of water purification, some molecules can be resistant to traditional treatments. The use of the properties of some catalysts allow to improve the oxidation performances of ultraviolet radiation and to degrade that pollution through a non-biological way and therefore free from waste.

Keywords : AOP (Advanced Oxidation Process), refractory COD (Chemical Oxygen Demand), oxidation, photocatalysis, TiO₂, UV

1. Introduction

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Ces composés constituent ce que l'on appelle la "DCO¹ réfractaire".

Afin de venir à bout de celle-ci, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés. Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des AOP (*Advanced Oxidation Processes*) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques. Ces AOP regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène émerge depuis quelques années.

Dans le traitement de gaz pollués ces technologies semblent donner des résultats intéressants, particulièrement en vue de l'élimination de composés organiques volatils. Toutefois, à ce jour, peu de recherches ont été menées sur leur application en traitement des eaux, où les techniques AOP viendraient en fait en complément des procédés habituels de finition en épuration.

C'est la raison pour laquelle, en collaboration avec une société productrice d'éléments photocatalyseurs, le Cebedeau s'est intéressé aux potentialités d'applications de ces technologies à l'épuration d'eaux résiduaires industrielles. A cette fin, un réacteur pilote a été construit et des essais ont été menés afin d'évaluer tant ses performances que les effets de certains facteurs sur celles-ci. Parmi ceux-ci, la littérature pointe spécialement le pH, le type d'UV (UV-A ou UV-C), la puissance de la lampe, le type de catalyseur (nature et structure cristallographique) ainsi que la forme sous laquelle il est utilisé (poudre, dépôt sur plaque, ...).

¹ DCO : Demande Chimique en Oxygène = caractéristique d'une eau résiduaire permettant d'estimer sa teneur en matières oxydables

Le présent article décrit les expérimentations réalisées afin d'optimiser l'activité photocatalytique d'une installation pilote de laboratoire, en faisant varier différents paramètres permettant un abattement significatif de la coloration d'un effluent industriel.

2. La photocatalyse hétérogène UV/TiO₂

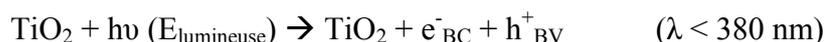
2.1. Principe

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type AOP basée sur la oxydant et sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart production et l'utilisation de radicaux hydroxyles OH°. Ces radicaux ont un important pouvoir des composés organiques.

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO₂), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO₂). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives :

a) production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h⁺) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction.



b) séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur

d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} au lieu de Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives. Le schéma de la figure 1 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants.

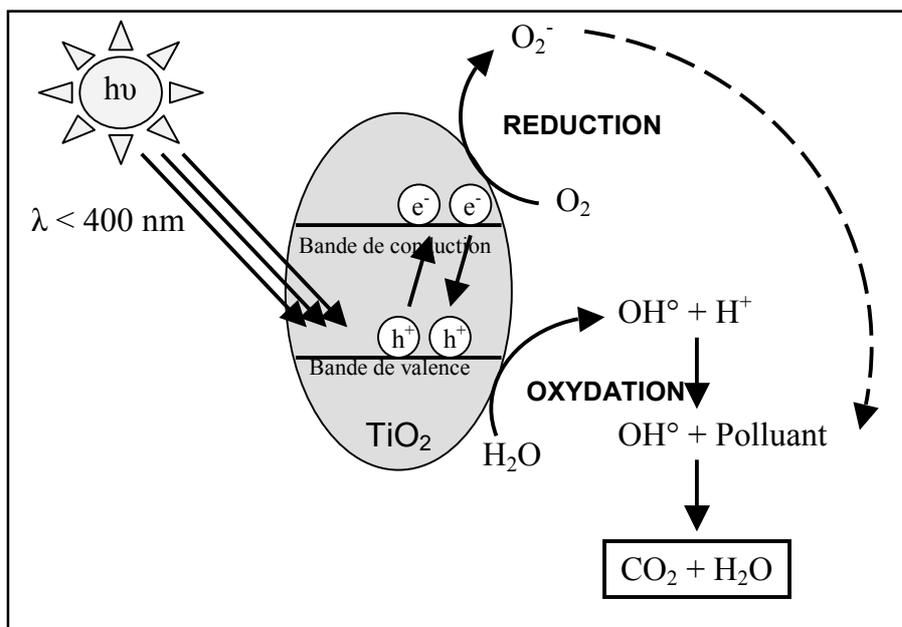


Figure 1 : Mécanisme de dégradation photocatalytique

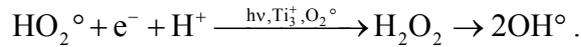
c) réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



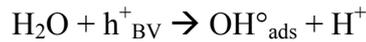
En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\circ-}$:



et

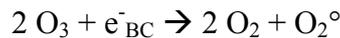
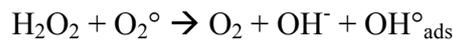
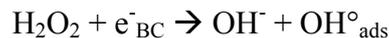


D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° .



2.2. Facteurs d'efficacité

Influence des accepteurs d'électrons

Comme indiqué ci-dessus, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences² ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces O_2° très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 . De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

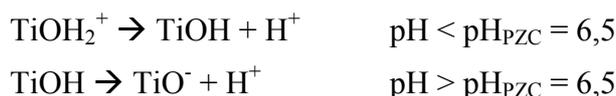
En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée.

Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la

² Piscopo A. (2002).

surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres suivants :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :

pH	espèce chimique
pH < 3	$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$
3 < pH < 10	$\text{TiOH} \geq 80\%$
pH > 10	$\text{TiO}^- \geq 20\%$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 .

Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse.

Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus.

Enfin, d'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte. En effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique.

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables.

Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (e. g. : TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile). Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du TiO₂ constitué de rutile.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de verre, sur des tissus, des plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO₂ favorisent l'adsorption de O₂ ;
- la taille des particules : des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;
- la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

Influence de la turbidité

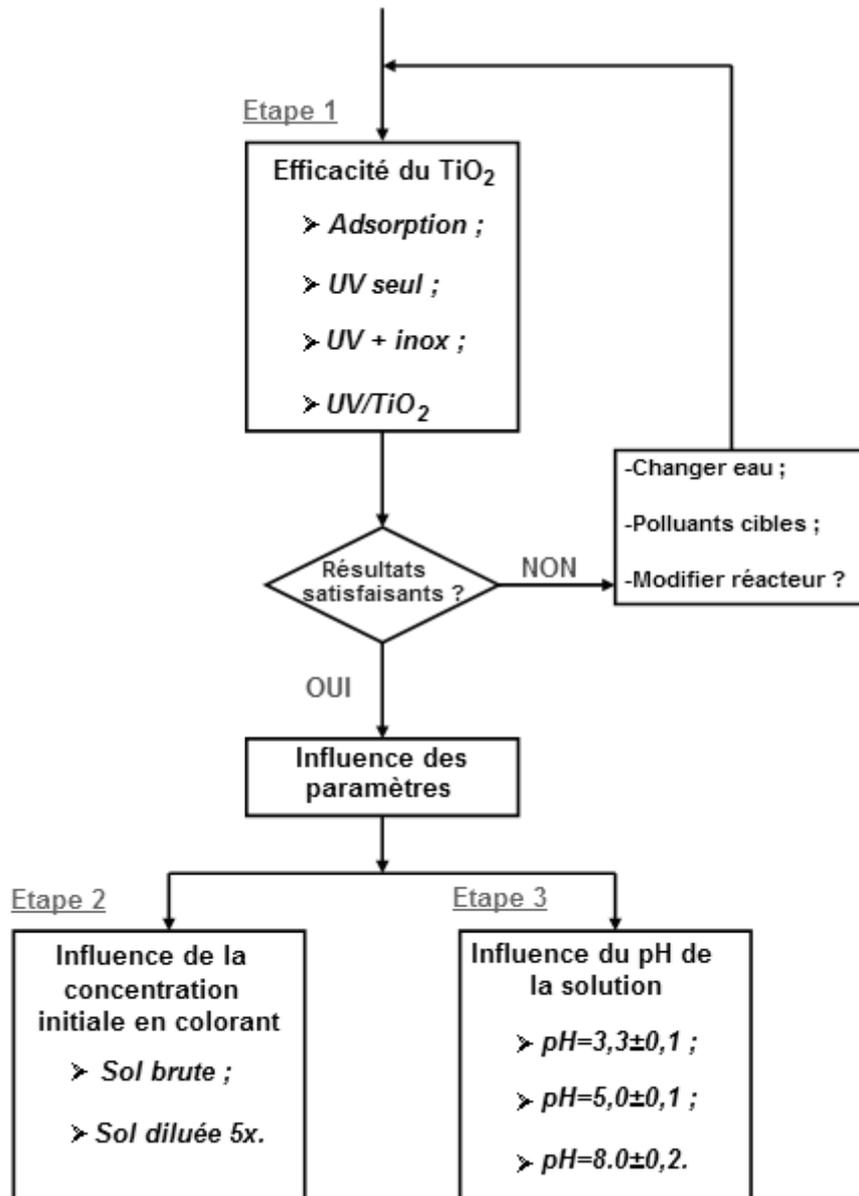
La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

3. Matériel et méthodes

3.1. Objectifs et énumérations des essais

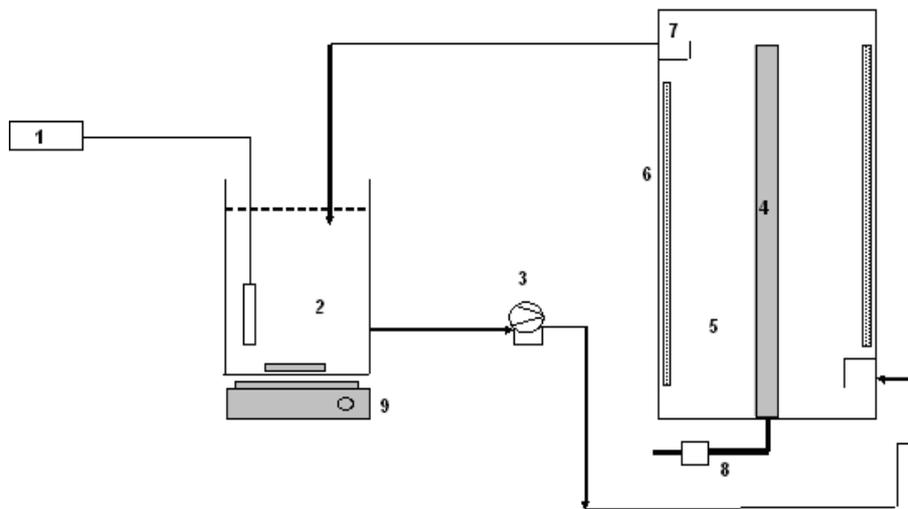
L'objectif principal de cette recherche est de mettre en évidence l'efficacité épuratrice du TiO_2 déposé sur des plaques d'inox en présence d'UV ainsi que d'optimiser les conditions de fonctionnement d'un réacteur photocatalytique pilote. Dans ce but, ce travail consiste à étudier la décoloration d'une eau industrielle polluée par des colorants non biodégradables.

Le schéma suivant présente l'organisation des essais. Dans un premier temps il s'agit de s'assurer que la réduction de coloration est bien le fait du processus catalytique et ne résulte pas simplement de l'effet du rayonnement ultra-violet ou d'adsorption sur les parois du réacteur. Ensuite on étudiera les effets, d'une part, de la concentration de l'échantillon en colorant et, d'autre part, de son pH.



3.2. Modes opératoires et analyses

Le photoréacteur



- 1 Groupe de refroidissement
- 2 Volume d'eau à traiter
- 3 Pompe péristaltique de circulation
- 4 Lampe UV
- 5 Réacteur photocatalytique
- 6 Plaque revêtue du catalyseur TiO_2
- 7 Déflecteur
- 8 Source de tension pour la lampe UV
- 9 Agitateur

Figure 2 : Schéma du réacteur

Le photoréacteur a une forme de parallélépipède rectangle à base carrée et est en PVC. Son volume est d'environ 5,5 litres et ses dimensions sont les suivantes : longueur = 600 mm, largeur = 180 mm et hauteur = 185 mm. Ce photoréacteur peut être assimilé à un réacteur piston. Le volume d'eau à traiter se trouve dans une grande cuve en PVC qui est assimilable à un réacteur parfaitement mélangé sans réaction. L'eau progresse de celle-ci vers le réacteur via une pompe de circulation. Le volume d'eau à traiter et le

débit de la pompe de circulation sont modulables. L'agitation due à la pompe permet une bonne oxygénation de l'eau à traiter.

La source d'irradiation est une lampe UV de marque Philips PL-L d'une puissance de 55 W. La lampe irradie uniformément le photoréacteur à partir du milieu à travers un tube de quartz de 45 mm de diamètre et d'une longueur de 490 mm. Le photoréacteur comprend quatre plaques catalytiques (traitées au TiO_2) de 300 mm sur 65 mm. La distance minimum entre la lampe UV et les plaques revêtues est de 45 mm.

L'eau à traiter

L'eau à traiter provient de la station d'épuration de l'usine L'Oréal de Libramont. L'objectif du photoréacteur UV/ TiO_2 étant de décolorer l'eau de rejet de cette usine, l'échantillon est pris à la sortie du bassin biologique avant le filtre à charbon actif.

3.3. Protocoles des essais

A intervalles de temps réguliers (chaque heure), un échantillon est prélevé hors de la cuve contenant le volume d'eau à traiter afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure de pH. Ensuite, un spectre d'absorbance de 380 nm à 700 nm est réalisé. Lorsque des essais sont réalisés à des pH différents du pH normal, celui-ci est maintenu constant durant toute la durée de l'analyse au moyen de H_2SO_4 1N.

3.4. Mesure de la coloration

L'intensité de la coloration d'un échantillon est donnée par la mesure de l'absorbance dans le domaine visible (380-700nm). La courbe spectrale est alors intégrée et une valeur numérique exprimée en unités de surface est obtenue, ce qui donne la coloration exprimée en MSI (Méthode Spectrophotométrique d'Intégration).

4. Résultats et discussions

4.1. Evaluation de l'efficacité du TiO₂

Afin de vérifier l'absence ou du moins une influence non significative des éléments constitutifs du réacteur, plusieurs tests préliminaires ont dû être réalisés.

Essais préliminaires

Détermination de l'adsorption du réacteur

Dans le but de quantifier les phénomènes d'adsorption, la solution circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique avec la lampe UV éteinte. Cette manipulation permet de s'assurer que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur les parois et les tuyaux des réacteurs.

Ensuite, deux essais sont réalisés dans le but d'apprécier l'efficacité de la photocatalyse : le premier avec la lampe UV uniquement et le second avec la lampe UV et trois plaques d'inox non traitées au TiO₂. Ces expériences sont conduites afin de s'assurer que le polluant n'est pas photosensible et que la décoloration n'est pas trop importante en présence d'UV uniquement.

Détermination de l'effet du traitement exclusivement UV

Afin d'évaluer une éventuelle photosensibilité du colorant, la lampe UV est mise sous tension et la solution circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique duquel ont été retirées les plaques de catalyseur.

Composants organiques $\xrightarrow{\text{UV}}$ Produits dégradés

Détermination de l'effet UV/plaques d'inox sans catalyseur

Enfin, pour s'assurer d'un effet réel du catalyseur, un essai est mené dans lequel le réacteur comprend trois plaques d'inox non traitées au TiO₂ de 360 mm sur 75 mm (Surface = 81000 mm²) fixées par collage. La distance entre la lampe et les plaques est de 45 mm. La lampe UV est mise sous tension et la solution circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique.

Composants organiques $\xrightarrow{\text{UV/plaques inox}}$ Produits dégradés

Essais avec UV/TiO₂

Dans ce cas-ci, le réacteur photocatalytique comprend quatre plaques catalytiques (traitées aux TiO₂) de 300 mm sur 65 mm (Surface = 78000 mm²) fixées par collage. La distance entre la lampe et les plaques est de 45 mm (fig. 2).

La lampe UV est mise sous tension et la solution circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique.

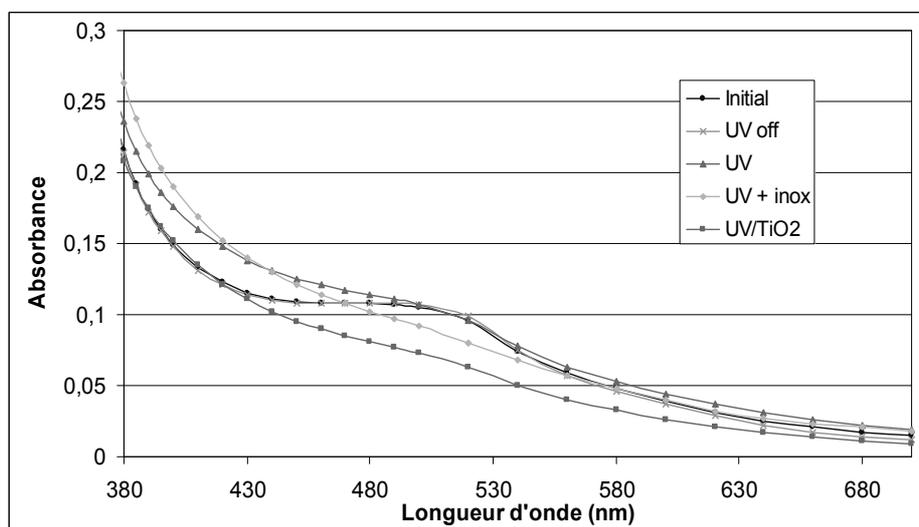


Figure 3 : Spectres d'absorbance dans le visible (380 à 700 nm) après 6 heures de circulation dans le réacteur

avec : Initial = eau non traitée (pas de circulation dans le réacteur)

UV off = lampe UV hors tension et aucun équipement

UV = lampe UV uniquement (sans catalyseur ni plaque inox)

UV + inox = lampe UV et plaques d'inox (sans catalyseur)

UV/TiO₂ : réacteur photocatalytique complètement équipé

Les tests préliminaires n'ayant pas montré d'interférence significative du réacteur lui-même (fig. 3), les essais d'efficacité de celui-ci peuvent être menés sereinement. Ainsi, deux essais supplémentaires ont été réalisés afin

de calculer les constantes de vitesses pour la décoloration sous UV seul et celle sous UV et les plaques catalytiques (traitées au TiO_2).

Efficacité du TiO_2

Le graphique suivant (fig. 4) permet déjà de conclure que l'efficacité du TiO_2 est loin d'être négligeable. En effet, dans ces conditions, la décoloration est beaucoup plus importante lorsque les plaques catalytiques (traitées au TiO_2) sont présentes dans le réacteur pilote.

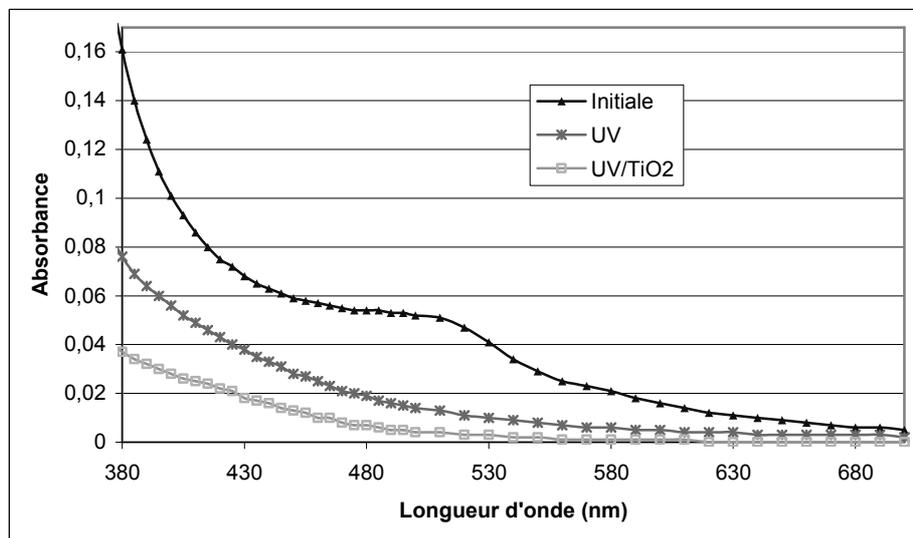


Figure 4 : Spectres d'absorbance dans le visible (380 à 700 nm) après 12 heures de circulation dans le réacteur

avec : Initial = eau non traitée (pas de circulation dans le réacteur)

UV = lampe UV uniquement (sans catalyseur ni plaque inox)

UV/TiO₂ : réacteur photocatalytique complètement équipé

Si l'on établit un graphique du pourcentage d'abattement de coloration en fonction du temps de séjour dans le réacteur, on constate deux choses. D'une part, lors de l'essai avec la lampe UV seule, il existe une recoloration de la solution au cours des deux premières heures. La coloration de la solution atteint donc une valeur maximale après 2 heures de séjour et il faut environ 5 heures pour que la solution soit moins colorée qu'à l'état initial.

D'autre part, on remarque également une recoloration de la solution durant la première heure lors de l'essai UV/TiO₂. Toutefois, il ne faut que 4 heures environ pour que la solution soit moins colorée qu'à l'état initial.

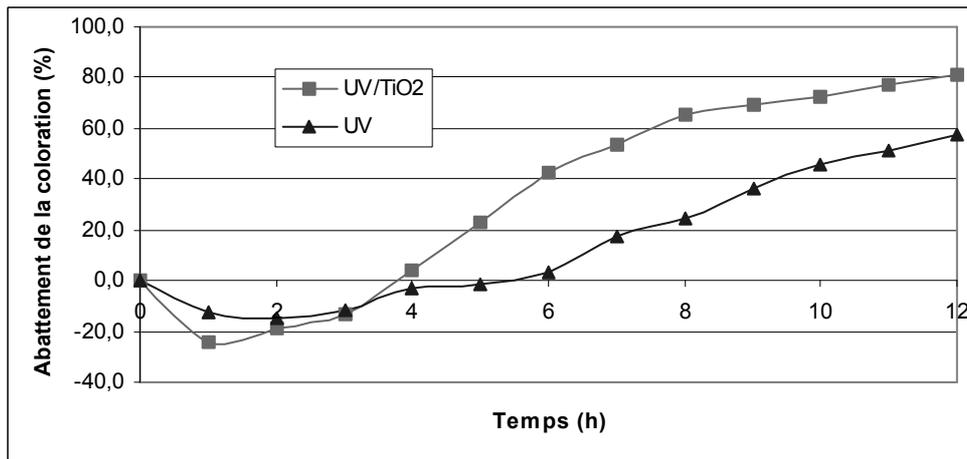


Figure 5 : Efficacité du TiO₂ dans le procédé photocatalytique dans le but de décolorer une eau résiduaire à pH normal

L'abattement de la coloration atteint 50% après 6,5 heures avec le TiO₂ et environ 10,5 heures sans le TiO₂. A la fin des 12 heures de circulation, le photoréacteur avec TiO₂ décolore la solution à un peu plus de 80% tandis que celui sans TiO₂ atteint un abattement de la coloration de 60%. Ainsi à pH normal, le temps de demi-décoloration (= 50%) est diminué d'environ 42,5% lorsque le réacteur photocatalytique (avec TiO₂) est utilisé. Dans ces conditions, cette augmentation de la vitesse de décoloration démontre l'efficacité de l'utilisation des plaques photocatalytiques (traitées au TiO₂) dans le réacteur pilote.

Les constantes cinétiques de la décoloration de la solution dans la cuve tampon valent : $k = 0,178 \text{ h}^{-1}$ avec TiO₂ et $k = 0,0926 \text{ h}^{-1}$ sans TiO₂. Enfin, l'abattement de la coloration est beaucoup plus rapide lorsqu'un réacteur photocatalytique (avec plaques traitées au TiO₂) est utilisé. Le rapport des constantes cinétiques vaut 1,92.

Ceci démontre donc une certaine efficacité de la photocatalyse UV/TiO₂ dans la décoloration envisagée.

4.2. Evaluation de l'influence de certains paramètres

Influence de la concentration initiale en colorant

Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant.

C'est pourquoi deux tests ont été menés. L'un à concentration initiale et l'autre après dilution au cinquième. Dans les deux cas, la solution circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique.

Dans le cas du traitement de la solution diluée, on constate que l'intensité de la coloration passe de 2,305 MSI au départ, à 1,556 MSI après traitement. Le procédé photocatalytique provoque donc un abattement de coloration de l'ordre 32,5%. Par contre, avec la solution non diluée, le procédé photocatalytique provoque un abattement de la coloration de seulement 11,5%. En effet, la coloration initiale de l'eau est de 22,459 MSI et diminue jusqu'à 19,884 MSI après une circulation de 6 heures dans le réacteur pilote.

Assez logiquement l'efficacité de la décoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h⁺ et/ou de radicaux OH[°] à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative d'UV par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en colorant augmente, la surface du catalyseur requise pour la décoloration augmente également.

	Solution non diluée	Solution diluée 5 fois
Absorbance à 254 nm	3,650	0,751
Rapport $\frac{I_0}{I} = 10^A$	$10^A = \sim 4500$	$10^A = \sim 5,5$

Absorbance à 254 nm de l'eau non diluée et de l'eau diluée 5 fois

Afin de limiter ces pertes de rendement liées à la concentration, il convient donc de dimensionner le réacteur en agissant sur la surface du catalyseur d'une part et sur la distance lampe UV catalyseur d'autre part. Pour ce faire, une série de tests à différentes concentrations s'avère nécessaire afin de trouver un compromis entre vitesse de décoloration, capacité du réacteur photocatalytique industriel et surface du catalyseur.

Influence du pH

La littérature³ s'accorde à dire que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influent dans le processus de photocatalyse UV/TiO₂. Pour ces raisons, des expériences ont été réalisées afin de trouver une valeur de pH où la réaction de décoloration était fortement accélérée. Ainsi, l'évolution de la décoloration a été observée à pH = 3,3 ± 0,1, à pH = 5,0 ± 0,1 et à pH normal, c'est-à-dire à pH = 8,0 ± 0,2. La solution à traiter est maintenue au pH de consigne et circule pendant 12 heures dans le réacteur photocatalytique. La valeur du pH est maintenue constante à l'aide d'une solution de H₂SO₄ 1N excepté lorsque l'essai est réalisé à pH normal.

Deux niveaux de pH (3,3 et 5,0) ont été testés afin d'évaluer un éventuel effet de l'acidité sur les performances de la photocatalyse. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution acidifiée à pH = 3,3. En effet, les essais indiquent que la différence entre la décoloration de la solution à pH = 3,3 et celle de la solution à pH normal est très importante. Il n'est toutefois pas possible d'établir une corrélation entre le pH et l'intensité de décoloration puisqu'à pH 5 celle-ci est équivalente à celle de la solution à pH normal.

³ Piscopo A. (2002).

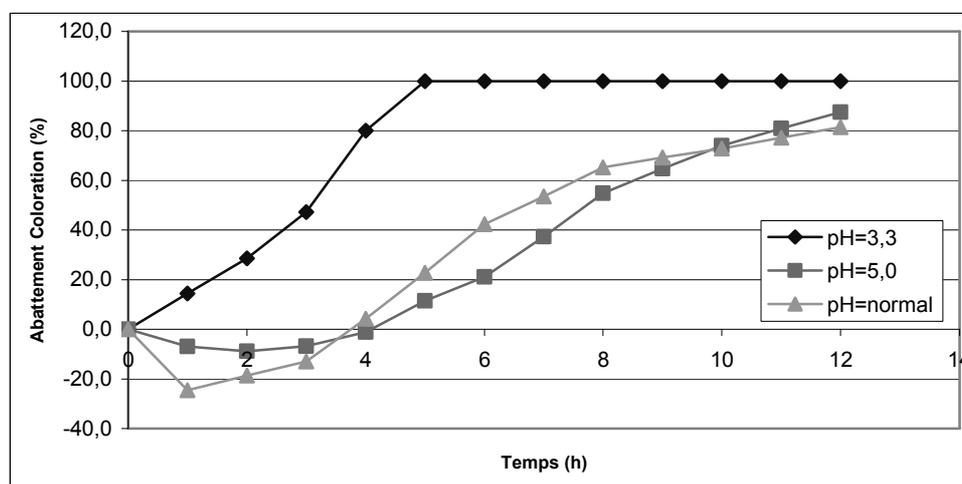


Figure 6 : Influence du pH de la solution sur l'abattement de la coloration d'une eau résiduaire industrielle colorée

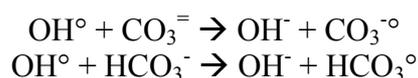
Le graphique de la figure 6 montre, d'une part que, à $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$, la décoloration de la solution est immédiate et qu'elle est totale après un séjour de 5 heures dans le réacteur pilote avec TiO_2 . D'autre part, à $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$, une légère recoloration a lieu durant les deux premières heures de l'essai et la coloration de la solution atteint une valeur maximale après 2 heures de séjour. Et à l'issue de l'essai (12 heures) la décoloration ne semble pas être totale. De même, à pH normal, on constate que la coloration de la solution atteint une valeur maximale après 1 heure de séjour et il faut environ 4 heures pour que la solution soit moins colorée qu'à l'état initial sans jamais être complète.

Les constantes cinétiques de la décoloration de la solution dans la cuve tampon valent : $k = 1,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à $\text{pH} = 3,3$, $k = 0,182 \text{ h}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,0$ et $k = 0,178 \text{ h}^{-1}$ à pH normal. A $\text{pH} = 3,3$ la réaction dans le réacteur piston n'est plus d'ordre 1 mais d'ordre 0.

Le manque d'efficacité de l'essai mené à pH 5 peut probablement s'expliquer par une détérioration des plaques de TiO_2 . En effet, à l'issue de celui-ci, des dommages à la surface de certaines d'entre-elles ont été découverts. Ces défauts engendrent une surface de photocatalyseur plus faible, ce qui diminue les performances du procédé.

Comme il a été expliqué précédemment, la charge de surface du TiO₂ affectée par le pH de la solution constitue une explication possible de la rapide décoloration à pH = 3,3. En effet, on est alors assez loin du pH_{PZC} du TiO₂ (6,0 ± 0,5) et la surface de l'oxyde est donc chargée positivement, ce qui peut influencer significativement les propriétés d'adsorption / désorption.

De plus, parmi les effets les plus significatifs résultant de transferts ions-radicaux, on trouve les réactions des ions bicarbonates (HCO₃⁻) et carbonates (CO₃⁼) (pièges de radicaux), qui sont habituellement présents en concentrations assez élevées dans l'eau. Les réactions⁴ les plus fréquemment proposées sont :



Afin de vérifier une fois de plus l'impact réel de la photocatalyse, la solution acidifiée (pH 3,3) a été soumise au traitement sans catalyseur TiO₂. Dans ce cas, si l'abattement de la coloration atteint 50% après 3 heures avec le TiO₂, par contre, il faut un peu moins de 4 heures sans le TiO₂. Le photoréacteur avec TiO₂ décolore de 90% la solution en 4,5 heures tandis qu'il faut 6,5 heures à celui sans TiO₂. Ainsi à pH = 3,3, le temps de décoloration totale (≥ 90%) est diminué d'environ 30% lorsque le réacteur photocatalytique (avec TiO₂) est utilisé. Cette augmentation de la vitesse semble faible, mais à échelle industrielle, où les volumes à traiter sont nettement supérieurs à 10 litres, elle constituera un sérieux avantage.

⁴ Hoigné & Bader (1977)

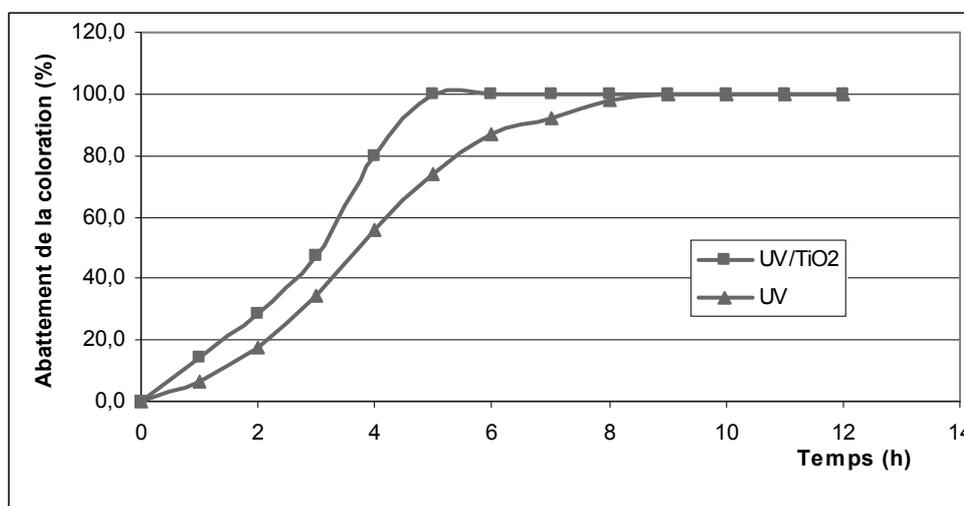


Figure 7 : Efficacité du TiO_2 dans le procédé photocatalytique dans le but de décolorer une eau résiduaire industrielle à $\text{pH}=3,3$

A $\text{pH} = 3,3$ (avec ou sans TiO_2), la réaction dans le réacteur piston n'est plus d'ordre 1 mais d'ordre 0. Les constantes de la décoloration de la solution dans la cuve tampon valent : $k = 1,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ avec TiO_2 et $k = 1,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ sans TiO_2 . Il est bon de remarquer que l'abattement de la coloration par UV seuls à $\text{pH} = 3,3$ est encore plus rapide que celui par UV/ TiO_2 à pH normal. Le rapport des constantes cinétiques vaut 1,36.

5. Conclusions et perspectives

La photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 semble donner des résultats intéressants en traitement d'eau résiduaire. Elle est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs. Ainsi, dans le cas précis de cette étude, pour obtenir l'activité photocatalytique la plus favorable, qui permettra un abattement optimum de la coloration de l'eau résiduaire étudiée, il a été nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- être en milieu acide pour que le TiO_2 ait une charge de surface qui augmente l'adsorption des polluants sur le catalyseur. Dans le cas de la décoloration de l'eau étudiée, une valeur de pH se situant aux environs de 3 semble être optimum. Cependant, il s'avère important de vérifier si un compromis n'est pas envisageable. En effet, la mise

à pH acide avant le passage dans le réacteur et l'ajustement à pH neutre avant le rejet peuvent constituer de sérieux inconvénients à l'échelle industrielle. De plus, il s'avère nécessaire de s'assurer qu'un pH acide n'altère pas la surface du catalyseur, réduisant ainsi son efficacité et sa durée de vie ;

- la concentration initiale en colorant doit être suffisante pour qu'un maximum de polluant s'adsorbe à la surface du catalyseur mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement. Il est vivement conseillé de programmer des essais à différentes concentrations afin de connaître celle pour laquelle il existe le meilleur compromis entre vitesse de décoloration et capacité du réacteur ;
- il est possible de travailler à température ambiante puisque la température n'affecte que très peu la cinétique de décoloration ;
- enfin, il est préférable d'utiliser un catalyseur fixé sur un support pour éviter l'étape de filtration à la fin du traitement photocatalytique.

Les avantages de la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ résident essentiellement dans son pouvoir dégradant élevé, dû au radical OH°, et dans l'absence de résidu solide. Cependant, le faible rendement lié à la recombinaison des charges photoproduites entraîne des limitations et impose des études approfondies avant une application industrielle éventuelle.

Dans cette perspective, une augmentation du rendement pourrait être obtenue grâce à des progrès relatifs aux lampes UV et au photocatalyseur. Les lampes doivent gagner en puissance énergétique de façon à minimiser la taille du réacteur. Il est également important de réduire au maximum l'espace entre la source d'activation et le catalyseur. Ce dernier doit également avoir une grande surface spécifique.

De plus, en vue d'éventuelles applications encore moins énergivores, il serait bon de chercher à diminuer l'énergie nécessaire au déroulement du processus photocatalytique pour pouvoir utiliser le rayonnement solaire au lieu de lampes UV. Cette possibilité de mettre à profit le rayonnement solaire comme source d'UV pourrait constituer un atout intéressant pour la purification de petits volumes d'eaux résiduaires industrielles ou agricoles

avant leur rejet dans la nature, éventuellement dans des régions défavorisées ou dans le cadre d'une épuration individuelle en habitat dispersé.

Les applications potentielles de la photocatalyse hétérogène sont nombreuses et les développements industriels sont en cours. Mais la faisabilité de l'installation industrielle d'un procédé photocatalytique dépend du type d'effluent à traiter. En effet, la photocatalyse permet une dégradation et une minéralisation complète de polluants organiques, mais les cinétiques de dégradation sont relativement faibles. Dès lors, l'application ne sera possible que pour des effluents d'un volume limité.

Concernant l'épuration des eaux usées, il paraît difficile d'être compétitif vis-à-vis des autres techniques existantes (notamment la dégradation biologique). Par contre, de par sa capacité à traiter des effluents peu concentrés, la photocatalyse peut devenir une technique qui, combinée à l'adsorption sur charbon actif, est bien adaptée pour des traitements pointus de finition. Par rapport au charbon actif, avec lequel il y a un simple transfert de pollution, le procédé UV/TiO₂ présente le grand avantage de permettre la minéralisation totale du ou des polluants.

6. Références bibliographiques

6.1 Ouvrages

AGUEDACH A., BROSILLON S., MORVAN J., LHADI E., *Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, Applied Catalysis B : Environmental*, 57, 2005, p 55-62.

BLANCO J., MALATO S., *Solar photocatalysis : application to the treatment of pesticides in water, Water recycling and Resource recovery in Industry : Analysis, technologies and implementation*, 2002, p 623-627.

BOUSSELMI L., GHOZZI K., MHENNI F., PICHAT P., ZAYANI G., *Etude de la Cinétique de Dégradation photocatalytique du Colorant Commercial Azoïque (Jaune Cibacron FN-2R), Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, 2002, p 838-845.

CHEN D., RAY K.A., *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*, *Applied Catalysis*, 23, 1999, p 143-157.

DUMITRIU D., BALLY A. R., BALLIF C., HONES P., SCHMID P. E., SANJINES R., LEVY F., PARVULESCU V. I., *Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering*, *Applied Catalysis*, 25, 2000, p 83-92.

GAID K., GIRODET P., BORD G., FELIERS C., *La désinfection aux ultraviolets : une alternative de choix*, *L'eau, L'industrie, Les nuisances*, (), 291, p 37-44 ;

GUETTAI N., AMAR A., *Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I : Parametric study*, *Desalination*, 185, 2005, p 427-437.

GUETTAI N., AMAR A., *Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II : Kinetics study*, *Desalination*, 185, 2005, p 439-448.

JAVIER BENITEZ F., BELTRAN-HEREDIA J., ACERO J.-L., JAVIER RUBIO F., *Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxydation processes*, *Chemosphere*, 41, 2000, p 1271-1277.

LAPLANCHE A., *La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence*, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin*, 60, 2005, p 20-26.

MASSCHELEIN W.J., *Utilisation des U.V. dans le traitement des eaux*, *Tribune de l'eau*, 4-5, 2000.

PARRA CORNADA S.P., *Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water : catalytic and technological aspects*, Thèse, EPFL, Lausanne, 2001.

PICHAT P., *An overview of photo-driven advanced oxidation processes for purifying water*, *Photocatalyse et Environnement*.

PISCOPO A., *Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : Applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés*, Thèse, Université de Metz, 2002.

PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.-V., *Comparaison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts*, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 139, 2001, p 253-256.

RINCON BENAVIDES A.-G., *Solar disinfection of water by photocatalytic processes. Physico-chemical and biological aspects*, Thèse, EPFL, Lausanne, 2005.

6.2 Sites internet

www.sfc.fr

www.bordas.fr

www.wedeco.net

www.residusolution.com

www.lighting.philips.com

www.sylvania.com

www.nichia.com