



Dépollution par des média photocatalytiques innovants optimisés par voie solaire « traitement du pyriméthanil » (Water cleanup through innovative photocatalytic media optimized using solar irradiations «treatment of pyrimethanil»)

K. Elatmani^{(1) (2)}, I. Bakas⁽²⁾, Y. Ammari⁽²⁾, G. Plantard⁽¹⁾, V. Goetz⁽¹⁾, I. Ait ichou⁽²⁾

¹Laboratoire PROMES - CNRS, UPR 8521, Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France.

²Laboratoire AQUAMAR, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, Maroc

Received 14 September, Revised 9 October 2014, Accepted 19 October 2014

*Corresponding Author. E-mail: khadija.elatmani@gmail.com ; Tel: (+212668925994)

Résumé

Les procédés d'oxydation avancées, dont fait partie la photocatalyse hétérogène semble être comme une alternative pour la dépollution des eaux chargées de polluants organiques (pesticides, colorants...). Le procédé est peu énergivore et non sélective et conduit à la minéralisation totale du polluant. La photodégradation du pesticide Pyriméthanil, choisi comme polluant modèle, est réalisée à température ambiante, en présence d'un photocatalyseur à base de TiO₂ déposé sur un support adéquat (Médias Photocatalytiques) en utilisant le rayonnement solaire comme source de radiation UV. Notre travail porte sur le développement de matériaux innovants par déposition de TiO₂ sur des média macroporeux alvéolaires (mousse d'aluminium, les coupeaux métallique), afin d'éviter les phases de filtration en post traitement. Ces médias sont peu coûteux-et issus d'un recyclage de déchets métalliques. Une étude a été réalisé pour établir les relations entre la structure et la capacité d'utilisation du rayonnement, et de définir les capacités de traitement de ces média et de comparer leurs performances à celles de média classiques et industriels (le tissu cellulosique 2D imprégné de catalyseur (Ahlstrom Grad 1048) et la suspension de catalyseur (poudre Degussa P-25). La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle la constante de vitesse k et la constante d'équilibre d'adsorption KLH ont été évaluées. L'effet de l'addition de certains ions (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ et CH₃COO⁻) et de l'eau oxygénée sur la vitesse de photodégradation a été également étudié. Ces résultats montrent que la photocatalyse est une technique très adaptée pour l'épuration des eaux polluées.

Mots clé : Pyriméthanil, Photodégradation, Mousse d'aluminium, Coupeaux métallique

Abstract

Advanced oxidation processes, which include heterogeneous photocatalysis appears to be an alternative for the decontamination of water containing organic pollutants (pesticides, dyes ...). The process is energy-efficient and non-selective and leads to total mineralization of the pollutant. Photodegradation of pyrimethanil pesticide was chosen as a model pollutant, and it was carried out at room temperature in the presence of a photocatalyst TiO₂ deposited on a suitable support (Media Photocatalytiques) using sunlight as a source of UV radiation. Our present work focuses on the development of innovative materials by deposition of TiO₂ on alveolar macroporous media (aluminum foam, the metal swarf), in order to avoid filtration phases in post processing. These media are inexpensive and from a scrap metal recyclers. A study was conducted to determine the relationships between the structure and the ability to use radiation, also to define the processing capabilities of these media and compare their performance to that of conventional and industrial media (2D cellulosic fabric impregnated catalyst (Grad Ahlstrom 1048) and to the suspension of catalyst (Degussa P-25 powder). The photocatalytic degradation kinetics was modeled by following the Langmuir-Hinshelwood equation, in which the rate constant k and the adsorption equilibrium constant KLH were evaluated. The effect of the addition of certain ions (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, and CH₃COO⁻ NO₃) hydrogen peroxide and the rate of photodegradation has also been studied. These results show that the photocatalysis is a very suitable technique for the purification of polluted water.

Keywords: Pyrimethanil, Photodegradation, Aluminum foam, Metal swarf

Introduction

Afin de protéger l'environnement et la santé humaine, la législation européenne a mis en place un cadre réglementaire visant à limiter et à contrôler l'impact des substances chimiques et micropolluants. La Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE ; EC,2000), transposée en droit français (Loi 2004-338 du 21 avril 2004) a confirmé l'enjeu majeur de réduire les pollutions toxiques en fixant à la fois des objectifs dans le milieu avec l'atteinte du bon état et dans les rejets avec la diminution voire la suppression des rejets de certaines substances [1]. La photocatalyse solaire, appartenant à la famille des procédés d'oxydations avancés, est l'illustration d'une éco-technologie utilisant la ressource solaire pour une finalité de protection et dépollution de l'environnement [1]. Contrairement aux procédés biologiques développés actuellement, la photocatalyse permet le traitement de polluants dits persistants du fait de la non-sélectivité du processus. En effet, Les POA's induisent un processus de minéralisation des composés organiques en produisant des espèces radicalaires. Dans le cas de la photocatalyse, ces espèces extrêmement réactives sont produites par la photo-excitation d'un semi-conducteur photosensible aux rayonnements Ultra-violet. Il ressort dans la littérature, que les photocatalyseurs sous forme de poudre sont les plus performants du fait de leur dispersion parfaitement homogène dans le volume du réacteur développant une surface d'échange importante entre les composées, le catalyseur et le rayonnement. Par contre, les travaux soulignent également la problématique posée par la nécessité d'implémenter un post-traitement en fin de traitement pour séparer l'effluent traité et les particules. L'alternative consiste à développer des médias photocatalytiques supportés sous la forme de granules, de fibres [2-3-4] et poreux [3-5] qui induisent une baisse importante de l'efficacité des médias du fait de sa faible capacité à absorber le rayonnement ultra-violet. Les auteurs ont récemment montré le potentiel de médias innovant macroporeux définis de manière à capter le rayonnement incident de manière optimale [2-3-5]. Ces médias sont idéaux pour établir les relations entre les propriétés de structure et les capacités photocatalytiques, mais sont très coûteux et ne permettent pas d'envisager une application sur des grandes échelles pour la dépollution des eaux. Il est donc proposé de développer des médias supports issus de matériaux recyclés. Les copeaux métalliques issus de l'usinage de pièce métallique sont proposés comme support de catalyseur. Du fait de leur structure macroscopiquement poreuse, il offre une large surface d'échange entre la molécule cible et le rayonnement solaire. Dans la continuité des travaux précédents, une première partie sera consacrée à l'optimisation des conditions de dépôt du catalyseur à la surface de média classique et à la détermination des configurations optimales du média assurant la captation total des photons incident. Les résultats seront comparés aux performances des médias photocatalytiques classiques et industriels. Dans deuxième temps, les performances photocatalytiques des médias élaborés seront déduites des cinétiques de minéralisation. Les capacités de traitement des médias seront comparées aux performances de matériaux photocatalytiques existants.

2. Materials and methods

Les auteurs proposent d'étudier deux médias fabriqués industriellement, à savoir les nanoparticules de TiO_2 (Degussa P-25) et le tissu cellulosique imprégné de catalyseur (Ahlstrom ,Grade 1048) et deux médias élaborés en laboratoire que sont la mousse d'aluminium macroporeuse [5] et les copeaux métalliques issus de l'usinage de pièces métalliques. Les propriétés de structure des mousses sont présentées dans des récents travaux. L'usinage de l'aluminium a été calibré de manière à obtenir des échantillons reproductibles en taille et en forme assimilable à des tortillons (Fig. 1) : longueur de 8-15 mm et 3-6 mm de diamètre.

2.1. Synthèse sol-gel

La synthèse de catalyseur permet de conférer des propriétés photocatalytiques à la surface des médias supports étudiés. Une couche préalable de silice est appliquée par un procédé sol-gel pour assurer le lien entre le catalyseur sous forme de poudre et le média support. Les particules de TiO_2 sont ensuite dispersées dans le sol-gel de TEOS, puis appliquée par dip-coating à la surface des médias. La mousse a été sélectionnée comme support pour déterminer la concentration optimale du couple catalyseur/silice. Pour ce faire, différentes concentrations de mélange de catalyseur dispersé dans le sol-gel de silice ont été testées à savoir 20, 50, 80, 120, 150 et 200 mg.ml^{-1} . Pour finir, les films sont séchés et calcinés respectivement à 100°C et 500°C.

2.2. Propriétés optiques

La capacité des médias à absorber la totalité du rayonnement incident a été étudiée à partir d'un banc optique dédié. La source lumineuse (simulateur de 1000 W.m^{-2} , spectre solaire AM1.5) est couplée à une sphère d'intégration et un spectrophotomètre (250-1100nm, ultraviolet, visible, proche infra rouge). Ce montage permet l'enregistrement des propriétés de transmission et d'absorption du rayonnement indépendamment de sa nature colimatée ou diffuse [6]. Des relations empiriques ont été établies pour corrélérer la structure du média (densité de maille, concentration, porosité) à la

capacité du média à absorber [5-7]. En s'appuyant sur les travaux précédents, la concentration de la suspension et la densité de la mousse et de l'empilement de copeaux, seront ajustées pour assurer l'utilisation totale des photons selon la nouvelle géométrie du réacteur [1-7].

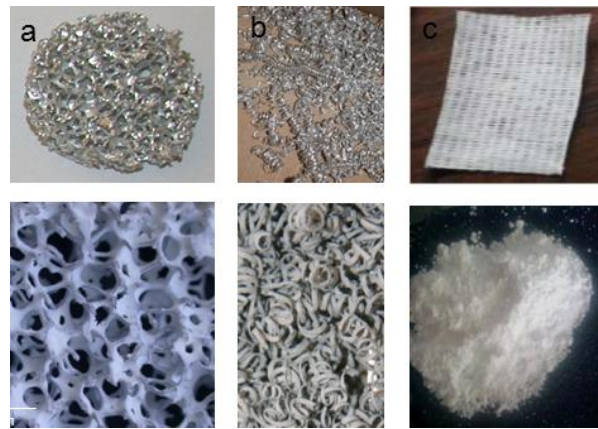


Figure 1 : Photographies des media photocatalytiques à différentes échelles (a) une pastille de mousse constituée de cavités et de mailles et recouverte de TiO2 (b) un empilement de fibres métalliques recouverts de TiO2 (c) le tissu cellulosique fabriqué

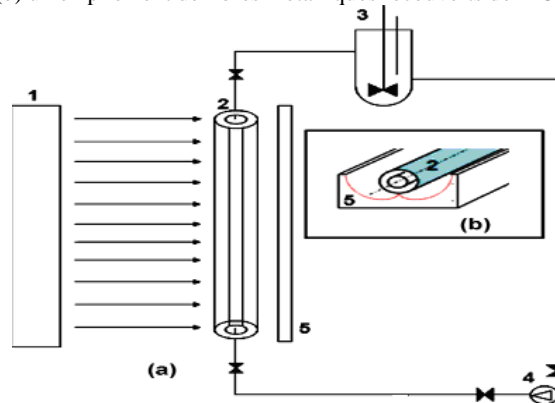


Figure 2: Montage expérimental pour les mesures des cinétiques de photodégradation : (1) Lampe UV émettant à 365 nm (2) annular reactor; (3) cellule pour les échantillons (4) pompe volumétrique ; (5) CPC

3. Expérimentations photocatalytiques

L'objet de l'étude est d'établir les capacités photocatalytiques des médias et de les comparer aux médias existants. Les performances sont établies par la mesure des cinétiques de minéralisation d'une molécule cible le pyriméthanol. Ce fongicide appartient à la famille de aniline-pyrimidines et est peu étudié dans la littérature [7]. Le suivi est assuré par HPLC et COTmètre. Les mesures cinétiques de minéralisation ont été réalisées sous différentes conditions d'irradiations artificielles. Le réacteur tubulaire irradié, présenté sur la figure n°2, est décrit dans des précédents travaux [2-5-8]. Il fonctionne en mode batch en recirculation avec un réservoir. La source est une lampe UV (365 nm) permettant d'appliquer des intensités allant de 0 à 40 W.m⁻². En se basant sur les relations établies entre la structure (concentration, densité, épaisseur) et la capacité d'absorption [5], le volume de réacteur tubulaire (diamètre interne 28 mm), est défini de manière à ce que la quantité de média soit suffisante pour absorber tous les photons incidents. Sachant qu'il n'existe pas de loi cinétique universelle pour décrire le processus de photodégradation, de nombreuses lois sont proposées dans la littérature exprimant la dépendance de la vitesse selon la concentration et l'intensité [8-9]. Les cinétiques initiales seront traitées selon une loi de pseudo premier ordre avec une « constante » cinétique dépendante de l'irradiation [5-9].

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k(I)t) \quad \text{Eq. A.1}$$

C Concentration dans le réacteur (mg.l⁻¹),
 C₀ Concentration initiale (mg.l⁻¹),
 k Constant cinétique (mn⁻¹),

I Intensité (W.m^{-2})
 t Durée de l'irradiation (mn).

3.1. Optimisation des propriétés des mousses

Il a été récemment mise en évidence que le rendement photocatalytique des mousses tend vers celui des suspensions qui est défini comme la configuration de référence [1-5]. Il ressort que la qualité du film de catalyseur est une piste d'amélioration des performances du média. Pour ce faire, nous proposons d'optimiser la fraction de photocatalyseur à la surface du media support. Pour comparer les qualités de revêtement du catalyseur à la surface du media, les cinétiques de photodégradation sont déterminées pour évaluer la capacité à dégrader les polluants. En s'appuyant sur les résultats de précédant travaux [2], la géométrie de la mousse et du réacteur sont définis de manière à s'assurer que le media capte l'ensemble des photons émis par la source UV (Fig. 1 et Fig. 2). Cette configuration est dite optimale lorsque la structure du média permet d'absorber toute le rayonnement UV issu de la source. En suivant le protocole de synthèse sol-gel établi [2-5], les mousses sont dip-coatées à différentes concentrations de catalyseur sous forme de poudre mis en solution dans une sol-gel de silice. Les mousses découpées sous forme de pastilles (Fig. 1) sont placées dans le réacteur tubulaire. Les expériences sont menées sous différentes conditions d'irradiations et pour des concentrations de catalyseur dispersé ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) de 20 à 200 mg.ml^{-1} . Sur la Fig. 3, sont reportées les cinétiques obtenues pour différentes intensités pour la mousse revêtue de catalyseur avec une concentration de mélange $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de 100 mg/ml . En accord avec les travaux obtenus dans la littérature [2-5-9], les cinétiques de dégradation de la molécule cible dépendent de l'intensité. Les vitesses sont d'autant plus fortes que l'intensité est importante. Les constantes cinétiques extraites sont reportées en fonction de l'intensité sur la Fig. 4. Il ressort qu'une cinétique de pseudo premier ordre est représentative de la vitesse de dégradation de la molécule cible. Il apparait également que les performances du film déposé augmente avec la concentration de catalyseur dispersé dans le sol-gel de silice, jusqu'à atteindre un optimum. Ce dernier correspond à une saturation du film en catalyseur. Au delà de cet optimum, les performances catalytiques du média tendent à se stabiliser. Notons que pour une concentration en catalyseur supérieure à 150 mg.ml^{-1} , une détérioration du film est observée.

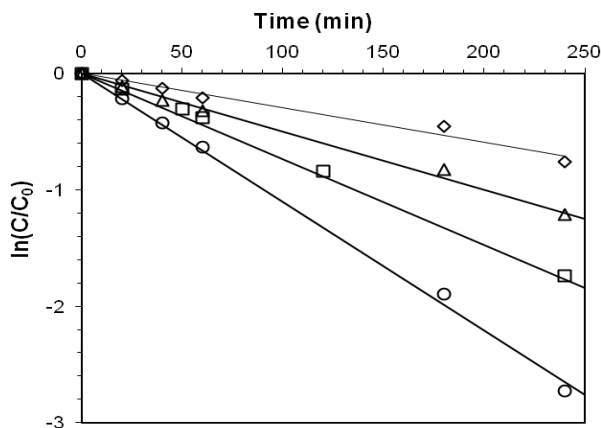


Figure 3 : Cinétiques de dégradation du pyriméthanil obtenues avec la mousse revêtue de TiO_2 pour différentes intensités : 9 (◇), 17 (Δ), 27 (□) et 35 (○) W.m^{-2} .

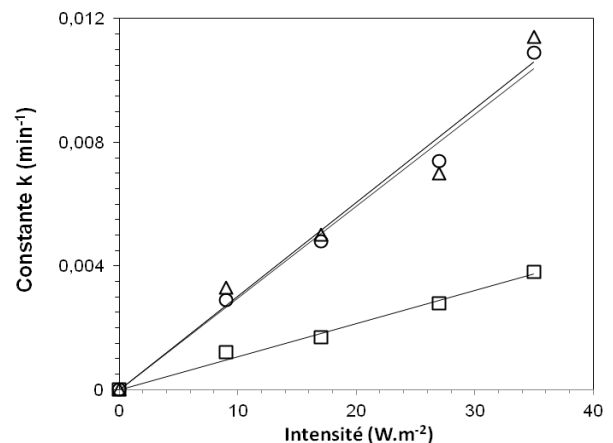


Figure 4 : Constant cinétique en fonction de l'intensité appliquée. Le mélange sol-gel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ est préparé à une concentration de 50 mg.ml^{-1} (□), 100 mg.ml^{-1} (Δ) et 150 mg.ml^{-1} (○).

3.2. Copeaux métalliques recyclés

Les récents travaux montrent que les mousses, comme support de catalyseur, de part leur structure macroporeuse développent des performances intéressantes pour le traitement photocatalytique [1-2-5]. Ces médias dédiés à l'industrie aéronautique, sont bien définis et ont permis d'établir des corrélations entre les propriétés de structure (densité, maille) et les performances photocatalytiques. Dans un contexte de remédiation et de traitement des eaux par un procédé solaire, il est impératif d'élaborer des médias performants et peu coûteux aussi bien énergétiquement que économiquement. Pour remédier à cette problématique, de nouveaux média supports de catalyseur ont été développés. Provenant du recyclage des produits de l'usinage de pièces métalliques, les copeaux métalliques ont un cout de revient très faible. Ils se présentent sous la forme de tige en

spirale (Fig. 1) de faible diamètre (ordre du millimètre) et de quelques dizaines de millimètres de longueurs. Ils développent des structures macroporeuses individuellement et collectivement offrant une structure proche de celle des mousses. Pour étudier ces médias, les propriétés photosensibles sont conférées par le dépôt de TiO_2 à la surface du média selon le protocole de synthèse sol-gel établi [2-5]. Pour définir leurs performances photocatalytiques, des expériences sous différentes conditions d'irradiations ont été menées et les vitesses de dégradation de la molécule cible (pyriméthanol) et de minéralisation (TOC) ont été suivies. Les cinétiques suivent une tendance similaire à celle observée pour la mousse revêtue de catalyseur. L'évolution logarithmique de la concentration en pyriméthanol est reportée en fonction du temps (Fig. 5). Les résultats montrent que la cinétique suit une loi de premier ordre avec la concentration en polluant et dépend de l'intensité appliquée. En accord avec les précédents résultats, il ressort que la vitesse de dégradation de la molécule augmente avec l'intensité lumineuse appliquée. Pour appuyer ces résultats, les cinétiques de minéralisation ont également été réalisées et traitées selon une loi de pseudo premier ordre. Il ressort que la cinétique de minéralisation est plus lente que la cinétique de dégradation. La différence de vitesse s'explique par le fait que la minéralisation est représentative de la dégradation du composé et des composés intermédiaires issus de la décomposition de la molécule cible [7].

Pour comparer les performances des média photocatalytiques, les constantes cinétiques extraites des vitesses de minéralisation (Eq.1) sont reportées en fonction de l'intensité appliquée (Fig. 6). Les médias sont étudiés dans leur configuration optimale correspondant à une absorption totale du rayonnement UV incident. Les catalyseurs développent des performances proportionnelles au flux reçu sur tout le domaine d'irradiation considéré qui correspond à la gamme d'intensité reçue à la surface de la terre. En accord avec la littérature, la capacité à minéraliser du catalyseur en suspension est plus élevée que pour les autres médias, tandis que le tissu catalytique présente les performances les plus faibles [5]. Du fait de l'amélioration des propriétés du film de catalyseur déposé à la surface de la mousse, les vitesses de minéralisation des mousses augmentent significativement et tendent vers celles de la suspension. Alors que les précédents travaux faisaient état d'un facteur trois entre le rendement de la suspension et la mousse, ce rapport tend vers 2 une fois les conditions d'élaboration du film optimisées [2-4]. Il ressort également que les déchets métalliques développent une capacité à minéraliser bien supérieure à celle obtenue avec le tissu. Ce résultat prometteur montre que les structures comparables de la mousse et des copeaux assurent une bonne absorption du flux incident.

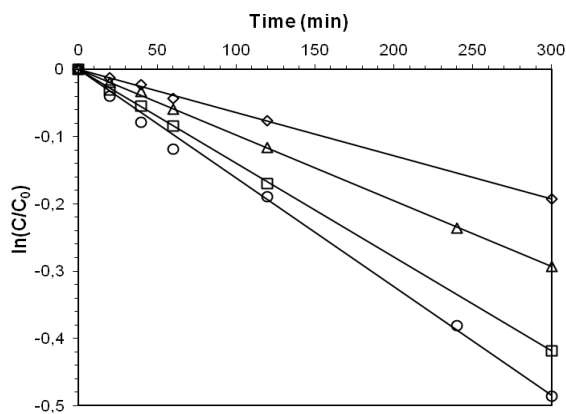


Figure 5 : Cinétiques de dégradation du pyriméthanol obtenues avec les copeaux métalliques revêtus de TiO_2 pour différentes intensités : 9 (\diamond), 17 (Δ), 27 (\square) and 35 (\circ) W.m^{-2} .

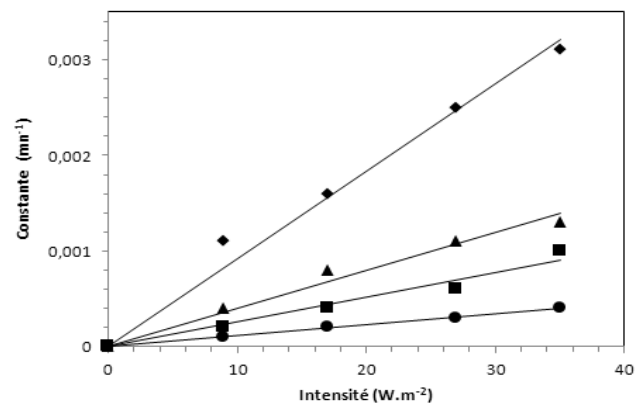


Figure 6 : Constante cinétique en fonction de l'intensité appliquée obtenue pour les différents media : la suspension (\blacklozenge), la mousse revêtue de TiO_2 (\blacktriangle), les copeaux revêtus de TiO_2 (\blacksquare) et le tissu cellulosique (\bullet).

Conclusion et Perspectives

Dans un contexte de développement de média photocatalytiques pour des applications de traitement des eaux polluées, notre travail s'est porté sur l'optimisation de média performants mais coûteux tels que la mousse et l'utilisation de matériaux recyclés, comme support photocatalytique. Les copeaux métalliques mise en forme dans le réacteur développent des caractéristiques proches de celles observées pour les mousses [2]. Leur structure macroporeuse, liée à l'arrangement des copeaux, offre une surface d'échange de la matière et d'interaction avec le rayonnement incident.

L'optimisation des conditions de dépôt à la surface des médias, la mousse servant de média support, a été établie. Il ressort que les propriétés du film de catalyseur à la surface du média améliorent très significativement les performances photocatalytiques du média. Ce résultat oriente les futures pistes d'optimisation des médias catalytiques vers la mise en place procédés et de conditions d'élaboration en vue de recouvrir totalement le média d'un film de catalyseur. Les méthodes par CVD, permettraient l'obtention de film de meilleure qualité, composés exclusivement de TiO_2 . A travers ces travaux, la structure et la configuration du réacteur ont été optimisées de manière à ce que la totalité du rayonnement soit absorbé pour produire des radicaux. Le rendement optique du média et du procédé ont également été considéré pour établir l'efficacité du média et ainsi les comparer dans leur configuration optimale. Pour des applications à grandes échelles, l'amélioration des performances globales du procédé photocatalytique implique le développement de catalyseurs offrant de meilleures propriétés catalytiques à savoir le dopage pour une absorption de photons dans le visible (élargir la bande spectrale), la combinaison de catalyseurs et la modification de leur structure. Ces pistes visent à modifier les propriétés du catalyseur pour limiter les phénomènes de recombinaison des paires électrons/trous.

Une piste ouverte sur l'utilisation de média issus de matériaux recyclés comme support de catalyseurs a été proposée. Il ressort que ces médias peuvent servir de matériaux photo catalytiques. Malgré tout, les performances de ces médias restent bien inférieures à celles des catalyseurs de référence. Le développement de tel média peu onéreux dans le cadre d'une application de traitement implique l'amélioration de leurs propriétés.

Références

1. Galvez J.B., Malato.S., Solar Detoxification, *UNESCO*. (2003)
2. Plantard G., Correia F., Goetz G., *J. Photochemi. Photobiol.* 222 (2011) 111.
3. Ochuma I.J., Osibo O.O., Fishwick R.P., Pollington, Wagland A., Wood J., Winterbottom J., *Catal.Today.* 128 (2007) 100.
4. Fernandez A., *Appl. Catal. B : Environ.* 7 (1995) 49.
5. Correia F., Doctorate thesis, Université de perpignan, (2011).
6. Cassano A., Alfano O.M., *Catal. Today.* 58 (2000) 167.
7. Plantard G., Janin T., Goetz V., Brosillon S., *Appl. Catal B.Environ.* 115 (2012) 38.
8. Goetz V., Cambon J.P., Sacco D., Plantard G., *Chem. Eng. Process : Process Intensif.* 48 (2009) 532.
9. Emeline A.V., Ryabchuk V., Serpone N., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 133 (2000) 89.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>