

ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D'UN POLLUANT ORGANIQUE DANS L'EAU EN PRESENCE DE TiO₂ NANORODS.

S.HAYA, M. OUCHEFOUN*^A, Y.DJAOUED*^B, R.Kherrat

Résumé :

Le traitement des eaux et, en particulier, la destruction des polluants organiques non- biodégradables, constituent de nos jours des problèmes importants. Ce travail consiste à étudier une méthode de traitement photochimique d'un composé organique : la photocatalyse hétérogène par le dioxyde de titane (TiO₂) sous forme NANORODS (**Rutile / Anatase**) pour la décomposition du pentachlorophénol. Le TiO₂ NANORODS a été préparé par le procédé Sol-Gel à une température ambiante. Les propriétés de structure de la composition de TiO₂ ont été caractérisées par Spectroscopie Raman et FTIR. L'effet de la température de calcination du photocatalyseur sur la dégradation du pentachlorophénol et l'influence de la composition de TiO₂ NANORODS ont été également étudiés.

Mots clés : traitement photochimique, TiO₂ NANORODS, Sol-Gel, température de calcination.

Introduction :

Plusieurs mots clés peuvent servir pour décrire l'objectif de cette étude, ce présent travail a pour but de synthétiser et caractériser un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de Titane, et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique d'un polluant organique le PCP.

S.HAYA, Laboratoire Génie de l'environnement. Département Génie des procédés. Faculté des sciences de L'ingénieur. Université Badji Mokhtar Annaba
E-mail: sihemhaya@yahoo.fr

Le pentachlorophénol(PCP) un composé organique persistant d'origine anthropique résistant à la dégradation photolytique, biologique et chimique, et donc susceptible de bioaccumuler dans la chaîne alimentaire [1]. Un composé chimique dont la présence souvent constatée dans l'environnement est liée à des utilisations dans des domaines industriels très variés. C'est une molécule susceptible d'apparaître secondairement au traitement de chloration des eaux usées industrielles [2].

Cette pollution responsable d'un nombreux maux tant d'un point de vue urbain que sanitaire, aujourd'hui une solution émergente permet de dégrader les polluants organiques pour les réduire à néant : la photocatalyse. L'oxydation des contaminants organiques récalcitrants par la photocatalyse hétérogène, comme le procédé TiO₂/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années (Carraway et al ,1994) [3] et (Maugans et Akgerman ,1997) [4]. Cette technique alternative est très intéressante pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables, il s'agit d'un procédé de large spectre d'application conduisant à une dégradation totale ou partielle des polluants et donc une dispersion complète de la toxicité [5].

Méthode et matériels :

Préparation et caractérisation de Dioxyde de titane :

Le procédé de synthèse qui a été privilégié d'après (Quanjun Li et al, 2008) [6], est la technique Sol-Gel, basée sur une polymérisation moléculaire d'un précurseur. La synthèse réalisée à partir d'un mélange de TTB avec l'éthylène glycol sous un montage à reflux, avec un chauffage et agitation modérée. Après refroidissement à l'air libre, la solution est ensuite transvasée et centrifugée, le précipité subit à une filtration sous vide, ensuite à un séchage à 60 °C jusqu'à une masse constante de ce dernier. Après l'obtention du produit gel, un traitement thermique à différentes températures a été réalisé (400, 500, 600 °C) pendant 3 heures.

Les techniques spectroscopiques Raman et FTIR ont été utilisées pour caractériser et identifier les différentes phases présentes dans notre matériau, mais aussi des autres techniques de caractérisations.

Expérience photocatalytique :

Un volume de 70 ml d'une solution de PCP (Le pentachlorophénol utilisé (C_6Cl_5OH) est un produit commercial (Aldrich 98 %) de concentration de 10 ppm dans un contenant en quartz, contient 30 mg de la poudre (catalyseur), agité sous une boîte noire à l'abri de la lumière, pendant 30 min.

Après 30 min, on prélève un aliquote de 3 ml de la solution dans un tube à centrifugation, cet échantillon correspond au temps zéro.

Ensuite on place le contenant dans le réacteur sous agitation magnétique, des prises d'essais prélevées pendant (20-30-60-90-120 min) au cours de déroulement de la dégradation.

Les échantillons sont par la suite centrifugés et analysés par spectroscopie UV-VIS.

Résultats et discussion :

La figure 1 : représente les spectres Raman des échantillons avant et après le traitement thermique à différentes températures. (400, 500, 600, 800 °C).

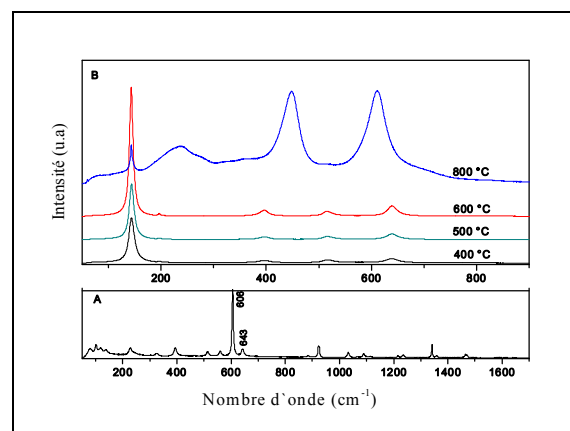


Figure 1: Spectre Raman de TiO_2 NANORODS à différentes valeurs de températures (A) : Avant traitement, (B) : après traitement.

La figure 1(A) : montre une phase amorphe, avec des bandes caractéristiques à 605, 591 et 644 cm^{-1} correspondent à une vibration de liaison Ti-O. En revanche, d'après la poudre apparaît beaucoup mieux calcinée après 3 heures du traitement, figure 1(B) le spectre Raman révèle la phase cristalline de TiO_2 anatase pour les trois échantillons (400, 500, 600 °C), en effet le matériau calciné à une température de 800 °C se trouve sous la forme rutile.

La figure 2 : montre les spectres FTIR des échantillons après un traitement thermique à différentes températures. (400, 500, 600, 800 °C).

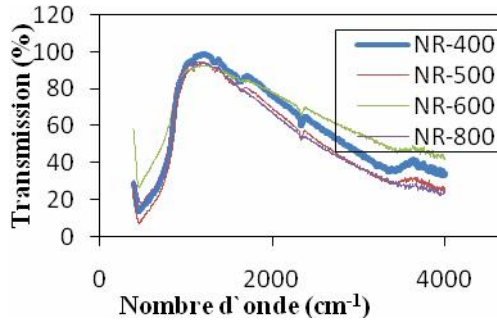


Figure 2: Spectre FTIR de TiO_2 NANORODS.

D'après cette figure, on remarque que, les spectres IR du gel traité thermiquement à ces valeurs de températures (400-500-600° C), présentent une bande située aux alentours 450- 460 cm^{-1} caractéristique au TiO_2 anatase, correspond à une vibration de liaison Ti-O[7.8.9], concernant les NR800 une bande située aux alentours 506 cm^{-1} justifiée la présence la phase rutile du matériau[10].

Dgradation photocatalytique du Pentchlorophénol :

Un certain nombre de paramètres influent sur l'activité catalytique de dioxyde de titane, dans ce stade ,nous devons examiné quelques facteurs qui peuvent l'influencer.

Influence de la température de calcination du semi conducteur :

La figure 3. illustre le taux de décomptiondu pentachlorophénol pour les différentes températures de calcination [400-500-600 C] .

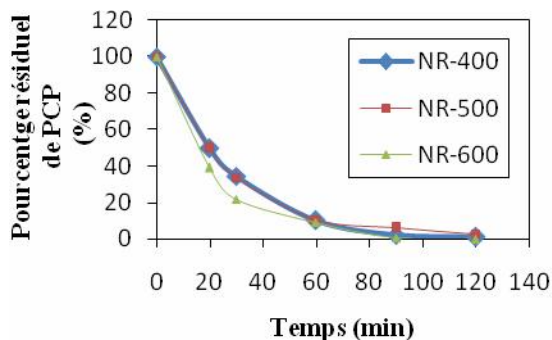


Figure 3: Effet de la température de calcination sur la dégradation de PCP.

Ce paramètre influe sur l'abattement de la pollution, en effet, il faut signaler que la poudre traitée à 600 °C pendant trois heures du temps exhibe la meilleure élimination du pentachlorophénol, au cours de traitement pendant 120 minutes, ce qui est vérifié par le pourcentage résiduel qui correspond à une valeur de 0,178 %, comparant avec les pourcentages obtenus par les NANORODS traités à 400 et 500 °C qui ont des valeurs de 1 et 2,6 % respectivement. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction, les particules de NR-600 sont à l'origine de cette activation, de plus ceci peut être expliqué par sa grande taille des pores qui facilite la diffusion de molécule du pentachlorophénol à travers le photocatalyseur .En effet d'après les

Résultats donnés par analyse avec la méthode BET, qui illustrent la texture du matériau concernant le type des pores constituant ce dernier.

Estimation de la taille des pores de TiO_2 NANORODS :

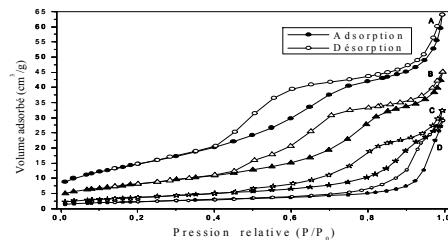


Figure 4 : Isothermes d'absorption /désorption d'azote des poudres de TiO_2 NANORODS traitées à différentes valeurs de températures. A) : NR-400. B) NR-500, C) NR-600, D) NR-800

L'analyse de la texture poreuse a été réalisée sur les poudres calcinées à

400-500-600°C, l'allure des courbes est la même quelle que soit la température du traitement. Elles présentent toutes une boucle d'hystérésis caractéristique d'un matériau mésoporeux.

Dégradation de PCP en présence de TiO₂ NANORODS en phase Rutile :

La figure ci-dessous présente la quantité restante de PCP en pourcentage, en utilisant cet échantillon.

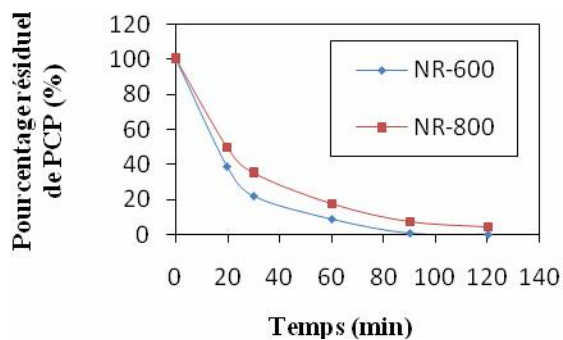


Figure 5 : Pourcentage de la dégradation de PCP en fonction du temps pour NR-800.

On constate que la réduction est moins importante que celle donnée avec l'anatase avec un pourcentage résiduel de PCP égal à 4, 23 % ce qui présente une différence significative par rapport à 0,178 %, ceci est dû à la faible activité photocatalytique de rutile par rapport à l'anatase. [Herrman, 1999], [Ohmori et al, 2000], et à un plus fort degré d'hydroxylation de l'anatase que la phase rutile [11].

Effet de l'intensité du flux lumineux :

Cette partie relative à la dégradation de PCP sous une variété d'irradiation (UVA, UVB, UVC, UV-VIS), Un échantillon dans les mêmes conditions précédentes est exposé à ces irradiations pendant 120 min, les

résultats de l'expérience illustrés sur la figure suivante :

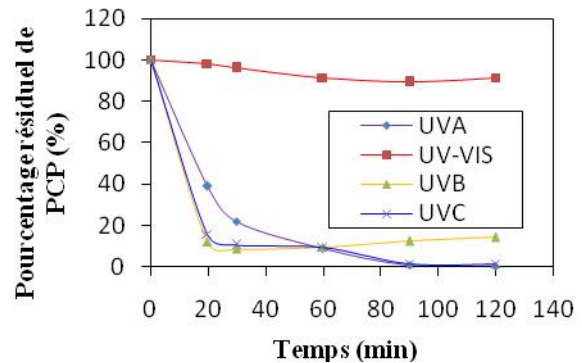


Figure 6 : Effet de l'intensité de lumière sur la dégradation de PCP.

Comparant ce résultat avec les résultats obtenus sous irradiation UVA, on observe aucune décomposition significative de PCP ne s'est produite, ce qui démontre qu'aucune activité photochimique n'a lieu en utilisant de telle source lumineuse, par ailleurs avec l'expérience réalisée en présence de source UVA, on atteint un rendement d'élimination égal 99,82% par rapport à 8,7% sous irradiation visible.

D'autre part, nous avons constaté que ce paramètre influe différemment sur l'abattement de la pollution au début et à la fin du traitement, en effet durant les premières minutes, l'élimination de PCP est meilleure sous la présence d'une irradiation de type UVC et UVB, alors qu'au delà de 60 min, le processus de décomposition devient plus ou moins lent par rapport à l'illumination UVA qui donne une destruction quasiment totale, ce résultat est probablement associé au forte intensité lumineuse de ces deux sources, un nombre élevé et un excès des photons réactifs génère une forte recombinaison des paires (e^-/h^+) produit au cours du processus ce qui rend la dégradation de la matière polluante partielle [12].

Conclusion :

Cette étude avait pour objectif la synthèse et la caractérisation d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane, dans le but de l'utiliser pour dégrader des polluants organiques susceptibles d'être présents dans les ressources d'eaux.

Cette étude nous a permis de tirer quelques conclusions :

-La synthèse des poudres de TiO_2 à partir de précurseur TTB conduit à des NANORODS de structure anatase après traitement thermique à des températures égales à 400-500-60 °C, et de la forme NANORODS rutile à une température égale à 800 °C.

-La température de cristallisation favorable à une meilleure réduction du pentachlorophénol est de 600 °C avec un rendement d'élimination de 99,82%.

-Le processus photocatalytique se produit mieux sous une source d'irradiation lumineuse UVA.

-La photocatalyse est une réelle technologie de décomposition détruit les composés polluants au lieu de les transformer, la transformation génère généralement comme des sous produits CO_2 et de l'eau. La photocatalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader et minéraliser à température ambiante le pentachlorophénol.

Référence :

[1] Clove Stéphane. Étude en laboratoire de la dégradation photochimique de polluants organiques persistant et mesures de leurs constantes de Henry, Janvier 2004.

[2] R. Jeannot, B. Lemiere, S.Chiron, F.Augustm, D. Darmendrail. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués .Document du BRGM 298-2001.

[3] Carraway, E.R., Hoffman, A.J. and Hoffman, M.R., 1994. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* **28**, pp. 786–793

[4] Maugans, C.B. and Akgerman, A., 1997. Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/ TiO_2 catalyst. *Water Res.* **31**, pp. 3116–3124.

[5] Traitement de l'air par oxydation photocatalytique. Application à l'élimination des composés organiques volatils. Congrès européen Écotechnologies pour le futur. 11 juin 2008 | Congrès Écotechnologies pour le futur.

[6] Quanjun Li, Bingbing Liu, Yingai Li, Ran Liu, Xianglin Li, Dongmei Li, Shidan Yu, Dedi Liu, PengWang, Bing Li, Bo Zou, Tian Cui, Guangtian Zou. Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO_2 rods and rutile TiO_2 self-assembly chrysanthemums. *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 477–480.

[7] Xuchuan Jiang, a Yuliang Wang, a Thurston Herricksb and Younan Xia*a. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, Vol 14, pp 695-703, 2004.

[8] Kurl Schellenberg, Chrstlan Leuenberger, and Rend P. Schwarzenbach. Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.* 1884, 18, 652-657 (20).

[9] Peng Xu .Haitao .Wang, Rui lv, Qianggvo.Du, Wei Zhong Yuliang.Yang. Synthesis of TiO_2 - SiO_2

/Polymer Core-shell Microspheres with a Microphase-Inversion Method, 2006.

[10] Y.Djaoued, S.Badilescu, P.V.Ashrit, D.Bersani, P.P.Lottic, R.J.Buruning, J. Sol- Gel Sci.Technol.24 (2002) 247-254.

[11]Raphael Huchon .Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (MEDIAS). Application à la

conception d'un photoréacteur pilote. 2006.

[12] B.Neppolian, Haeryong Jung, and Heechul Choi. Photocatalytic degradation of 4- Chlorophenol using TiO₂-and Pt-TiO₂ .Nanoparticles prepared by Sol-Gel method. Vol: 10, 2007, N° 2.