

OPTIMISATION DU PROCÉDE DE PHOTODEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE TiO_2 FIXE SUR SUPPORT

Smail MERABET⁽¹⁾, Abdelkrim BOUZAZA⁽²⁾

⁽¹⁾ *Laboratoire d'hydraulique appliquée et environnement, Université de Béjaia, route de Targa-Ouzzemour, Béjaia, Algérie E-mail : merabetsmail2003@yahoo.fr*

⁽²⁾ *Laboratoire Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP) UMR6226 "Science Chimique de Rennes" ; Ecole Nationale Supérieure de Chimie De Rennes, Avenue du Général Leclerc, Campus de Beaulieu, 35700 Rennes, France E-mail abdelkrim.bouzaza@ensc-rennes.fr*

Résumé :

Le traitement des effluents issus des activités industrielles et agricoles qui, de par la nature de leurs productions, sont de grandes consommatrices d'eau. Ces effluents sont caractérisés par la présence de substances toxiques et leur rejet dans les milieux naturels peut engendrer des conséquences néfastes sur l'environnement. En conséquence, de nouvelles technologies sont exigées pour remédier et décomposer complètement de tels polluants organiques récalcitrants. La technologie la plus attrayante et la plus prometteuse semble être la photocatalyse. Ce procédé, faisant partie de la famille des procédés d'oxydation avancée (POA), utilise des semi-conducteurs, tels que TiO_2 et ZnO et autres... Peuvent mener à la minéralisation totale des composés organiques en CO_2 , eau et acides minéraux.

L'objet de cette étude consiste à optimiser l'élimination par photocatalyse du polluant indole en présence de TiO_2 fixé sur support. Les résultats montrent que l'application de la méthodologie de surface de réponse permet de décrire de manière correcte l'influence sur l'efficace du traitement des paramètres expérimentaux. Cet outil est une combinaison de plan d'expérience statistique, et de techniques d'optimisation mathématique employée pour améliorer la performance des processus et des produits.

L'objectif du travail est l'expérimentation d'un semi-conducteur en l'occurrence l'oxyde de titane TiO_2 fixé sur support. On peut également, procéder à la modélisation du système et utilisant un plan central composite (CCD) pour l'élimination par photocatalyse du polluant indole en présence de TiO_2 . En s'appuyant sur cette méthode, on peut faire ressortir l'effet des paramètres ainsi que leurs interactions dans le processus de photodégradation et d'optimiser ces variables afin de maximiser le rendement photocatalytique.

Mots clés: Optimisation, photocatalyse, TiO_2 , environnement, plan central composite (CCD)

1. Introduction

Les développements les plus récents dans le domaine du traitement de l'eau concernent ce que l'on nomme les Techniques d'Oxydation Avancées (TOA). Les TOA les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$, car ils ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité les composés organiques. Ces radicaux peuvent être générés à partir d'un semi-conducteur (principalement le dioxyde de titane) qui va adsorber les photons émis soit par une lampe UV soit par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau.

Ce travail consiste à modéliser et optimiser l'élimination de l'indole par photocatalyse en présence de catalyseur supporté à base de TiO_2 . L'intérêt de l'utilisation des catalyseurs supportés est la suppression de l'étape de filtration lors de la mise en œuvre industrielle. Les photocatalyseurs (TiO_2 , WO_3 , ZnO , ...) finement divisés peuvent être utilisés en suspension dans l'eau à traiter ou fixé sur un support. Cependant, l'application industrielle du TiO_2 (le plus efficace dans ce domaine) en suspension dans l'eau pose un gros problème : la séparation du catalyseur de l'eau traitée ainsi que son recyclage. A cause de la très petite taille des particules de TiO_2 (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) le prix requis pour une séparation complète ne rend pas ce procédé rentable à grande échelle. Une alternative à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Beaucoup de travaux ont été entrepris ces dernières années [1,2,3,4,5] entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibres de verre, billes en verre, céramiques, membranes en cellulose, films de polymères, zéolithes,...), et d'autre part le développement de méthodes de dépôt du catalyseur sur le support. Nous avons étudié l'effet et l'interaction de divers paramètres tels que la concentration en polluant, la charge en catalyseur, la température et le débit de circulation, sur l'efficacité de l'élimination de l'indole par photocatalyse dans un réacteur à recirculation en utilisant un catalyseur fixe sur support.

2. Matériels et Méthode

L'indole a été fourni par la société Fluka, il a une pureté de 99%. Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane PC500 de la société Millenium. Il est composé d'anatase à plus de 99%, avec une surface de $350 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille moyenne de cristallites de 5 à 10 nm. Il est fixé sur un support en fibres cellulosiques non tissées d'une épaisseur de 2 mm (référence 1049 : $25,5 \text{ g}/\text{m}^2$ de TiO_2 et $25,5 \text{ g}/\text{m}^2$ de silice).

3. Modélisation du système de photo-dégradation .

La concentration initiale en indole, le volume de la solution, la concentration en catalyseur et le flux lumineux ont été choisis comme variables indépendantes (facteurs) et le rendement de photodégradation en tant que variable de réponse. Afin d'optimiser les paramètres du processus, la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été utilisée. La RSM est une technique expérimentale utilisée pour déterminer la réponse optimale dans un domaine d'étude bien défini. Elle mesure également le rapport entre les paramètres contrôlables d'entrée et les surfaces de réponses obtenues [6]. C'est une méthode basée sur des techniques statistiques et l'analyse de régression consistant à déterminer un modèle optimal qui minimise les écarts résiduels. Elle constitue un outil puissant de modélisation des procédés expérimentaux. Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante Y dite variable de réponse en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs), x_1, x_2, \dots, x_k , permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. On peut ainsi écrire le modèle pour une réponse donnée (Y) sous la forme générale suivante :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (1)$$

Y étant la réponse observée, $\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$ représentent respectivement le terme constant, les coefficients des effets linéaires, interactions et quadratiques, et e représente l'erreur résiduelle. La méthode des moindres carrés permet de déterminer l'estimateur de β qui minimise la somme des carrés des erreurs résiduelles et ces coefficients sont donnés par l'équation (2). $\hat{\beta} = (x^t x)^{-1} x^{-1} y$ (2)

Où x est la matrice d'expérience, x^t la transposée de x , $(x^t x)^{-1}$ est l'inverse de la matrice $(x^t x)$. Dans notre étude et y les réponses observées représentant le pourcentage de photodégradation utilisant les variables indépendantes x_1 (Concentration en indole), x_2 (Concentration en catalyseur), x_3 (UV), x_4 (volume de la solution) en valeurs codées. Le modèle de prédiction est alors donné par l'équation (3) suivante :

$$Y_{pred} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^4 \hat{\beta}_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^4 \hat{\beta}_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \hat{\beta}_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

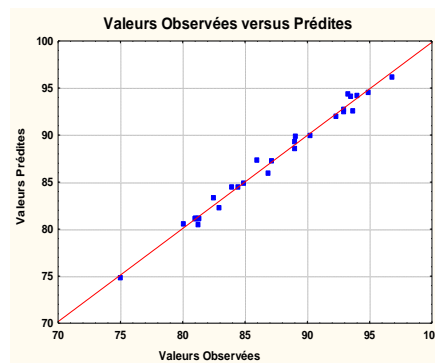
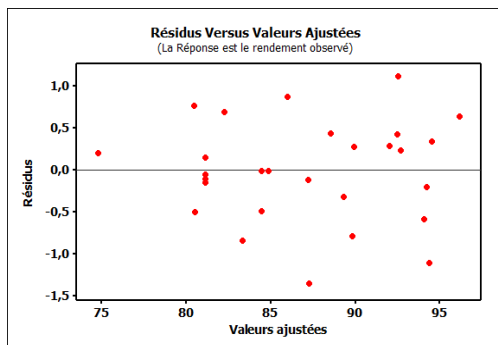
Afin de tester la validité du modèle, l'analyse de variance (ANOVA) est exigée afin d'examiner la signification et l'adéquation du modèle. Ce dernier permet de tracer les surfaces de réponse, d'estimer l'influence et l'interaction simultanées des facteurs sur le rendement photocatalytique. Pour les calculs statistiques les variables indépendantes en naturel X_i sont codées par x_i selon l'équation (4) $x_i = (X_i - X_{i0})/\delta X_i$

où x_i , X_i représentent respectivement les valeurs codées et les valeurs naturelles des $i^{\text{èmes}}$ variables indépendantes, X_{i0} la valeur naturelle de la $i^{\text{ème}}$ variable indépendante au point central et δX_i la valeur du pas de variation correspondant.

4. Résultats de la conception expérimentale centrale composite.

Certains paramètres concernant la dégradation du polluant indole seront abordés dans cet travail. La réponse expérimentale mesurée (y) concerne le taux d'élimination du polluant. Cette variable dépendante a été choisie en raison de son importance fondamentale. L'élimination du polluant est un des objectifs fondamentaux de la photocatalyse.

Après avoir effectué une analyse des facteurs, l'analyse de la surface de réponse a été réalisée, afin de trouver les conditions optimales pour la dégradation de polluant indole. Des graphes de surface de réponse fournissent une méthode permettant de prédire les conditions pour parvenir à une disparition totale de indole pour différentes valeurs des variables d'essai. En outre, les graphes de contours aident à l'identification du type d'interactions entre les variables sélectionnées [7]. Chaque contour de la courbe représente des combinaisons de deux variables sélectionnées avec les autres maintenues à leur niveau respectif zéro en codé.



L'équation du modèle de régression multiple de second ordre exprimant l'activité photocatalytique du processus en fonction des variables indépendantes la concentration du polluant, la charge de catalyseur, et flux lumineux UV et le volume de la solution. Les effets des facteurs sont mis en évidence. Un signe positif indique un effet synergique, tandis qu'un signe négatif représente un effet antagoniste du facteur sur la réponse sélectionnée. Tous les coefficients sont hautement significatifs au seuil de 0,05 (p -valeur $< 0,05$)

L'équation du modèle : $Pred = 81,1486 - 3,206x_1 + 2,87083x_2 + 1,37167x_3 - 2,33167x_4 + 2,15119x_1^2 + 1,27994x_2^2 + 1,50744x_3^2 + 2,09744x_4^2 + 0,38875x_1x_2 + 1,0925x_1x_3 - 0,9025x_1x_4 - 0,725x_2x_3 + 0,845x_2x_4 - 0,34625x_3x_4$

L'efficacité du rendement de photodégradation est inversement affectée par la concentration en polluant. Cela peut être expliqué qu'au fur et à mesure qu'on augmente la concentration en indole, le taux de photodécomposition décroît en raison de non disponibilité des sites actifs. L'augmentation de la concentration en TiO_2 entraîne une augmentation l'effet de la quantité de catalyseur est toujours positif, dans la gamme de concentration choisie. L'effet le plus important est celui de la concentration en indole, suivi par la concentration en catalyseur, la flux lumineux et enfin par le volume de la solution.

5. CONCLUSION

L'efficacité du rendement de photodégradation est inversement affectée par la concentration polluant. Ce qui est assez couramment observé en photocatalyse, l'augmentation de la cinétique de dégradation ne compense pas l'augmentation de la quantité de produit à L'effet le plus important est celui de la concentration en indole, suivi par la concentration en catalyseur, la flux lumineux et enfin par le volume de la solution. Nos résultats montrent que l'application de la méthodologie le plan central composite (CCD) permettent de décrire et de modéliser d'une manière correcte l'influence de ces quatre paramètres expérimentaux sur l'efficacité du traitement. Les valeurs optimales des paramètres donnant un rendement maximal (100%) ont ainsi pu être déterminées. La fiabilité du modèle de prévision de second ordre fondé sur la régression multiple a été testée par la méthode d'analyse (ANOVA). Cette analyse a montré que les modèles sont hautement significatifs et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

Références

- [1] K. Vinodgopal and P. Kamat, 1996 – *Chemtech*, 4, 18.
- [2] C. Lizama, M.C. Yeber, J. Freer, J. Baeza and H.D. MANSILLA, 2001 – *Wat. Sci. Technol.* 44, p. 197.
- [3] O. Legrini, E. Oliveros and A. Braun, 1993 – *Chem. Rev.* 93, p. 671.
- [4] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, 1995 – Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, 69-96.
- [5] M.I. Litter, 1999 – *Appl. Catal. B: Environ.* 23, p. 89.
- [6] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments (fifth ed.), John Wiley and Sons, New York (2001)
- [7] G.E.P. Box and K.B. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *J R Stat Soc, Ser B Stat Meth* 13 (1951), pp. 1-45.

