

MEMBRANES PHOTOCATALYTIQUES ET SYSTEMES MEMBRANAIRES AUTONOMES A ENERGIE SOLAIRE POUR LE TRAITEMENT D'EAUX USEES

1. Mise au point et caractérisation d'une membrane photoactive d'ultrafiltration à base de dioxyde de titane

Lahcène Djafer^{1,2}, André Ayrat¹ et Abdallah Ouagued²

¹ Institut Européen des Membranes, CNRS-ENSCM-UM2, cc047, Université Montpellier 2,

Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France

² Laboratoire Eau –Environnement, Université Hassiba Ben Bouali,

BP 151. 02000, Chlef, Algérie

RESUME : L'objectif final de l'étude est de développer des nouvelles membranes séparatives à propriétés photocatalytiques utilisant le rayonnement solaire pour la photodégradation de polluants organiques par héliophotocatalyse afin de permettre le traitement final d'eaux usées d'origine domestique ou industrielle et leur réutilisation pour l'irrigation de cultures agricoles. Les travaux exposés portent sur la première étape de l'étude relative au développement d'une méthode simple et robuste de préparation de membranes d'ultrafiltration en dioxyde de titane à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase déposé sur différents types de supports céramiques poreux commerciaux, sous forme de disques ou de tubes. Les performances de ces membranes en terme de séparation sont évaluées par des mesures de perméabilité à l'eau pure et par la détermination de leur seuil de coupure. L'évaluation des propriétés photocatalytiques est réalisée par des mesures préliminaires de photodégradation du bleu de méthylène (colorant organique de référence) et du phénol (polluant organique de l'eau) en conditions statiques dans une cellule de diffusion. Ceci permet d'estimer la quantité de polluant dégradé par unité de temps et par unité d'aire de la surface membranaire. La pertinence de cette grandeur est testée avec la mise en place d'un premier test dynamique à faible pression transmembranaire.

Mots-clefs: membrane, ultrafiltration, photocatalyse, polluant organique, rayonnement solaire.

I. INTRODUCTION

Les technologies membranaires prennent une place croissante dans les procédés de traitement de l'eau, tant pour la production d'eau potable que pour le retraitement d'eaux usées. D'un autre côté, les méthodes avancées d'oxydation sont actuellement très étudiées pour la dépollution de l'eau. Dans le cas de l'oxydation photocatalytique, le dioxyde de titane constitue un matériau référence, déjà utilisé pour de nombreuses autres applications technologiques.

Le couplage direct de la séparation et de la dégradation photocatalytique grâce à l'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive [1,2]. Elle peut par exemple permettre de résoudre le problème du colmatage des membranes par des macromolécules organiques adsorbées sur la surface filtrante. Un second exemple concerne la possibilité de photodégrader des petites molécules organiques telles que le phénol, dont la rétention est très difficile par filtration membranaire. Il s'agit, dans ce dernier cas, de pouvoir les minéraliser lors de leur transfert à travers la membrane photoactive qui agit alors comme un contacteur solide-liquide de grande efficacité.

Le dioxyde de titane est le solide semi-conducteur de référence en matière d'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV et il est à ce titre utilisé dans de nombreuses applications technologiques [3]. Il présente également une très bonne stabilité chimique ce qui est intéressant pour des applications en tant que membrane céramique. Les deux principale formes cristallines, l'anatase et le rutile, sont photoactives. Le gap de l'anatase est de 3,23

eV (soit 384 nm) alors que celui du rutile vaut 3,02 eV (soit 411 nm) [4]. La forme anatase est connue pour être la plus active en photocatalyse. Cependant, des mélanges de phases anatase et rutile comme par exemple avec la poudre de référence P25 (produite par Evonik; anatase: 80 % en masse d'anatase et 20 % en masse de rutile) permet de limiter la recombinaison des charges du fait du gap plus faible du rutile. Le processus de recombinaison réduit en effet l'efficacité photocatalytique en diminuant la quantité des espèces oxydantes produites à la surface des grains de TiO₂. Il faut ici noter que l'activité photocatalytique est aussi fortement liée à la nature des molécules organiques à photodégrader. Par ailleurs, le dopage de TiO₂ par exemple par de l'azote ou la dispersion de nanoparticules semi-conductrices de plus faible gap, permettent d'élargir l'efficacité photocatalytique dans le domaine du visible et par voie de conséquence, sous irradiation solaire.

Cette première partie de l'étude porte sur le développement d'une méthode simple et robuste d'élaboration de membranes d'ultrafiltration (UF) à base de dioxyde de titane à partir d'un hydrosol commercial de TiO₂ déposé sur des supports macroporeux en alumine. Leurs performances en terme de séparation (perméance à l'eau pure, seuil de coupure) sont évaluées. Leur efficacité photocatalytique est testée avec la photoxydation sous rayonnement UV d'une molécule de référence en photocatalyse, le bleu de méthylène (MB) et aussi d'une molécule organique choisie comme exemple de polluant de l'eau, le phénol. Des tests statiques en diffusion suivis d'un test dynamique en perméation sont enfin réalisés pour quantifier les performances photocatalytiques de la membrane élaborée.

II. PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE LA MEMBRANE

Un objectif majeur était le développement d'une méthode simple et robuste utilisant un hydrosol commercial de TiO_2 . Des expériences préalables menées avec des hydrosols commerciaux acides et basiques ont permis de sélectionner l'hydrosol basique de TiO_2 S5-300B, fourni par la société Millenium Inorganic Chemicals France [5]. Cet hydrosol est dilué avec une solution aqueuse d'ammoniaque et de l'hydroxyéthyl cellulose est ajouté comme liant (HEC, réf. n° 54290, Fluka). Les membranes sont déposées par engobage sur des supports tubulaires asymétriques en alumine (longueur = 200 mm ; diamètre interne = 7 mm, taille des pores pour la couche de surface = 200 nm, Pall Exekia). Des échantillons plans sont préparés au trempé sur des disques en alumine (diamètre = 47 mm, épaisseur = 1 mm, Inocermic). Les membranes sont séchées à température ambiante puis un traitement thermique de déliantage et de consolidation mécanique est réalisé jusqu'à 450°C.

A partir du sol formulé et des méthodes classiques de dépôt utilisées, il est possible de produire des membranes exemptes de défauts et d'une épaisseur de l'ordre de 3 μm (Figure 1). Une telle épaisseur convient parfaitement pour s'affranchir d'éventuelles irrégularités morphologiques à la surface des supports. De plus, on n'observe pas de phénomène significatif d'infiltration de la couche dans le support (Figure 1).

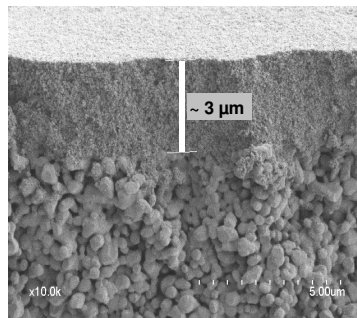


Figure 1.
Image MEB en coupe de la couche de TiO_2 traitée à 450 °C et déposée sur un support tubulaire en alumine.

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudres ont par ailleurs montré que la transformation anatase-rutile intervient à relativement haute température, entre 850 et 950 °C. La membrane calcinée à 450°C est donc sous forme de TiO_2 anatase.

III. PROPRIETES MEMBRANAIRES

Les mesures de perméance à l'eau sont faites sur les membranes tubulaires montées dans un pilote conçu au laboratoire. La vitesse tangentielle de circulation de l'eau est fixée à 2,7 m s^{-1} à l'aide d'une pompe. L'évolution linéaire attendue du flux d'eau ultrapure (résistivité de 18 mégohm cm) avec la pression transmembranaire est bien observée (Figure 2a). La perméance à l'eau peut être déterminée à partir de la pente. Elle est égale à $\sim 150 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ pour la membrane traitée à 450 °C, soit plus d'un ordre de

grandeur plus faible que le support seul ($\sim 1800 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$).

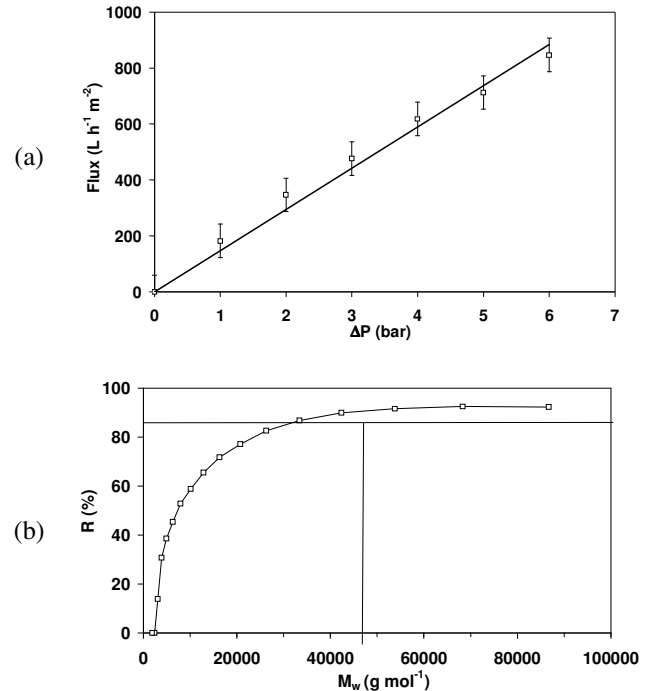


Figure 2. (a) Flux d'eau pure en fonction de la pression transmembranaire ; (b) Taux de rejet en fonction de la masse molaire du soluté.

Le seuil de coupure de la membrane est déterminé avec une solution aqueuse de trois Dextran® (Fluka), D-92600 (masse molaire moyenne = 10200 Dalton), D-4133 (masse molaire moyenne = 38900 Dalton) et D-1390 (masse molaire moyenne = 72600 Dalton). La pression transmembranaire est fixée à 2 bar afin de limiter les risques de défauts d'étanchéité entre la membrane et son carter.

Les teneurs en soluté dans le perméat sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique couplée avec une détection basée sur un réfractomètre interférométrique. La courbe de rétention obtenue est reproductible. Elle est présentée sur la figure 2b.

La courbe n'atteint pas exactement 100 % de rétention pour les masses molaires les plus élevées ce qui est probablement lié à un défaut d'étanchéité dans le dispositif de maintien de la membrane dans le carter du pilote. Une partie quoique minime du flux, ne passe pas au travers de la membrane et ne subit donc aucune rétention sélective basée sur la masse des solutés.

Le seuil de coupure mesuré, associé à une valeur de rétention de 90%, est d'environ 50 kDa (Figure 2b). Cela correspond à celui d'une membrane d'ultrafiltration. Il est en bon accord avec la taille moyenne des pores **prévue** à partir de la taille moyenne des particules d'anatase (30 à 60 nm) formant l'hydrosol de départ.

IV. PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES

Des expériences de photocatalyse sur les membranes sont tout d'abord menées en utilisant une procédure

précédemment décrite [1, 2]. Il s'agit d'un montage de diffusion avec deux réservoirs en verre séparés par une membrane plane préparée suivant le protocole décrit au paragraphe II (Figure 3a).

Le réservoir d'alimentation contient une solution à 10^{-4} mol L^{-1} de MB ou 10^{-3} mol L^{-1} de phénol. Le réservoir de réception est initialement rempli d'eau pure. Après une première étape avec un temps contact d'un jour afin de saturer la membrane de molécules organiques adsorbées, les réservoirs d'alimentation et de réception sont à nouveau remplis respectivement de solution aqueuse et d'eau pure. Cette opération correspond au démarrage ($t = 0$) de l'expérience de diffusion permettant de déterminer l'efficacité catalytique de la membrane via la mesure de δ , la quantité de molécule organique détruite par unité de temps et unité de aire de la surface membranaire [1, 2].

Des périodes d'une heure sans irradiation UV alternent ensuite avec des périodes d'une heure sous irradiation UV. L'irradiation UV est appliquée sur la face recouverte de la membrane de TiO_2 , placée du côté du réservoir de réception. La lampe UV utilisée présente un spectre polychromatique et une irradiance de 35 W m^{-2} (mesurée avec un radiomètre au niveau de la membrane). Cette irradiation UV correspond à $\sim 1 \times 10^4$ mole de photon $s^{-1} m^{-2}$. Le dosage du MB est effectué par colorimétrie à $\lambda = 664 \text{ nm}$ ($\epsilon_{BM} = 8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} L \text{ mol}^{-1}$). Dans le cas du phénol, les meilleurs résultats analytiques sont obtenus par mesure de l'aire de la bande d'absorption UV dans l'intervalle [200-400 nm].

L'évolution en fonction du temps et de l'alternance d'irradiation UV, de la concentration en soluté dans le réservoir de réception est illustrée par la figure 4. A partir du changement de pente lors des périodes d'irradiation, il est possible de déterminer δ , la quantité de molécule organique détruite par unité de temps et unité de aire de la surface membranaire [1, 2]. Pour MB, ce paramètre atteint $\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} m^{-2}$ après quelques dizaines d'heures d'expérience. Cette valeur correspond à environ un cinquième de la valeur précédemment mesurée avec une membrane de microfiltration en alumine dont les grains étaient recouverts d'une couche mésostructurée de dioxyde de titane à très forte activité sous UV : $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} m^{-2}$ [1].

D'un autre côté, cette valeur est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée pour une membrane d'ultrafiltration à base de ZnO : $\sim 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} m^{-2}$ [2]. Pour les mesures avec le phénol, δ décroît progressivement pendant les premières heures de l'expérience ($\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} m^{-2}$ à $t = 18 \text{ h}$ et $\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} m^{-2}$ à $t = 24 \text{ h}$). Cette décroissance peut être expliquée par la formation de divers produits de photooxydation du phénol [6,7] qui pourraient progressivement s'adsorber sur la surface de TiO_2 et pourraient empêcher l'accès à de nouvelles molécules de phénol. Une dégradation thermique des produits de photooxydation du phénol est susceptible de régénérer l'efficacité photocatalytique de la membrane.

La connaissance du paramètre δ permet d'évaluer l'applicabilité des membranes et le dimensionnement du dispositif membranaire en prenant en compte la teneur en polluant de l'eau et du volume à traiter.

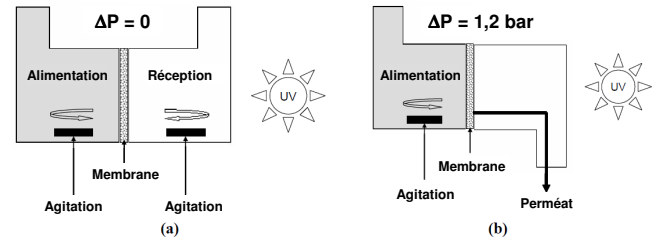


Figure 3. Configurations de la cellule utilisée pour tester l'efficacité photocatalytique de la membrane de dioxyde de titane. (a) cellule de diffusion ; (b) cellule de perméation.

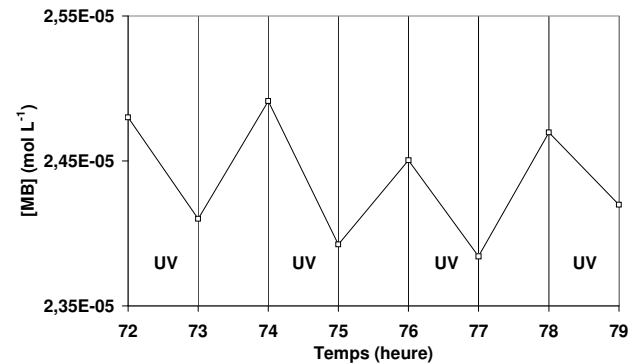


Figure 4. Expérience de photodégradation UV avec une membrane de TiO_2 dans une cellule de diffusion pour une concentration initiale $[MB]_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans le réservoir d'alimentation.

En utilisant la valeur de δ mesurée pour MB et les données de perméation obtenues avec la membrane tubulaire (Figure 2a), une mesure dynamique est réalisée avec une solution aqueuse de bleu de méthylène (MB) de concentration $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ et une pression trans-membranaire de 1,2 bar, valeur suffisamment faible pour ne pas risquer un éclatement de la cellule en verre.

On s'attend ainsi à une dégradation de toutes les molécules de MB qui traversent la membrane. Les analyses chimiques du perméat montrent de façon reproductible que seulement 10 % de la teneur en MB dans la solution d'alimentation reste dans le perméat.

Ce résultat est plutôt bon si l'on prend en compte les incertitudes sur l'estimation de δ et la possible présence de défauts pour la membrane ou pour l'étanchéité de la cellule. La figure 5 résume les résultats reproductibles obtenus en testant en conditions dynamiques.

les performances séparatives et photocatalytiques de la membrane.

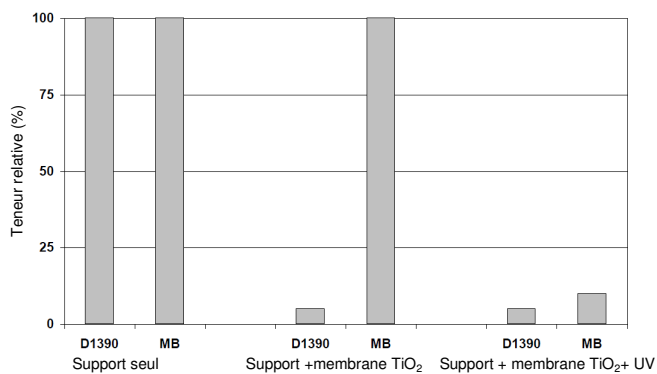


Figure 5. Résumé des performances séparatives et photocatalytiques de la membrane en conditions dynamiques. La teneur relative correspond au rapport de la concentration en soluté mesurée dans le perméat sur la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

V. CONCLUSION

Une méthode simple et robuste est développée permettant de préparer des membranes d'ultrafiltration photocatalytiques à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports en alumine. Les performances des membranes sont mesurées en terme de séparation et de photocatalyse. L'efficacité photocatalytique pour la photodégradation d'un colorant organique de référence, le bleu de méthylène et d'un polluant organique de l'eau, le phénol est également quantifiée.

Un pilote de filtration permettant le couplage filtration-photocatalyse sera prochainement mis en œuvre pour confirmer en conditions dynamiques et à différentes pressions, les performances photocatalytiques déterminées dans cette première phase de l'étude. Des tests seront ensuite conduits en remplaçant la source UV par la lumière solaire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient D. Cot et V. Bonniol (IEM, Montpellier, France) pour leur aide dans les caractérisations. Cette étude bénéficie du soutien financier du ministère algérien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique et du ministère français des affaires étrangères dans le cadre du programme bilatéral franco-algérien TASSILI projet n° 09mdu763. LD est en outre bénéficiaire d'une bourse franco-algérienne.

REFERENCES

- [1] F. Bosc, A. Ayral, C. Guizard, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *J. Memb. Sci.* 265 (2005) 13-19.
- [2] L. Naszalyi, F. Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Horvolgyi, A. Ayral, Sol-gel-derived mesoporous

SiO₂/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 304-309.

[3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*, BKC Inc., Tokyo, 2001.

[4] K. Rajeshwar, *Photoelectrochemistry and the Environment*, *Journal of Applied Electrochemistry*; 25 (1995) 1067-1082.

[5] F. Bosc, *Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques à base de TiO₂ anatase*, Thèse, Université Montpellier 2, France (2004).

[6] R. Alnaizy, A. Akgerman, *Advanced oxidation of phenolic compounds*, *Advances in Environmental Research* 4 (2000)233-244.

[7] S.G. Pouloupoulos, F. Arvanitakis, C.J. Philippopoulos, *Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide*, *Journal of Hazardous Materials B*129 (2006) 64–68.