

ÉVALUATION DES PERFORMANCES DE DEUX SUPPORTS CATALYTIQUES COMMERCIAUX DANS LA PHOTODÉGRADATION DU DIURON

**Patrick ATHEBA^{1*}, Gildas K. GBASSI^{2,3}, Bini DONGUI⁴,
Drissa BAMBA⁵ et Albert TROKOUREY¹**

¹*Laboratoire de Chimie Physique, UFR Sciences des Structures, de la Matière et Technologie (SSMT), Université Felix Houphouët Boigny, BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

²*Département de Chimie Analytique, Chimie Générale et Minérale, UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Felix Houphouët Boigny, BP 34 Abidjan 01, Côte d'Ivoire*

³*Laboratoire National de la Santé Publique, 52 Boulevard de Marseille, BP 2403 Abidjan 18, Côte d'Ivoire*

⁴*Université Lorougnon Guede, BP 801 Daloa, Côte d'Ivoire*

⁵*Laboratoire de Chimie des Eaux, École Normale Supérieure (ENS) d'Abidjan, BP 10 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

* Correspondance, e-mail : grahpatrick.atheba@gmail.com

RÉSUMÉ

Deux catalyseurs commerciaux, l'un à base de fibres de cellulose enduit de dioxyde de titane (TiO₂), l'autre à base de fibre de quartz enduit de TiO₂, ont été analysés et appliqués à l'élimination du Diuron, un pesticide de la famille des phenylurées. Des essais de dégradation du Diuron en milieu aqueux, sous irradiation solaire, ont été réalisés sur chaque catalyseur, et après utilisation du même catalyseur plusieurs fois. La photo-dégradation du Diuron suit une cinétique de pseudo-ordre 1. Les études cinétiques montrent que le Diuron est dégradé et devient indétectable à partir de la 200^{ième} minute d'irradiation solaire en présence du catalyseur à base de cellulose. Avec le catalyseur en quartz, le Diuron est indétectable à partir de la 150^{ième} minute d'irradiation solaire. Le profil d'élimination du Diuron après une quatrième utilisation du même catalyseur en quartz est comparable aux profils d'élimination du Diuron de la première à la quatrième utilisation du même catalyseur cellulosique. Cela montre que le catalyseur en quartz est plus performant dans la photo-dégradation du Diuron que le catalyseur cellulosique.

Mots-clés : *dioxyde de titane, support catalytique, photo-dégradation, Diuron.*

ABSTRACT**Performance testing of two commercial catalytic materials in the photodegradation of Diuron**

Two commercial catalysts, one based on cellulose fibers coated with titanium dioxide (TiO₂), the other based on quartz fibers coated with TiO₂, were analyzed and applied to the removal of Diuron, a pesticide of phenylureas family. Photodegradation tests of Diuron in aqueous medium were performed on each catalyst, even after use of the same catalyst several times. Photodegradation of Diuron follows a kinetic of pseudo-order 1. Kinetic studies show that Diuron is degraded and becomes undetectable from the 200th minute of solar irradiation in the presence of cellulose catalyst. With the quartz catalyst, Diuron is undetectable from the 150th minute of sunlight exposure. The clearance profile of Diuron after a fourth use of the same quartz catalyst is similar to the clearance profiles of Diuron after a first, second, third and fourth use of the same cellulose catalyst. This shows that the quartz catalyst is more efficient in the photodegradation of Diuron than the cellulose catalyst.

Keywords : *titanium dioxide, catalytic material, photodegradation, Diuron.*

I - INTRODUCTION

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. La Côte d'Ivoire est confrontée comme la plupart des pays africains à de graves problèmes de pollution de ses ressources en eau [1]. Dans certaines régions agricoles spécialisées dans les cultures intensives du café, du cacao, du coton et de la banane douce, d'importantes quantités de pesticides sont utilisées [2]. Ces produits, et particulièrement ceux de la famille des urées et des organochlorés se trouvent dans les différents milieux naturels (sol, air et eau).

La forte stabilité chimique de ces produits et leur toxicité constituent à long terme une menace pour l'environnement [3]. Il est donc urgent de traiter efficacement ces eaux contaminées et plus encore de les rendre propre à la consommation. Les procédés d'oxydation avancés sont des solutions qui permettent la dégradation des molécules organiques toxiques pour l'écosystème. La photocatalyse hétérogène repose sur l'adsorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO₂). Elle présente l'avantage de ne pas introduire de composés chimiques autre que le TiO₂ dans le milieu à traiter.

Les nombreuses études au laboratoire ont montré que cette technique pouvait être utilisée pour dégrader des pesticides jusqu'à leur minéralisation complète [4-7]. Les applications de la photocatalyse sont au stade industriel. Plusieurs stations solaires sont actuellement en fonctionnement de par le monde. Les travaux de la plate-forme solaire d'Almeria, situé dans le sud de l'Espagne, ont montré l'efficacité de l'énergie solaire dans la dégradation d'un grand nombre de polluants des eaux [8]. C'est également le cas des projets « Solwater » réalisés entre l'Afrique du nord et la France, et « Aquacat » entre l'Argentine et la France, pour rendre potable des eaux de surface.

Dans les zones ensoleillées, l'utilisation de rayons solaires pour traiter la pollution chimique reste un atout [9,10]. La photo-catalyse s'impose comme une technologie alternative pour la dépollution des eaux. Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable du fait de l'usage du soleil comme source d'énergie renouvelable. Le but de ce travail est de tester les performances de deux catalyseurs commerciaux appliqués à la photo-dégradation du Diuron, un pesticide très connu dans le milieu agricole ivoirien. Pour cela, nous avons comparé les cinétiques de dégradation du Diuron en présence de chacun des catalyseurs, et étudié l'efficacité de chacun d'eux après plusieurs usages.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

II-1. Matériaux catalytiques

Deux catalyseurs commerciaux ont été testés dans cette étude. Le premier est un support en cellulose non tissé enduit de TiO_2 . Ce support est produit par la firme papetière Ahlström. L'adhésion du TiO_2 à la surface du support papier est assurée par un liant inorganique dénommé Snowtex (SiO_2). Ce support est constitué de 18 g.m^{-2} de TiO_2 PC 500, de 2 g.m^{-2} de Zéolithe et 20 g.m^{-2} de Snowtex 50. Le dépôt du mélange est effectué par compression sur les fibres de celluloses. Le second est un support en quartz produit par la firme Saint Gobain. Il est homogène, non poreux, amorphe, en verre de silice ultra pure (99,99% SiO_2). Le produit a un grammage de 100 g.m^{-2} et une épaisseur de 15 mm. Le TiO_2 y est déposé par compression. Les quantités de TiO_2 déposés par compression sur chaque support sont identiques pour une surface totale de $0,84 \text{ m}^2$. Dans la suite du travail, le support cellulosique sera noté CelS et le support en quartz QuaS.

II-2. Analyse préliminaire des matériaux

Les deux supports ont d'abord été analysés au Microscopie Électronique à Balayage (MEB) afin de visualiser la structure de chaque matériau. Les catalyseurs ont été positionnés dans le réacteur (35 cm de longueur × 24 cm de largeur × 8 cm de hauteur, angle d'inclinaison de 26°) puis rincés à l'eau distillée (volume total circulant de 10 L) afin d'éliminer d'éventuelles impuretés à leur surface. La mesure du TOC (Total Organique Carbone) en sortie de réacteur a permis d'évaluer l'effet du rinçage.

II-3. Choix du Diuron

La molécule choisie pour les tests de photo-dégradation est le Diuron (*Figure 1*), un pesticide très utilisé en Côte d'Ivoire dans les plantations de café, cacao, banane, coton, etc. Il est aussi employé sur des viticultures et des cultures légumières [11,12].

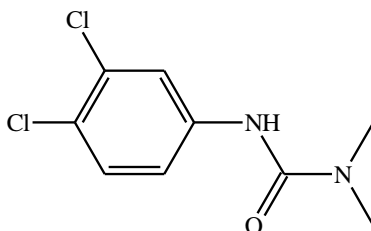


Figure 1 : Formule semi-développée du Diuron

Le Diuron est un composé très persistant qui se retrouve dans les eaux de surface et de ruissellement, avec parfois de fortes concentrations de plusieurs microgrammes par litre. Compte tenu de la toxicité de ce pesticide et de ses sous-produits, son élimination des eaux naturelles est une réelle nécessité.

II-4. Essais de photo-dégradation du Diuron

Le spectre UV du Diuron est déterminé au spectrophotomètre UV visible (UV-Vis LIBRA S12, Biochrom®) sur une solution à 20 mg/L. Les flux lumineux en provenance des rayons solaires ont été mesurés par un radiomètre (DELTA OHM HD 9021) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. La sonde à 365 nm pour la mesure des UV-A a été utilisée. Vu qu'il est impossible de travailler dans des conditions constantes d'irradiation solaire, une approche mathématique pour traiter les données obtenues a été adoptée.

Les cinétiques des expériences effectuées sont déterminées par les courbes de concentrations de Diuron et du TOC, en fonction de l'énergie accumulée ($E_{UV,n}$) par le réacteur, durant toute la durée de l'irradiation. D'après Malato et al [12] les équations suivantes sont appliquées:

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t \times UV_{G,n} \times \left(\frac{A_r}{V_t} \right)$$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1}$$

Où,

$E_{UV,n}$ est l'énergie cumulée par le réacteur à un instant t_n donné (en J/L) ;

$E_{UV,n-1}$ est l'énergie reçue par le réacteur à l'instant précédent (si $n=1$, $n-1=0$)

$UV_{G,n}$ est la puissance reçue par le réacteur à l'instant t_n (en J/s m²) ;

Δt est l'espace temps entre deux mesures consécutives (en seconde) ;

A_r est la surface d'irradiation (en m²) ;

V_t est le volume total de la solution à traiter (en litre) ;

Les cinétiques de dégradation du Diuron, au contact des deux catalyseurs soumis au rayonnement solaire, ont été mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 248 nm.

II-5. Étude du vieillissement des matériaux

Quatre (4) expériences de suite ont été réalisées avec les mêmes supports catalytiques. Entre chaque expérience, le support catalytique a été séché au laboratoire pendant 12 h avant d'être réutilisé. Les conditions opératoires du déroulement de l'étude du vieillissement sont les suivantes : débit de la pompe (170 mL/mn), volume de Diuron circulant dans le réacteur (2 L), concentration du Diuron (10 mg/L), durée de l'expérience (240 min). Des mesures cinétiques de dégradation du Diuron ont été réalisées.

III- RÉSULTATS ET DISCUSSION

III-1. Analyse préliminaire des matériaux catalytiques

La **Figure 2** présente deux clichés de microscopie électronique à balayage montrant la structure de chaque matériau catalytique.

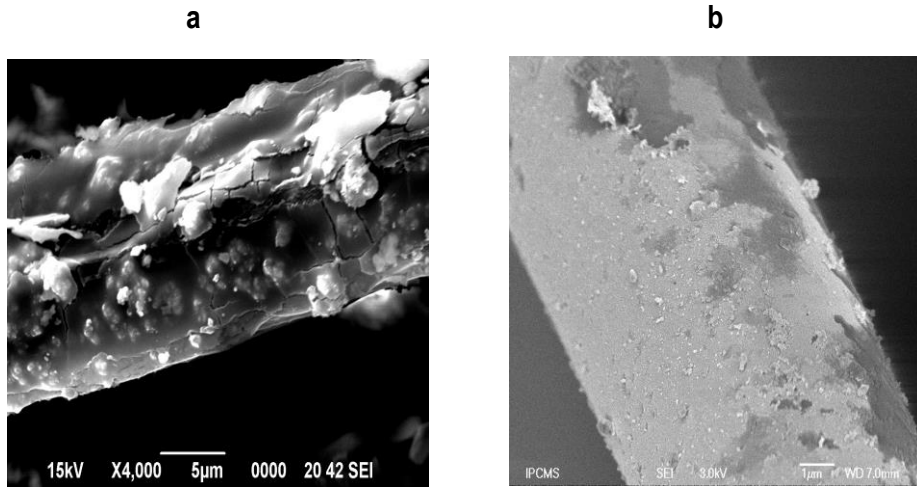


Figure 2 : Images de microscopie électronique à balayage du CelS (a) et du QuaS (b)

La **Figure 2a** montre une fibre de cellulose recouverte de TiO_2 (CelS) répartie de façon non homogène à sa surface. La **Figure 2b** montre une fibre de verre recouverte de cristaux de TiO_2 (QuaS) réparties à sa surface de façon non homogène également. Des différences notables sont visibles sur le plan de la texture et de l'homogénéité. Cela était prévisible dans la mesure où les supports (CelS et QuaS) sont de nature distincte. La **Figure 3** présente les résultats de l'évolution du TOC suite au rinçage effectué avec chaque matériau catalytique.

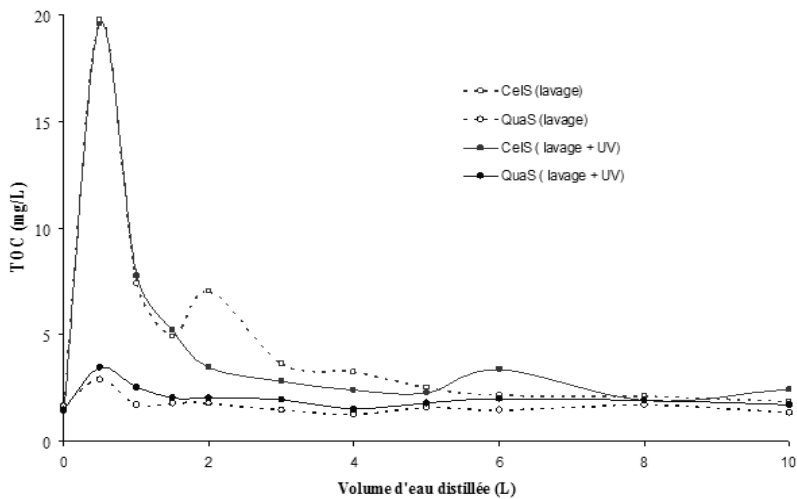


Figure 3 : Évolution du TOC durant le rinçage à l'eau distillée des matériaux photocatalytiques, sous et sans irradiation

Le rinçage semble n'avoir aucun effet sur le QuaS (support en quartz). Dans le cas du CelS (support cellulosique), une rapide élévation du TOC est observée en début de rinçage, suivie d'une baisse tout aussi rapide jusqu'à stabilisation aux alentours de 2 mg/L. Le TOC proviendrait de certains constituants organiques présents dans la cellulose, constituants qui seraient entraînés durant le lavage à l'eau distillée. Deux (2) litres d'eau distillée sont suffisants pour éliminer le TOC du support cellulosique. Les rayons solaires de type UV-A n'ont aucune influence sur la quantité de TOC éliminée au cours du rinçage.

III-2. Essais de photo-dégradation du Diuron

Le spectre UV du Diuron est représenté à la **Figure 4**. Il est obtenu après analyse au spectrophotomètre UV visible d'une solution à 20 mg/L.

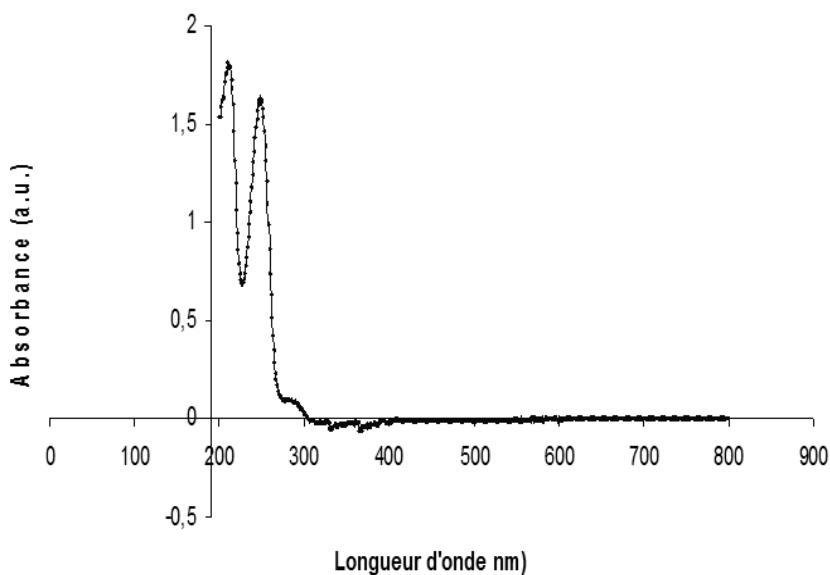


Figure 4 : Spectre UV du Diuron

La **Figure 4** montre que le Diuron n'absorbe pas au-delà de 300 nm. Le spectre présente principalement deux pics aux longueurs d'onde respectives de 216 nm et 248 nm. Le pic à 216 nm n'est pas assez net. De ce fait, toutes les analyses ont été réalisées à 248 nm. Les cinétiques de disparition du Diuron, au contact des deux catalyseurs irradiés par des rayonnements solaires de type UV-A, sont présentées aux **Figures 5 et 6**

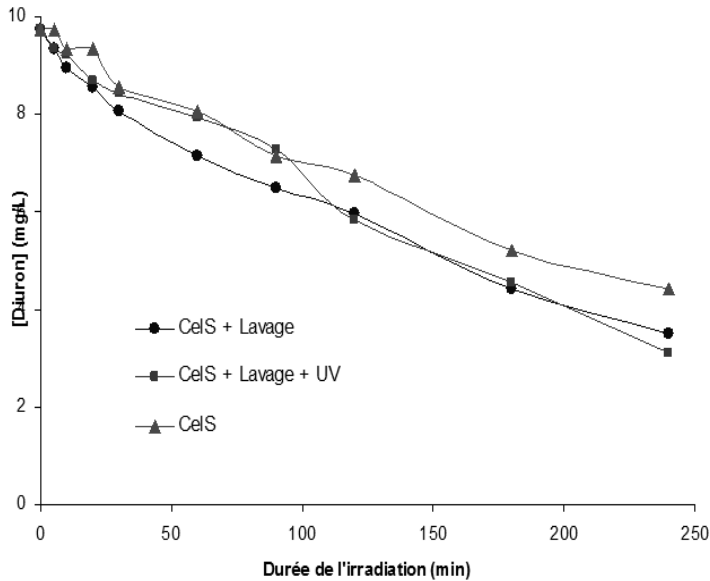


Figure 5 : Evolution du Diuron en présence du support cellulosique (CelS)

L'analyse de la **Figure 5** montre clairement qu'il faut laver le support cellulosique avant usage. La baisse du taux de Diuron après 250 min d'irradiation est plus importante, comparée au support non lavé. Le support lavé soumis aux rayonnements UV entraîne une baisse supplémentaire de la concentration initiale de Diuron. Dans la **Figure 6**, le phénomène observé est totalement différent. Le lavage du support en quartz semble inapproprié. Les concentrations de Diuron dans le milieu après 250 min d'irradiation sont les plus élevées avec le support lavé. Au-delà de la 50^{ième} minute d'irradiation, le rayonnement solaire fait baisser les concentrations de Diuron en présence du support lavé, comparé au support lavé non irradié. Toutefois, ces baisses restent largement inférieures à celles observées avec le support non lavé et non irradié.

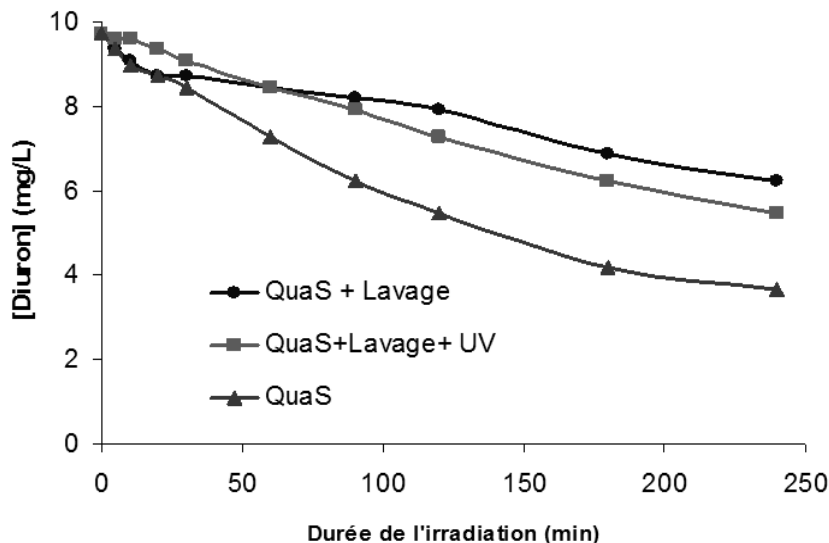


Figure 6 : Evolution du Diuron en présence du support en quartz (*QuaS*)

La cinétique de photo-dégradation du Diuron en présence de particules de TiO_2 est souvent modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood (LH). Lorsque la solution est fortement diluée, la réaction devient une réaction apparente de pseudo- ordre 1. Après intégration, cette équation de LH peut être ramenée à l'équation suivante :

$$\ln(C_0 / C) = k_{ap}t \quad (1)$$

k_{ap} est le coefficient apparent de vitesse de la réaction de pseudo-ordre 1 ;

C_0 est la concentration initiale de la solution à l'instant t_0 ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$)

C est la concentration résiduelle à un instant t donné de prélèvement de la solution;

t est l'instant de prélèvement de la solution.

La courbe $\ln(C_0 / C)$ en fonction de t permet de déterminer le coefficient apparent de vitesse k_{ap} à partir de la pente de cette courbe. Les coefficients apparents k_{ap} et leurs valeurs correspondantes par gramme de TiO_2 supporté (k_{ap}/g) sont mentionnées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Coefficients apparents de pseudo-ordre 1 (k_{ap}) et les valeurs correspondantes par gramme de TiO_2 supporté (k_{ap}/g)

	Support cellulosique (CelS)			Support en quart (QuaS)		
	$k_{ap} \times 10^2$ (mn^{-1})	$k_{ap}/g \times 10^2$ ($mn^{-1} g^{-1}$)	R^2	$k_{ap} \times 10^2$ (mn^{-1})	$k_{ap}/g \times 10^2$ ($mn^{-1} g^{-1}$)	R^2
Sans traitement	0,33	0,18	0,994	0,44	1,1	0,985
Lavage à l'eau	0,43	0,24	0,989	0,19	0,47	0,922
Lavage à l'eau sous UV	0,44	0,24	0,981	0,24	0,60	0,999

Les coefficients de vitesse par gramme de TiO_2 supporté (k_{ap}/g) sont dans l'ensemble plus élevés avec le support en quartz qu'avec le support cellulosique. Cela montre que le Diuron est plus rapidement dégradé en présence du support en quartz. La plus faible valeur de k_{ap}/g de ce dernier est obtenue lors du lavage à l'eau ($0,47 \text{ kap/g} \times 10^2(mn^{-1} g^{-1})$), cela signifie qu'il est inapproprié de laver le support en quartz avant usage.

III-3. Étude du vieillissement des matériaux catalytiques

Les cinétiques de disparition du Diuron après réutilisation des supports catalytiques sont présentées à la **Figure 7**.

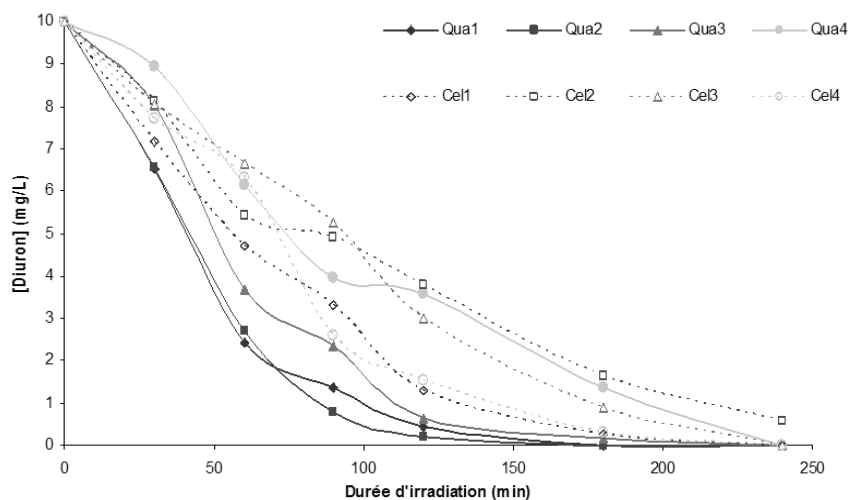


Figure 7 : Cinétiques de disparition du Diuron après réutilisation des matériaux catalytiques

L'analyse de la **Figure 7** montre que le Diuron commence à devenir indétectable à partir de la 200^{ème} minute d'irradiation en présence du support cellulosique (CelS1, CelS2, CelS3 et CelS4). Après quatre utilisations, les propriétés catalytiques du support cellulosique restent constantes. Avec le support en quartz (QuaS1, QuaS2, QuaS3 et QuaS4), le taux d'élimination du Diuron à la première utilisation est semblable à celui de la deuxième et de la troisième utilisation. Ces taux sont pratiquement indétectables dès la 150^{ème} minute. Toutefois, le profil d'élimination du Diuron à la quatrième réutilisation avec le support en quartz est comparable aux différents profils d'élimination avec le support cellulosique. Cela montre que le support en quartz est plus efficace que le support cellulosique.

IV- CONCLUSION

Le Diuron est presque totalement dégradé au bout de 6 h en présence des deux supports catalytiques soumis à une irradiation solaire de type UV-A. La photo-dégradation suit une cinétique de pseudo-ordre 1 et la réaction n'est pas totale. Le support en quartz est plus efficace dans la dégradation du Diuron. Il ne nécessite aucun traitement préalable avant usage. Il est cependant difficile à manipuler à cause de ses propriétés mécaniques. Ce matériau semble prometteur mais il doit être adapté au traitement des milieux aqueux. Il peut s'avérer opportun d'augmenter le diamètre des fibres de quartz. Le support cellulosique est plus économique au regard du prix de revient de la cellulose comparé au quartz. L'étude du vieillissement a montré que ces supports sont relativement stables avec une stabilité de moins en moins évidente pour le support en quartz au-delà de la troisième réutilisation. Il est nécessaire de prétraiter le support cellulosique (rinçage à l'eau distillée) pour éliminer les particules de cellulose en suspension. Des tests complémentaires sont nécessaires (analyse microbiologique, analyse des composants chimiques, etc) et devraient permettre une meilleure compréhension des phénomènes adsorbant-adsorbat.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec la collaboration du Dr. Didier ROBERT (Maitre de conférences HDR) à l'Université Paul Verlaine de Metz. Merci à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour le financement accordé. Merci également aux sociétés Ahlstrom et Saint-Gobain pour la mise à notre disposition des matériaux catalytiques.

RÉFÉRENCES

- [1] - FAO., Archives de documents de la FAO, disponible sur <http://www.fao.org/docrep/005/R4383F/R4383F04.htm>, consulté le 10/09/2013.
- [2] - Torstenson L., Cederlund H., Borjesson E., Stenson J., *Pesticide Outlook* 3 (2003) 108-111.
- [3] - S. Giacomazzi, N. Cochet, *Chemosphere* 56 (2004), 1021-1032.
- [4] - L. Muszkat, L. Bir, L. Feigekson, *J. Photochem, A. Photobiol.: Chem* 87 (1995), 85-88.
- [5] - Topalova, D. Molnar-Gabor, J. Csanadi, *Water Resources* 33 (1999), 1371-1376.
- [6] - A. Zaleska, J. Hupka, M. Wierowski, M. Biziuk, *J. Photochem, A . Photobiol.: Chem* 135 (2000) 213-220.
- [7] - S. Malato, J. Blanco, C. Richter, P. Fernandez, M.I. Maldonado, *Solar Energy Materials Solar Cells* 64 (2000), 1-14.
- [8] - Hermann J.M., *CIEMAT Editor* (2000) 33-62
- [9] - C. Froehlich, *Solar Phys* 74 (1981), 209-215.
- [10] - A. Labouret, M. Viloz, *DUNOD Editor, 3rd Edition* (2006) 342-344.
- [11] - D. Bamba, P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, B. Dongui, *Environ. Chem. Letters* 6 (2008) , 163-167
- [12] - S. Malato, J. Ceres, A.R. Fernandez-Alba, L. Pierdra, M.D. Hernando, A. Agera, J. Vial, *Environ. Sci. Technol* 37 (2003), 2512-2524.