

Membrane multifonctionnelle couplant séparation et photocatalyse pour le traitement d'eaux usées

Multifunctional membrane coupling separation and photocatalysis for wastewater treatment

DJAFER Lahcène^{a,b}, AYRAL André^{a*}, OUAGUED Abdallah^b

^aInstitut Européen des Membranes, CNRS-ENSCM-UM2,
cc047, Université Montpellier 2,

^bLaboratoire Eau – Environnement, Université Hassiba Ben Bouali,
BP 151. 02000, Chlef, Algérie

Résumé

L'étude présentée concerne la conception et la mise en œuvre d'une membrane photocatalytique performante et son intégration dans un système de séparation membranaire utilisable en fin de traitement d'eaux usées d'origine domestique ou industrielle. Une méthode simple et robuste a été développée permettant de préparer une membrane d'ultrafiltration photocatalytique à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports inorganiques poreux commerciaux. Les performances de cette membrane ont été mesurées en termes de séparation et de photocatalyse. Un module de filtration spécifique permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et des expériences ont été menées tant sous irradiation UV artificielle que sous irradiation solaire.

Mots-clés : Couplage de procédés, séparation membranaire, photocatalyse, traitement d'eau.

Abstract

This study deals with the design and the application of an efficient photocatalytic membrane and with its integration in a membrane separation unit usable for the final treatment of industrial or domestic wastewater. A simple and robust method was developed for preparing a photocatalytic ultrafiltration membrane from a commercial titania hydrosol and commercial porous inorganic supports. The separative and photocatalytic properties of this membrane were measured. A filtration module was designed enabling filtration and photocatalysis coupling. Experiments were performed under artificial UV source and solar irradiation.

Key-words: Process coupling, membrane separation, photocatalysis, water treatment

1. 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 telles que l'oxydation photocatalytique, sont actuellement très étudiées pour la dépollution de l'eau.

Le couplage direct de la séparation et de la dégradation photocatalytique grâce à l'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive (Bosc et al. 2005, Naszalyi et al. 2008). Elle peut

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : andre.ayral@iemm.univ-montp2.fr

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 (Fujishima et al., 2001). 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) (Rajeshwar, 1995). La forme anatase est connue pour être la plus active en photocatalyse. Il faut 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 rayonnement solaire.

Une méthode simple et robuste a été ici développée permettant de préparer une membrane d'ultrafiltration photocatalytique à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports inorganiques poreux commerciaux. Les performances de cette membrane ont été mesurées en termes de séparation et de photocatalyse. L'efficacité photocatalytique a été évaluée pour la photodégradation du bleu de méthylène, colorant organique de référence, et du phénol, choisi comme exemple de polluant organique de l'eau. Des mesures de photodégradation réalisées en condition statique (simple diffusion) ont permis d'évaluer la quantité δ de molécule organique détruite par unité de temps et de surface de membrane.

Les premiers essais réalisés en condition dynamique (perméation de solution sous l'effet d'une pression transmembranaire) ont permis de vérifier la pertinence des valeurs de δ et leur intérêt pour le dimensionnement de dispositifs. Un module de filtration spécifique permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et des expériences ont été menées avec une solution aqueuse de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous rayonnement solaire.

2. Préparation et caractérisation physico-chimique de la membrane

Un objectif majeur était le développement d'une méthode simple et robuste utilisant un hydrosol commercial de TiO₂. Des expériences préalables menées avec des hydrosols commerciaux acides et basiques ont permis de sélectionner l'hydrosol basique de TiO₂ S5-300B, fourni par la société Millenium Inorganic Chemicals France (Bosc, 2004). 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 ou 2 mm, taille des pores pour la couche de surface = 200 nm, 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 μ m (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).

Des analyses par diffraction des rayons X sur des poudres issues de l'hydrosol déposé 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 TiO₂ anatase.

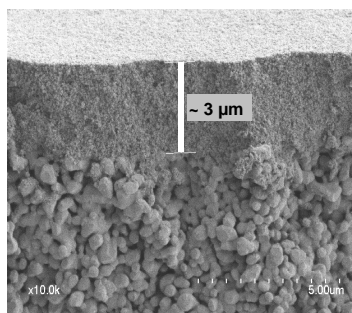


Figure 1. Vue en coupe, par microscopie électronique à balayage, de la couche de TiO_2 traitée à 450°C et déposée sur un support tubulaire en alumine.

3. Propriétés 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 $2,7\text{ m s}^{-1}$ à l'aide d'une pompe. L'évolution linéaire attendue du flux d'eau pure (10 MΩcm) 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 ($\sim 1800\text{ L h}^{-1}\text{ m}^{-2}\text{ bar}^{-1}$).

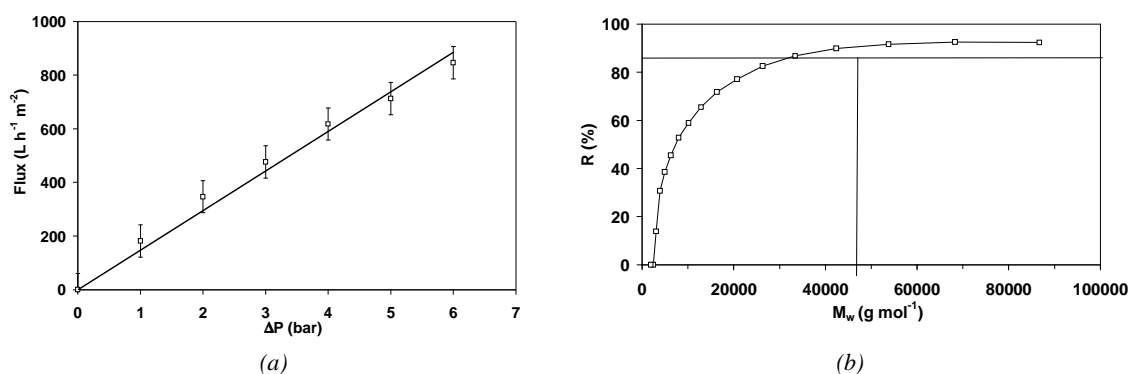


Figure 2. (a) Flux d'eau pure en fonction de la pression transmembranaire ;
 (b) Taux de rejet en fonction de la masse molaire du soluté.

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, ce qui permet d'obtenir un flux suffisant tout en limitant les problèmes d'étanchéité pour le dispositif de maintien de la membrane dans le carter du pilote. 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 à l'issue d'une expérience de perméation, est présentée sur la figure 2b. Le seuil de coupure mesuré (correspondant à un taux de rejet de 90%) est d'environ 50 kDa. Un tel seuil de coupure classe cette membrane dans la catégorie des membranes d'ultrafiltration. Il est en bon accord avec la taille moyenne des pores prévue à partir de la taille moyenne des particules d'anatase formant l'hydrosol de départ (30-60 nm). La courbe de rétention n'atteint pas exactement 100 % de rétention pour les masses molaires les plus élevées ce qui est probablement lié à un défaut d'étanchéité (une faible fraction du flux ne passe pas au travers de la couche séparative).

3. Propriétés photocatalytiques

Des expériences de photocatalyse sur les membranes sont tout d'abord menées en utilisant une procédure précédemment décrite (Bosc et al. 2005, Naszalyi et al. 2008). Il s'agit d'un montage de diffusion avec

deux réservoirs en verre séparés par une membrane plane préparée au trempé (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 de 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 de l'expérience de diffusion ($t = 0$), avec des périodes alternées d'une heure sans irradiation UV et d'une heure avec 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 irradiances 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 $\lambda = 664$ nm ($\epsilon_{BM} = 8 \times 10^4$ cm $^{-1}$ L 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'irradiations, il est possible de déterminer δ , la quantité de molécule organique détruite par unité de temps et unité d'aire de la surface membranaire (Djafer et al. 2010). Pour MB, ce paramètre atteint $\sim 2 \times 10^{-8}$ mol s $^{-1}$ m $^{-2}$ après quelques dizaines d'heures d'expérience. Cette valeur correspond à environ un cinquième de la valeur précédemment mesurée, dans les mêmes conditions d'irradiation UV, avec une membrane de microfiltration en alumine dont les grains étaient recouverts d'une couche mésostructurée de dioxyde de titane à très forte activité : $\sim 1 \times 10^{-7}$ mol s $^{-1}$ m $^{-2}$ (Bosc et al. 2005). 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 : $\sim 1,5 \times 10^{-9}$ mol s $^{-1}$ m $^{-2}$ (Naszalyi et al. 2008). Pour les mesures avec le phénol, δ décroît progressivement pendant les premières heures de l'expérience ($\sim 4 \times 10^{-8}$ mol s $^{-1}$ m $^{-2}$ à $t = 18$ h et $\sim 1 \times 10^{-8}$ mol s $^{-1}$ m $^{-2}$ à $t = 24$ h). Cette décroissance peut être expliquée par la formation de divers produits de photooxydation du phénol (Alnaizy et al. 2000, Pouloupoulos, 2006) qui pourraient progressivement s'adsorber sur la surface de TiO $_2$ et pourraient empêcher l'accès à de nouvelles molécules de phénol. La restauration des propriétés photocatalytiques pourrait cependant être envisagée via un traitement thermique ou chimique d'élimination des espèces adsorbées.

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.

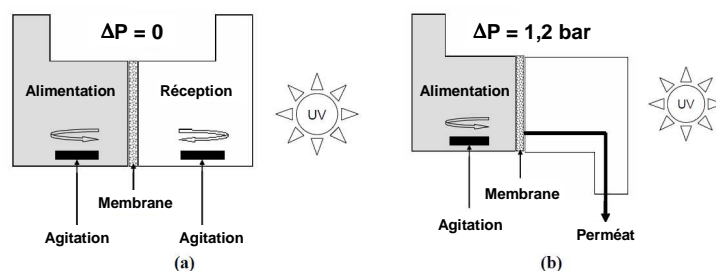


Figure 3. Configurations de la cellule utilisée pour tester l'efficacité photocatalytique de la membrane de dioxyde de titane. (a) cellule de diffusion ; (b) cellule de perméation.

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 2×10^{-7} mol L $^{-1}$ et une pression trans-membranaire de 1,2 bar, valeur maximale utilisable avec la cellule de mesure en verre (Figure 3b). On s'attend ainsi à une dégradation de toutes les molécules de MB qui traversent la membrane. Les analyses chimiques du perméat pour deux expériences successives avec la même membrane montrent 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 obtenus en testant en conditions dynamiques, les performances séparatives et photocatalytiques de la membrane testée.

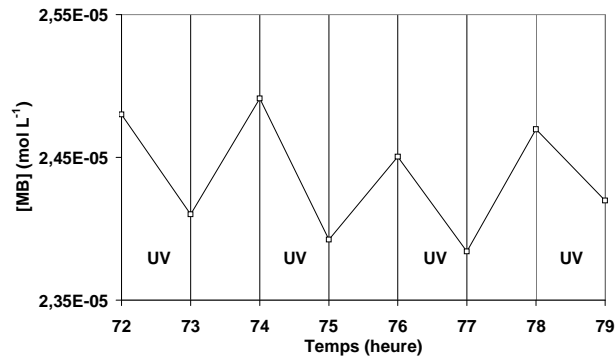


Figure 4. Expérience de photodégradation UV avec une membrane de TiO_2 dans une cellule de diffusion pour une concentration initiale $[\text{MB}]_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans le réservoir d'alimentation.

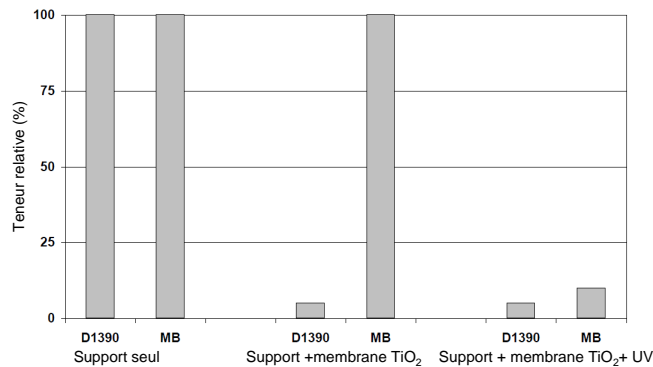


Figure 5. Résumé des performances séparatives et photocatalytiques de la membrane en conditions dynamiques. La teneur relative correspond au rapport de la concentration en soluté mesurée dans le perméat sur la concentration en soluté dans la solution d'alimentation.

Sur la base de ces premiers résultats, nous avons fabriqué un nouveau module membranaire spécialement conçu pour le couplage photocatalyse-ultrafiltration avec une membrane plane et pouvant être monté sur la boucle du pilote précédemment utilisé pour les mesures sur les membranes tubulaires (Figure 6). Avec une solution aqueuse de phénol de concentration $\sim 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ comme liquide d'alimentation, une vitesse de circulation de $2,7 \text{ m s}^{-1}$ et une pression trans-membranaire de 1,2 bar, la perméance mesurée est de $\sim 40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, soit En prenant une valeur médiane de δ pour le phénol de $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, on peut ainsi espérer observer une décroissance de concentration en phénol dans le perméat de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

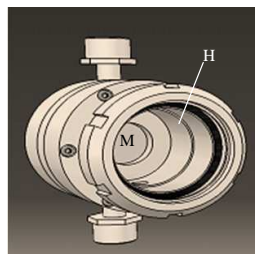


Figure 6. Module spécialement conçu pour le couplage photocatalyse-ultrafiltration avec une membrane plane (M) et un hublot (H) en verre borosilicaté transparent aux UVA.

Du fait de la faible pression transmembranaire utilisée, les essais sont réalisés sans hublot pour éviter de réduire, même faiblement, le flux de rayonnement UV reçu par la surface active de la membrane,

positionnée côté perméat. Deux configurations sont adoptées. Dans la première, le module est vertical et les mesures réalisées avec ou sans irradiation avec la source UV d'irradiance 35 W m^{-2} . Dans la deuxième, le pilote est placé à l'extérieur lors d'une journée ensoleillée, avec le module orienté à 45° et tourné vers le sud. Les mesures sont réalisées avec ou sans rayonnement solaire sur la membrane. L'irradiance mesurée pour le rayonnement solaire avec un radiomètre est de 45 W m^{-2} .

Les concentrations en phénol déterminées dans le perméat sont reportées dans le tableau 1. On peut voir que les décroissances de concentration en phénol observées avec irradiation par la lampe UV ou par le soleil, sont bien du même ordre de grandeur que celle attendue à partir de la valeur de δ mesurée en conditions statiques.

Tableau 1. Concentrations en phénol (en $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$): dans la solution d'alimentation, C_0 ; dans le perméat sans irradiation et la cellule verticale C_{PV} ; dans le perméat avec source UV et la cellule verticale C_{UV} ; dans le perméat sans irradiation et la cellule inclinée C_{PI} ; dans le perméat avec irradiation solaire et la cellule inclinée C_{SI} .

C_0	C_{PV}	C_{UV}	$C_{PV} - C_{UV}$	C_{PI}	C_{SI}	$C_{PI} - C_{SI}$
$9,8 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,6$

5. 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 termes 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 module permettant le couplage filtration-photocatalyse est conçu et monté sur un pilote membranaire. Les premières expériences menées avec une solution aqueuse de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous irradiation solaire démontrent la validité du concept et la pertinence du paramètre δ , quantité détruite par unité de temps et unité d'aire de la surface membranaire, déterminée par des mesures statiques.

Références

- Alnaizy R., Akgerman A., 2000, Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research* 4, 233.
- Bosc F., 2004, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques à base de TiO_2 anatase, Thèse, Université Montpellier 2, France.
- Bosc F., Ayral A., Guizard C., 2005, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *J. Memb. Sci.* 265, 13.
- Djafer L., Ayral A., Ouagued A., 2010, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, *Separation and Purification Technology* 75, 198.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., 2001, TiO_2 Photocatalysis, fundamentals and applications, BKC Inc., Tokyo.
- Naszalyi L., Bosc F., El Mansouri A., van der Lee A., Cot D., Horvolgyi Z., Ayral A., 2008, Sol-gel-derived mesoporous SiO_2/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 59, 304.
- Pouloupoulos S.G., Arvanitakis F., Philippopoulos C.J., 2006, Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials B* 129, 64.
- Rajeshwar K., 1995, Photoelectrochemistry and the Environment, *Journal of Applied Electrochemistry*; 25, 1067.

Remerciements

Les auteurs remercient D. Cot, V. Bonniol et P. Montels (IEM, Montpellier, France) pour leur aide dans les caractérisations et la fabrication du module. LD est en outre bénéficiaire d'une bourse franco-algérienne.