

## **Traitement avancé de micropolluants organiques dans l'eau par couplage entre adsorption sur charbon actif et ozonation catalysée.**

Auteurs : J. Reungoat<sup>(1)</sup>, J.S. Pic<sup>(1)</sup>, M.H. Manero<sup>(2)</sup>, F. Correia<sup>(1)</sup> et H. Debellefontaine<sup>(1)</sup>

(1) INSA - GPE - LIPE – 135 avenue de Rangueil – 31077 Toulouse cedex 4 – France

(2) IUT - UPS – LGC - BP 1301 - 5 rue Paulin Talabot - 31106 Toulouse cedex 1 - France

### **Résumé**

Mots clés : adsorption, ozonation, charbon actif, nitrobenzène, procédé avancé d'oxydation (AOP), eau résiduaire industrielle (ERI).

### **Introduction**

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. En vue de préserver la qualité de notre environnement ainsi que la santé publique, les réglementations du traitement des polluants sont en perpétuelle évolution vers des normes de plus en plus restrictives. Ainsi, la problématique des micro-polluants organiques apparaît aujourd'hui comme un enjeu majeur dans le traitement des eaux résiduaires industrielles (ERI).

Les procédés biologiques sont largement utilisés pour traiter les ERI car ils permettent de dégrader une large gamme de composés à faible coût. Cependant certains composés organiques sont réfractaires à la biodégradation et peuvent même être toxiques pour les microorganismes et diminuer leur efficacité. Pour éliminer ce type de molécules il est possible de mettre en œuvre un procédé d'adsorption ou une oxydation chimique.

Le charbon actif est très utilisé en tant qu'adsorbant en raison de sa grande capacité d'adsorption et de ses affinités pour de nombreuses molécules. Mais il nécessite d'être régénéré périodiquement lorsqu'il atteint la saturation. La régénération du charbon actif se fait généralement par un traitement thermique entraînant la désorption des composés, ce traitement est coûteux et présente certains inconvénients : il ne permet pas la destruction des composés organiques qui doit être réalisée par un autre traitement, il y a un risque d'inflammation du charbon actif et enfin les propriétés d'adsorption du charbon sont dégradées ce qui nécessite de rajouter du charbon frais.

L'oxydation chimique permet une destruction directe en phase aqueuse des composés organiques. L'oxydant le plus largement utilisé est l'ozone car il a un fort pouvoir oxydant et il n'est pas rémanent dans l'eau. L'ozone agit selon deux voies, la première, qualifiée de directe, met en jeu la molécule d'ozone, l'autre, dite indirecte, met en jeu des radicaux hydroxyles issus de l'autodécomposition de l'ozone. La voie directe est sélective, certaines molécules y sont réfractaires, dans les autres cas elle mène à des sous-produits, généralement de petits acides, également réfractaires ce qui empêche l'élimination totale de la pollution. Les radicaux hydroxyles ont un des pouvoir oxydant le plus fort et sont non sélectifs, ils peuvent dégrader presque tout les types de molécules jusqu'au stade ultime de la minéralisation. Mais leur très faible concentration, de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-13}$  M dans des conditions normales, limite leur action. Les deux voies peuvent mener à des sous-produits parfois encore plus dangereux pour la santé ou l'environnement que le composé d'origine.

Les procédés avancés d'oxydation (AOP) ont pour but de générer des radicaux, ils ont été l'objet de nombreuses études du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques (1-5). De nombreux AOP mettent en œuvre l'ozone associé à un autre agent qui

initialise ou catalyse sa décomposition en radicaux hydroxyles. Les agents utilisés sont très variés, il peut s'agir d'espèces solubles, de solides ou même de radiations.

L'utilisation du charbon actif en tant que catalyseur dans les procédés d'ozonation à fait l'objet de nombreuses études. Il a été démontré que le taux de décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles en présence de charbon actif est plus élevé. Cet effet catalytique est favorisé par la présence de groupement basiques à la surface du charbon actif (6,7). Les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore totalement élucidés. De nombreuses études menées avec différents composés (8-12) ont montré que la présence de charbon actif permet non seulement d'augmenter la vitesse de dégradation des molécules mais également d'améliorer l'élimination des sous-produits réfractaires, parfois jusque la minéralisation totale.

Le travail présenté dans cet article a pour objet l'étude de la dégradation du nitrobenzène par l'ozone en présence de charbon actif. Dans un premiers temps l'efficacité de deux charbons actifs pour la décomposition de l'ozone est testée. Puis, l'efficacité de l'ozonation en présence de charbon actif est comparée à celle de l'ozonation simple et de l'adsorption afin de déterminer si le couplage présente un intérêt. Les mêmes expériences sont ensuite réalisées en présence de tertio-butanol, un inhibiteur de radicaux, afin de déterminer le rôle de ces derniers dans le procédé. Enfin le vieillissement du charbon actif est étudié en faisant subir à une même masse de charbon plusieurs cycles d'ozonation.

## Matériel et méthodes

### Pilote

Les expériences sont réalisées dans un réacteur semi-batch d'une contenance de deux litres muni d'une arrivée de gaz au fond permettant de faire buller de l'air, de l'oxygène ou de l'oxygène ozonée dans la solution (figure 1). Le réacteur est surmonté d'un moteur permettant d'agiter la solution au moyen d'une hélice à trois pales tournant à 1500 rpm. L'ozone est généré par un ozoneur Trailligaz alimenté par de l'oxygène pur. Un analyseur UV d'ozone gazeux Trailligaz modèle TLG 200 permet de mesurer les concentrations d'ozone dans le gaz en entrée ou en sortie du réacteur, il est relié à un ordinateur permettant une acquisition en continu des données. Le gaz en sortie du réacteur passe au travers d'un destructeur d'ozone avant d'être rejeté dans l'air. Le réacteur est également muni d'une prise d'échantillon pour la mesure de la concentration en nitrobenzène et de la DCO. Enfin une sonde à ozone dissous Orbisphère permet de suivre la concentration en ozone dans la solution du réacteur. La sonde est alimentée par une pompe assurant une circulation continue du liquide à un débit de x L/h. Cette sonde est également reliée à l'ordinateur pour une acquisition continue des données.

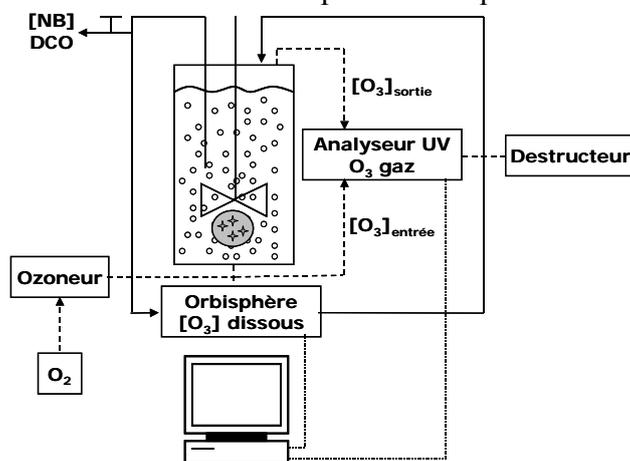


Figure 1. Schéma du pilote

Le réacteur est d'abord rempli avec la solution de nitrobenzène, puis la concentration en ozone en entrée du réacteur est fixée à environ 30g/L et le débit à 30 L/h. Lors de l'ozonation en présence de charbon actif 2g sont ajoutés dans le réacteur dans un panier permettant la circulation du liquide au contact du charbon et empêchant les grains d'être dégradés par l'hélice et de passer au niveau de la sonde à ozone. Durant l'adsorption, 2g de charbon sont également introduits dans le réacteur au moyen du panier mais l'alimentation en gaz est nulle. Au cours des manipulations d'ozonation on fait buller de l'azote dans les échantillons prélevés durant environ une minute afin de dégazer l'ozone dissous résiduel avant les analyses HPLC et DCO. Dans les expériences avec du tertio-butanol, celui-ci est ajouté dans la solution de nitrobenzène.

### Méthodes analytiques

La concentration en nitrobenzène est déterminée par chromatographie liquide haute pression (CLHP) sur un appareil Hewlett-Packard 1050 series contrôlé par le logiciel HP Chemstation. Les conditions de l'analyse sont détaillées dans le tableau 1.

Tableau 1. Condition de l'analyse HPLC du NB.

<b>Colonne</b>	C18 Equisorb ODS2 5 $\mu$ m 250 x 4.6 mm
<b>Eluant</b>	35% acétonitrile 65% eau acidifiée à pH=2 with H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Débit</b>	1 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Température</b>	40°C
<b>Détection</b>	UV à $\lambda=267$ nm
<b>Temps de rétention</b>	Environ 15 min
<b>Gamme</b>	0-250 mg.L <sup>-1</sup> ; $\pm 1$ mg.L <sup>-1</sup>

La demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée par la méthode colorimétrique. 2 mL d'échantillon sont ajoutés dans un tube à DCO commercial de gamme 0-1500 ppm contenant les réactifs nécessaires. Le tube est mis à chauffer à 150°C durant deux heures. Puis la DCO est déterminée par spectrophotométrie.

### Solutions de nitrobenzène

Du nitrobenzène (NB) pur à 99,5% (rectapur) a été acheté à VWR international. Les solutions aqueuses de nitrobenzène sont préparées en diluant 400 $\mu$ L de NB dans 2L de tampon à pH 2,2. Ceci permet d'obtenir des solutions à une concentration d'environ 245 mg/L en NB, la concentration réelle de la solution est mesurée par HPLC avant le début de l'expérience.

Le tampon à pH 2,2 est préparé en ajoutant de l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) à 84% dans une solution aqueuse de sodium dihydrogénophosphate (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) à 0.01M jusqu'à atteindre un pH de 2,2.

3,8 mL de tertio-butanol (tBuOH) sont ajoutés aux 2L de solution de nitrobenzène lorsque cela est nécessaire. La quantité introduite est dix fois supérieure, en mole, à celle de nitrobenzène, ceci afin de s'assurer que le tBuOH piège les radicaux formés avant qu'il ne réagissent avec le NB.

### Charbons actifs

Deux charbons actifs (CA) fournis par la société PICA ont été utilisés dans cette étude, il s'agit du S-23 et du L-27. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 2. Le S-23 est un charbon microporeux alors que le L-27 est macroporeux.

Tableau 2. Caractéristiques des charbons actifs.

Charbon	Diamètre moyen des grains (mm)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume macroporeux (cm <sup>3</sup> /g)
S-23	1,49	1 250	0,5	0,05
L-27	1,79	1 800	0,7	0,35

## Résultats et discussion

### Décomposition de l'ozone au contact du charbon actif

Dans un premier temps on fait buller de l'ozone dans une solution tampon ne contenant pas de nitrobenzène en absence et en présence de CA afin de mesurer la constante de décomposition de l'ozone. Lorsque l'état stationnaire est atteint, c'est à dire que les concentrations en ozone dans la solution et en sortie du réacteur sont stables, on peut calculer la constante de décomposition  $k_C$  de l'ozone en faisant un bilan matière (Equation 1). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

$$[O_3]_g^e \times Q = [O_3]_g^s \times Q + k_C \times [O_3]_l \times V \quad \text{Equation 1}$$

$[O_3]_g^e$  : concentration en ozone dans le gaz en entrée du réacteur (mg/L)

$[O_3]_g^s$  : concentration en ozone dans le gaz en sortie du réacteur (mg/L)

$[O_3]_l$  : concentration en ozone dans le liquide (mg/L)

Q : débit de gaz (L/h)

$k_C$  : constante de décomposition de l'ozone (h<sup>-1</sup>)

V : volume de solution dans le réacteur (L)

Tableau 3. Constantes de décomposition de l'ozone.

	Tampon	Panier vide	S-23	L-27
$[O_3]_g^e$	30,3	30,2		31,2
$[O_3]_g^s$	29,4	29,3		27,9
$[O_3]_l$	7,9	7,1		5,7
$k_C$ (s <sup>-1</sup> )	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$		$2,4 \cdot 10^{-3}$

Le tableau 3 montre qu'en présence de CA L-27 la constante de décomposition de l'ozone est environ cinq fois supérieure à celle obtenue dans la solution tampon seule. Ceci montre que le CA L-27 est bien un catalyseur de la décomposition de l'ozone. Le L-27 est choisi pour étudier l'ozonation en présence de CA.

### Efficacité de l'ozonation en présence de charbon actif.

Afin de vérifier l'intérêt de coupler l'ozonation à l'adsorption sur CA on suit l'élimination du nitrobenzène et de la DCO en fonction du temps lors de l'ozonation simple, lors de l'adsorption sur CA et enfin lors du couplage. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 2a et 2b.

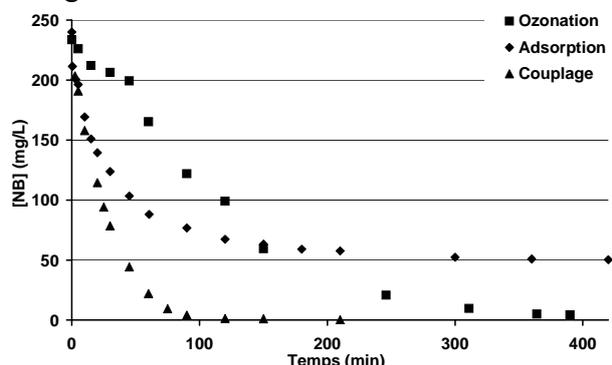


Figure 2a. Concentration en NB dans la solution en fonction du temps.

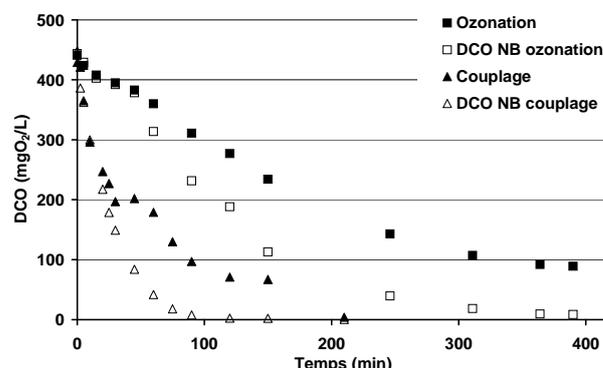


Figure 2b. DCO totale de la solution et part due au NB en fonction du temps.

La Figure 2a montre que lors de l'ozonation simple le NB est presque totalement éliminé au bout de 390 minutes. Lors de l'adsorption on remarque qu'au départ l'élimination du NB est plus rapide que lors de l'ozonation mais au bout de 150 minutes la quantité de NB éliminée par l'ozonation dépasse celle adsorbée par le charbon actif. En effet lors de l'adsorption il s'établit un équilibre entre la concentration du composé dans la phase aqueuse et dans le charbon actif, ainsi il est donc impossible d'éliminer totalement le NB par ce moyen. Le couplage ozone/CA présente une vitesse initiale d'élimination du NB similaire à celle de l'adsorption, mais contrairement à ce qu'il se passe lors de l'adsorption cette vitesse ne faiblit pas aussi rapidement et on atteint une élimination quasi totale du NB au bout de 120 minutes ce qui est beaucoup plus rapide que l'ozonation simple. La présence de charbon actif a donc bien un effet positif sur la cinétique d'élimination du NB. Cet effet peut provenir soit d'une simple addition des phénomènes d'oxydation et d'adsorption soit d'une amélioration de l'oxydation par la voie indirecte du fait de la génération supplémentaire de radicaux hydroxyles entraînée par la décomposition de l'ozone au contact du CA.

La figure 2b montre que lors de l'ozonation simple il reste une DCO non négligeable en solution, 100mg/L soit environ le quart de la DCO de départ, lorsqu'on atteint l'élimination totale du NB. Cette DCO provient des sous-produits générés par l'oxydation du NB par l'ozone. On remarque que la part de DCO due aux sous-produit reste à peu près constante après 150 minutes et la courbe d'élimination de la DCO a tendance à s'aplatir sur la fin. Cela montre que cette DCO n'est pas facilement oxydable par l'ozone. Plusieurs études ont montré que les premiers sous-produits d'oxydation du nitrobenzène des nitrophénols (13,14,15). L'oxydation des nitrophénols provoque l'ouverture du cycle et mène à la formation de petits acides tel que l'acide maléique ou l'acide oxalique (16,17,18,19). Or ces petits acides sont très difficilement oxydables par la voie directe de l'ozonation. Au contraire, lors du couplage de l'ozonation au CA on parvient à éliminer totalement la DCO de la solution au bout de 210 minutes, cela signifie que les sous-produits tel que les petits acides ont également été oxydés ou adsorbés sur le CA. Mais dans le cas d'une adsorption il serait probablement resté des traces de DCO en solution. Les petits acides ont donc certainement été oxydés par des radicaux hydroxyles formés par la décomposition de l'ozone au contact du CA.

La figure 3 présente la quantité d'ozone consommée en fonction de la quantité de DCO éliminée dans le cas de l'ozonation simple et du couplage ozone-CA. Il y a une nette

différence entre les deux procédés, la consommation d'ozone lors du couplage est inférieure à celle de l'ozonation simple. On remarque d'autre part que l'utilisation de l'ozone est beaucoup plus efficace dans le cadre du couplage que lors de l'ozonation simple. Lors de l'ozonation simple, la quantité d'ozone consommée est supérieure à la DCO éliminée, et l'écart augmente avec la quantité de DCO éliminée. Cela signifie qu'une partie de l'ozone consommée dans le réacteur ne sert pas à oxyder le NB et ses sous-produits mais est perdue en autodécomposition. Ces résultats sont cohérents avec le fait que le NB est difficilement oxydable par la voie directe et les sous-produits comme les petits acides le sont encore plus d'où l'augmentation de l'écart entre ozone consommée et DCO éliminée. Dans le cadre du couplage la quantité d'ozone consommée reste inférieure à la quantité de DCO éliminée, ceci ne peut s'expliquer que par l'intervention du mécanisme radicalaire. La décomposition de l'ozone au contact du CA génère des radicaux qui vont attaquer le NB et ses sous-produits mais les radicaux peuvent aussi entraîner la formation d'autres radicaux à partir de l'eau. Ces radicaux vont également attaquer le NB et ses sous-produits d'où une élimination très efficace de la DCO avec une faible consommation d'ozone.

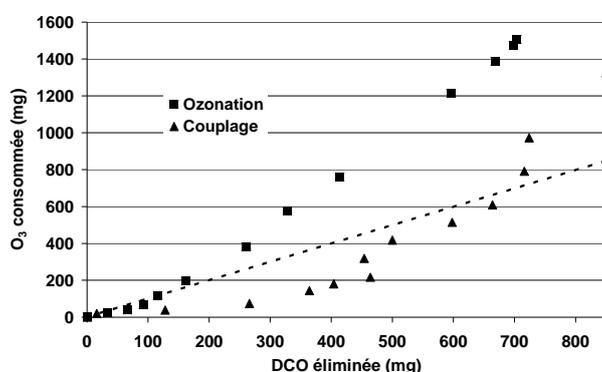


Figure 3. Consommation d'ozone en fonction de la DCO éliminée dans le cas de l'ozonation simple et du couplage avec le CA ( $DCO_{0}^{ozonation} = 882 \text{ mg}$  ;  $DCO_{0}^{couplage} = 858 \text{ mg}$ ).

### Mise en évidence du rôle des radicaux dans le couplage

Afin de mettre expérimentalement en évidence le rôle des radicaux dans l'efficacité du couplage les expériences d'ozonation et de couplage sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment mais en ajoutant à la solution de NB du tertio-butanol, un inhibiteurs de radicaux qui va les piéger et les empêcher ainsi de régir avec le NB et ses sous-produits. Le tertio-butanol est ajouté avec un rapport molaire de dix par rapport au NB afin d'assurer un bon piégeage des radicaux. Les résultats obtenus sont présentés figure 4a.

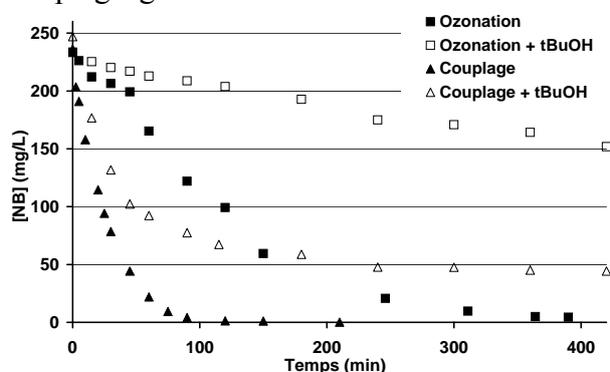


Figure 4a. Concentration du NB en solution en fonction du temps avec et sans tBuOH.

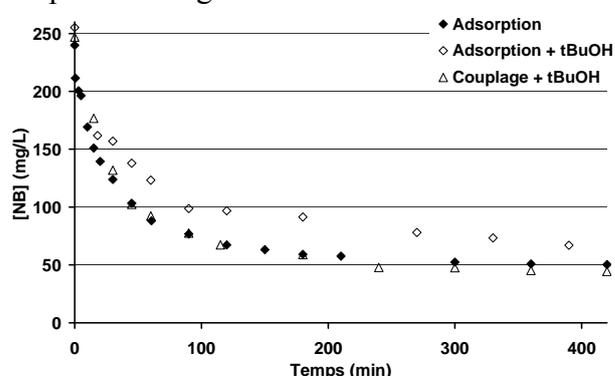


Figure 4b. Concentration en NB en solution.

Dans le cas de l'ozonation simple l'élimination du NB est beaucoup moins rapide en présence de tBuOH. En effet, alors qu'on a pratiquement éliminé le NB au bout de 390 minutes en absence de tBuOH, il reste plus de 50% de NB initial en présence de tBuOH. Cela montre que même lors de l'ozonation simple le mécanisme radicalaire joue un rôle important dans l'oxydation du NB au côté de l'ozonation directe. Dans le cas du couplage on observe également une nette inhibition de l'oxydation du NB en présence de tBuOH, ce qui confirme que la présence de CA favorise le mécanisme radicalaire d'oxydation du NB. Cependant la concentration diminue plus rapidement que lors de l'ozonation simple avec ou sans tBuOH, cela peut venir de l'adsorption ou d'une inhibition partielle du mécanisme radicalaire. Pour vérifier cela la figure 4b permet de comparer l'adsorption de NB sur le CA en présence et en absence de tBuOH à l'oxydation par couplage. On remarque d'abord que la présence de tBuOH n'influence pas significativement l'adsorption du NB, la différence observée à l'équilibre vient d'une différence dans les concentrations initiales en NB. On remarque de plus que l'élimination du NB par couplage en présence de NB suit l'adsorption. On en déduit que lors du couplage en présence de tBuOH le mécanisme radicalaire est totalement inhibé et c'est l'adsorption qui est responsable de la diminution de la concentration en NB. L'oxydation directe du NB étant beaucoup plus lente on ne voit pas son effet sur la concentration en NB en solution.

## **Conclusions**

Ces travaux portant sur l'oxydation du NB par l'ozone en présence de CA montrent que la présence de CA améliore les performances du procédé. D'une part d'un point de vue cinétique avec une élimination du NB beaucoup plus rapide en présence de CA qui n'est pas uniquement due à une addition des phénomènes d'oxydation et d'adsorption. D'autre part d'un point de vue efficacité avec une élimination totale de la DCO en présence de CA alors que l'ozonation simple mène à la formation de sous-produits réfractaires. Et enfin d'un point de vue économique avec une consommation d'ozone en fonction de la DCO éliminée beaucoup plus faible en présence de CA. Les expériences ont permis de conclure que cet effet bénéfique vient de la formation de radicaux lors de la décomposition de l'ozone qui est catalysée par la présence de charbon actif. Ces radicaux favorisent l'oxydation par voie indirecte du NB.

## **Références**

- (1) Nawrocki J. et Kasprzyk-Hordern B., catalytic ozonation – current state and future needs, Proceedings of Advances in Science and Engineering for Industrial Application of Ozone and Related Oxidants, Barcelona, Spain, 10-12 Mars 2004.
- (2) Kasprzyk-Hordern B., Ziółek M., Nawrocki J., Catalytic ozonation and methods for enhancing molecular ozone reactions in water treatment, Applied Catalysis B : Environmental, 46, 2003, 639-669.
- (3) Munter R., Advanced oxidation processes – current status and prospects, Proceedings of the Estonian Academy of Science, Chemistry, 2001, 50, 59-80.
- (4) Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today, 1999, 52, 51-59.
- (5) Legube B., Karpel Vel Leitner N., Catalytic ozonation : a promising advanced oxidation technology for water treatment, Catalysis Today, 1999, 53, 61-72.

- (6) Sánchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J., Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals : influence of operational parameters, *Water Reserach*, 200, 39, 3189-3198.
- (7) Álvarez P.M., García-Araya J.F., Beltrán F.J., Giráldez I., Jaramillo J., Gómez-Serrano V., The influence of various factors on aqueous ozozne decomposition by granular activated carbon and the development of a mechanistic approach, *Carbon*, 2006, 44 ,3102-3112.
- (8) Valdés H., Zaror C.A., Heterogenous and homogenous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon : kinetic approach, *Chemosphere* 2006, 65, 1131-1136.
- (9) Faria P.C.C., Órfão, Pereira M.F.R., Ozonation of aniline promoted by activated carbon, *Chemosphere*, 2006, article sous presse, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.020.
- (10) Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of 1,3,6-naphtalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2002, 39, 319-329.
- (11) Faria P.C.C., Órfão, Pereira M.F.R., Mineralization of coloured solutions by ozonation in the presence of activated carbon, *Water Research*, 2005, 39, 1461-1470.
- (12) Beltrán F.J., García-Araya J.F., Giráldez I., Gallic acid water ozonation using activated carbon, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2005, 63, 249-259.
- (13) Contreras S., Rodríguez M., Chamarro E., Esplugas S., UV- and UV/Fe(III)-enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2001, 142, 79-83.
- (14) Beltrán F.J., Encinar J.M., Alonso A., Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1998, 37, 25-31.
- (15) Weavers L.K., Ling F.H., Hoffmann M.R., Aromatic compound degradation in waters using a combination of sonolysis and ozonolysis, *Environmental Science and Technology*, 1998, 32, 2727-2733.
- (16) Bo L., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhao Y., Degradation of *p*-nitrophenol solution by microwave assisted oxudation process through granular activated carbon fixed bed, *Water Research*, 2006, 40, 3061-3068.
- (17) Beltrán F.J., Rivas J., Álvarez P.M., Alonso M.A., Acedo B., A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1999, 38, 4189-4199.
- (18) Hsu Y., Yang., Chen J., The enhancement of the biodegradability of phenolic compounds solution using preozonation based on high ozozne utilization, *Chemosphere*, 2004, 56, 149-158.

- (19) Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Environmental Research*, 2004, 8 303-311.