
Traitement des eaux de pluie par photocatalyse solaire

Treatment of rain water by solar photocatalys

Dr David BLANGIS et Pr Bernard LEGUBE

Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement – UMR CNRS 6008
40 avenue du recteur Pineau
86022 POITIERS Cedex
Tel : +33 5 49 45 39 15 – Fax : +33 5 49 45 37 68
Email : david.blangis@ext.univ-poitiers.fr
bernard.legube@esip.univ-poitiers.fr

RÉSUMÉ

Bien que les usages de l'eau de pluie en France se limitent essentiellement à l'arrosage ou au nettoyage, ses propriétés physico-chimiques intéressantes pourraient satisfaire d'autres besoins. Toutefois, il est important de connaître sa qualité et les risques de contamination chimique et bactériologiques afin d'adapter un traitement adéquat pour une utilisation optimale de l'eau de pluie. Parmi les nombreuses techniques de traitement d'eau existante, une technique innovante peut être utilisée : la photocatalyse solaire. La présentation proposée a pour objectifs de présenter la qualité des eaux de pluie récupérées après ruissellement sur toitures avant et après ce traitement.

ABSTRACT

Although the uses of rainwater in France are limited to watering or cleaning, others needs could be satisfied thanks to its physicochemical property. However, it is important to know its quality and the risks of chemical contamination and bacteriological in order to adapt an adequate treatment for an optimal use of rainwater. Among the many techniques of treatment of water, an innovating technique can be used: the solar photocatalysis.

The presentation suggested aims to have the quality of rainwater recovered after streaming on roofs before and after this treatment.

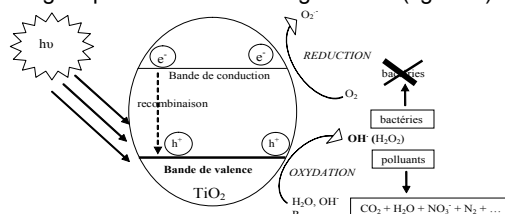
MOTS CLÉS

Désinfection, eau de pluie, pesticides, photocatalyse, TiO₂

1 INTRODUCTION

Les eaux de pluie, récupérées après ruissellement sur toitures, ne sont pas «pures» : les apports de polluants atmosphériques se présentent sous forme de particules fines qui retombent en période de temps sec et sous forme de retombées humides qui englobent la pollution contenue dans les pluies (Durand, 2003; Chebbo, 1992). La contamination de ces eaux est fortement influencée par l'environnement du site, les conditions météorologiques, la nature de la toiture, les activités humaines et animales ... Ainsi, de nombreux composés organiques (pesticides, acides haloacétiques, HAPs, ...) et minéraux (métaux, anions et cations divers) peuvent être retrouvés dans les eaux de pluie (Ledin et al., 2002; Garnaud et al., 2001; Garnaud et al., 1999; Müller et al., 1996; Baez et al., 1997), souvent accompagnées de micro-organismes (Yaziz et al., 1989; Simmons et al., 2001; Evans et al., 2006; Crabtree et al., 1996). Ainsi, de par l'utilisation de quantités importantes de produits phytosanitaires, il est possible de retrouver des quantités non négligeables de pesticides dans l'atmosphère (Vallet, 2004; Oramip, 2003) et dans les eaux de pluie, pouvant atteindre plus de 1 µg/L dans les premiers instants d'épisodes pluvieux (Lacoste et al., 2004; Bucheli et al., 1998). En ce qui concerne la contamination microbiologique, les eaux de pluie récupérées après ruissellement sur toitures peuvent être contaminées par divers micro-organismes (*Aeromonas*, Coliformes, *Cryptosporidium*, *Pseudomonas*, ...) pouvant être pathogènes et donc représentées un risque sanitaire (Simmons et al., 2001; Evans et al., 2006; Crabtree et al., 1996).

De par le spectre d'action de la technique de traitement d'eau utilisée dans cette étude, la photocatalyse, deux paramètres de contamination des eaux de pluie seront retenus: les pesticides et les bactéries. En effet, la photocatalyse hétérogène est un processus électronique se produisant à la surface d'un catalyseur qui, sous un rayonnement solaire ou artificiel engendre des entités oxydantes réagissant avec des composés organiques ou des micro-organismes (figure 1).



Les nombreuses études menées en laboratoire ont ainsi montré que cette technique pouvait être utilisée pour éliminer certaines bactéries comme les coliformes et les entérocoques (Wei et al., 1994; Sunada et al., 1998; Rincon et Pulgarin, 2004) et également pouvant minéraliser totalement les pesticides (Muszkat et al., 1995; Topalov et al., 1999; Zaleska et al., 2000). La photocatalyse solaire a également fait l'objet d'études plus importantes (comme les projets « Solwater » et « Aquacat », et la plateforme solaire d'Almeria) en vue du traitement d'eau de surface (plus ou moins chargées en matières organiques et micro-organismes) destinée à l'alimentation en eau potable. Par contre, à l'exception de Kim et al. (2005), aucune étude de traitement des eaux de pluie par photocatalyse solaire n'a été réalisée à notre connaissance. Or, ces eaux faiblement minéralisées (notamment HCO_3^-), pauvres en matières organiques et en générale peu contaminées en micro-organismes, en font une eau potentiellement intéressante pour ce traitement.

Cette étude a donc pour but d'évaluer les capacités de traitement d'eau de pluie récupérée après ruissellement sur toiture par photocatalyse solaire.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

L'eau de pluie a été récupérée à l'aide d'une toiture, d'une gouttière et d'une cuve en plastique situées à l'extérieur du laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement situé à Poitiers (figure 2).



Figure 2 : Dispositif de récupération des eaux de pluie par une toiture en tôle ondulée plastique (A) et de traitement d'eau par photocatalyse (B)

Avant utilisation, l'eau de pluie est filtrée au travers d'une cartouche de filtration de seuil de coupure 25 μ m. Les caractéristiques des différentes eaux récupérées et filtrées sont résumées dans le tableau 1. Le pH des eaux est neutre voir très légèrement acide, contient très peu de minéraux, tout comme l'ont montré Yaziz et al. (1989) et Orszagh, et très peu de métaux lourds. Ces résultats sont certainement reliés au fait que le dispositif de récupération est relativement récent, inerte chimiquement (pas de modification du pH ou de relargage de métaux par le matériau), et situé dans une zone périurbaine peu polluée. La charge bactérienne est également très faible contenu de l'environnement immédiat de la toiture qui ne semble pas propice à ce genre de contamination (pas d'arbres, pas d'activités industrielles).

	pH	ρ	COD	turb	λ 254nm	flore 22°C	flore 36°C	Coli.	E. Coli	Entéro	spore	NO ₃ -	SO ₄ 2-	Cl-
		μ S/cm	mg/L	NTU	5 cm	CFU/mL		CFU/100mL			mg/L			
<i>moyenne</i>	6,9	22,2	1,2	3,9	0,07	3,1E+04	3,1E+04	174	3	47	3	1,2	3,0	2,7
<i>ecartype</i>	0,4	6,1	0,6	4,7	0,04	1,6E+04	2,6E+04	379	8	106	6	0,6	1,5	0,6
<i>min</i>	6,5	14,9	0,4	0,02	0,02	1,2E+04	9,0E+03	0	0	0	0	0,6	1,8	2,1
<i>max</i>	7,5	32,0	2,3	11,5	0,11	5,0E+04	6,4E+04	1100	20	340	17	1,8	4,6	3,2
<i>n</i>	9	9	9	8	4	4	4	8	6	10	9	3	3	3

	Ca	K	Si	Mg	Na	S	P	Zn	Al	Fe	Ba	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Hg	Cd
	mg/L																	
<i>moyenne</i>	2,88	0,27	0,07	0,29	1,46	0,46	27,30	21,23	31,68	7,24	2,21	2,78	0,77	0,96	0,07	0,22	0,27	0,25
<i>ecartype</i>	1,93	0,18	0,04	0,13	1,07	0,17	12,59	7,79	8,65	10,62	1,85	0,95	1,08	1,09	0,02	0,18	0,37	0,35
<i>min</i>	1,00	0,10	0,04	0,20	0,20	0,30	18,40	11,60	23,70	0,09	0,65	1,40	0,00	0,00	0,05	0,09	0,00	0,00
<i>max</i>	5,00	0,53	0,12	0,47	2,82	0,64	36,20	29,10	41,60	22,60	4,40	3,50	1,53	2,00	0,08	0,35	0,53	0,50
<i>n</i>	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4	4	2	4	2	2	2	2

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques des eaux de pluie récupérées

Bien que les eaux de pluie puissent déjà être contaminées par les pesticides, un dopage artificiel (de l'ordre du μ g/L) a été entrepris avant chaque expérience de photocatalyse. Au vue des résultats sur la contamination de l'air en Poitou-Charentes par les pesticides (Vallet, 2004 ; Vallet, 2003), quatre pesticides (Atrazine, alachlore, métolachlore, lindane) ont été choisis pour cette étude et obtenus chez Ridel de Haën (pureté>99%).

Suivant les expériences à réaliser, de par la faible contamination bactériologique des eaux de pluie récupérées, une contamination par de l'eau de rivière (Clain) a été réalisée (2,5% volume) afin d'accroître la charge bactérienne.

Après dopage, 30L d'eau de pluie à traiter sont injectés dans le pilote. Avant l'exposition solaire, l'eau circule en boucle fermée dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre de concentration. Afin d'éviter l'étape de filtration de l'eau pour séparer l'eau traitée du catalyseur en poudre, la forme choisie pour cette étude a été le dioxyde de titane fixé sur du papier (Ahlstrom). Le réacteur catalytique est orienté plein Sud et incliné à 38°.

Les analyses des 4 pesticides ainsi que celles en bactériologie ont été effectuées par un laboratoire indépendant (lanesco Chimie). Les analyses physico-chimiques (métaux lourds par ICP-MS, anions majeurs HPLC-conductimétrie) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement. L'intensité énergétique UVA solaire a été mesurée à l'aide d'un photoradiomètre (FMC serie Desin Instrument).

L'étude a été réalisée de décembre 2005 à juillet 2006.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats présentés sont ceux obtenus pendant la période estivales 2006.

Comme le montre la figure 3, moins de 6 heures de photocatalyse solaire sont nécessaires pour respecter la norme eau potable vis-à-vis des pesticides contenus dans une eau de pluie contaminée artificiellement. Ainsi, les concentrations en pesticides (atrazine, alachlore, métolachlore) décroît de plus de 1,4µg/L (pour l'atrazine et le métolachlore) et 1,15µg/L (pour l'alachlore) à moins de 0,1µg/L et de 0,42µg/L à moins de 0,1µg/L pour le lindane.

En parallèle, 2 log d'abattement d'entérocoque sont constatés contre un peu plus de 1 log pour les coliformes totaux (figure 4).

Les spores de bactéries sulfito-réductrices, étant peu présentes dans le milieu (1/100mL), sont éliminées en moins de 2 heures.

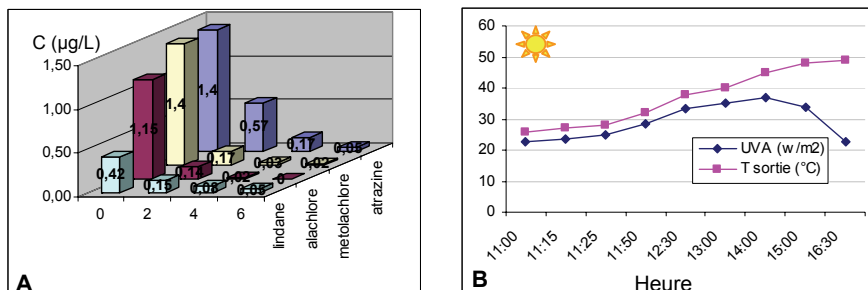


Figure 3 : Cinétique de dégradation (méthode batch) des pesticides dans le réacteur en présence de TiO2 papier (A) et conditions d'ensoleillement et de température en sortie du réacteur (B)

Pendant cette expérience, la température en sortie de réacteur peut monter jusqu'à 49°C et les UVA atteindre 37 w/m². Ces performances peuvent être la résultante de :

- l'action oxydante des entités engendrées par la photocatalyse
- la photolyse induite directe par les UVA solaires,
- la température de l'eau.

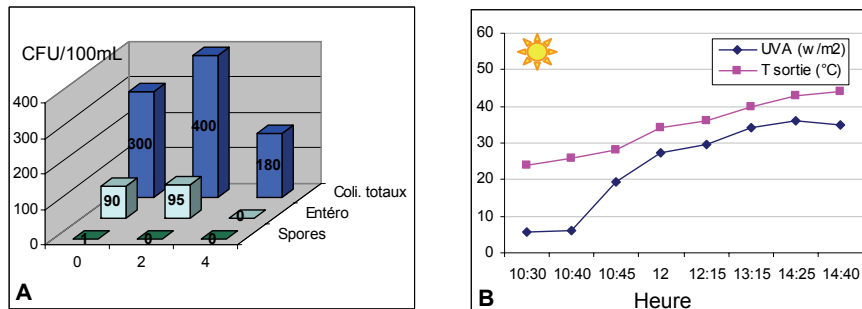


Figure 4 : Cinétique d'élimination (méthode batch) des bactéries dans le réacteur en présence de TiO₂ papier (A) et conditions d'ensoleillement et de température en sortie du réacteur (B)

En effet, comme l'ont montré Martin-Dominguez et al. (2006) et Joyce et al. (1996), la photolyse solaire d'eau contaminée en bactéries (contenue dans une bouteille en PET transparent aux UVA) peut abattre plusieurs log de micro-organismes. L'action des UVA semblant être plus importante que la température (pour T<50°C).

L'activité photocatalytique s'ajoute à ces deux effets par l'action d'espèces oxydantes comme OH[•], H₂O₂ et O₂^{•-} engendrés par l'excitation photonique du TiO₂ en milieu aqueux (Kikuchi et al., 1997 ; Wei et al., 1994).

Un témoin effectué sans le papier photocatalytique TiO₂ (figure 5) révèle que la concentration en pesticide peut décroître de manière significative (de 29 à 78% suivant la molécule considérée). Cet abattement peut être induit par la photolyse solaire et/ou adsorption sur le papier support. En effet, Hermann et al. (2002) ont remarqué qu'il fallait atteindre 1h avant d'atteindre l'équilibre d'adsorption sur le papier pour des molécules organiques. Dans nos expériences, bien que l'eau du système ait circulé 45 minutes à l'obscurité, ce phénomène d'adsorption a pu se prolonger pendant l'expérience. En ce qui concerne le blanc « bactériologique », l'expérience n'a pas été concluante de par une trop faible concentration initiale en coliformes totaux et entérocoques dans l'eau dopée (< 10/100mL).

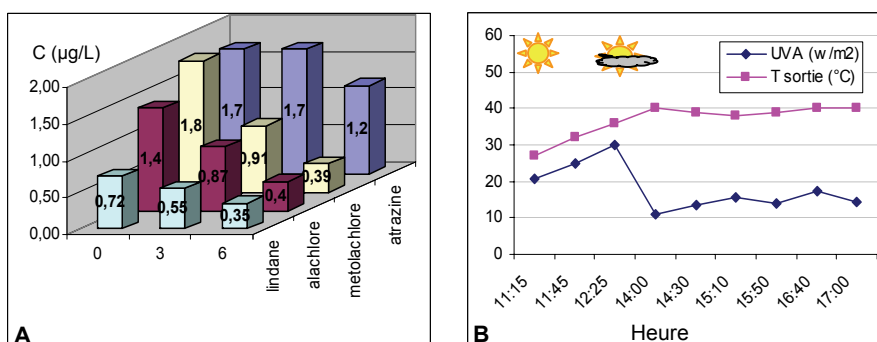


Figure 5 : Cinétique de dégradation des pesticides dans le réacteur sans le TiO₂ papier (A) et conditions d'ensoleillement et de température en sortie du réacteur (B)

D'autres expériences ont été réalisées en alimentant le réacteur en mode continu et non plus en mode batch comme précédemment. En mode batch, 30L d'eau circulent en boucle fermée dans l'ensemble du pilote à un débit de 400L/h. L'eau passe ainsi plusieurs fois dans le réacteur photocatalytique mais avec une vitesse relativement importante comparée à la méthode continue où l'eau ne passe qu'une seule fois dans le réacteur mais à un débit faible de quelques L/h.

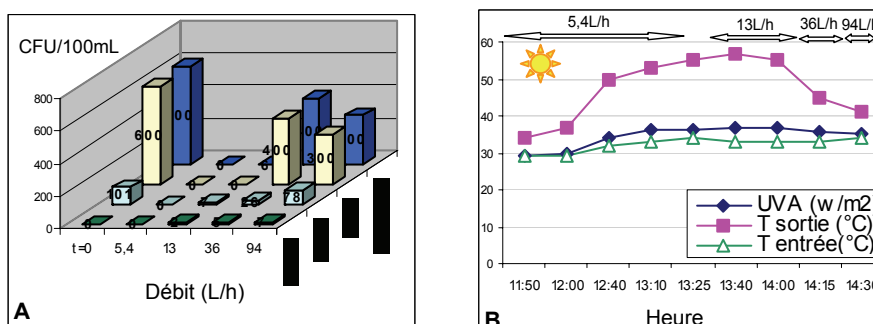


Figure 6 : Influence du débit (méthode continue) sur l'élimination des bactéries dans le réacteur en présence de TiO₂ papier (A) et conditions d'ensoleillement et de température en sortie du réacteur (B)

En mode continue, les différentes expériences (figure 6) ont montré qu'il était possible d'abattre 2 log de coliformes ou d'entérocoques à un débit d'environ 10L/h. Pour des débits supérieurs, l'abattement est d'autant plus faible que le débit est élevé. En ce qui concerne les polluants organiques, un débit de 10L/h est trop important pour atteindre la norme eau potable pour éliminer les pesticides ajoutés dans l'eau à traiter : un abattement assez faible de 21 à 63% est constaté dans les expériences (figure 7).

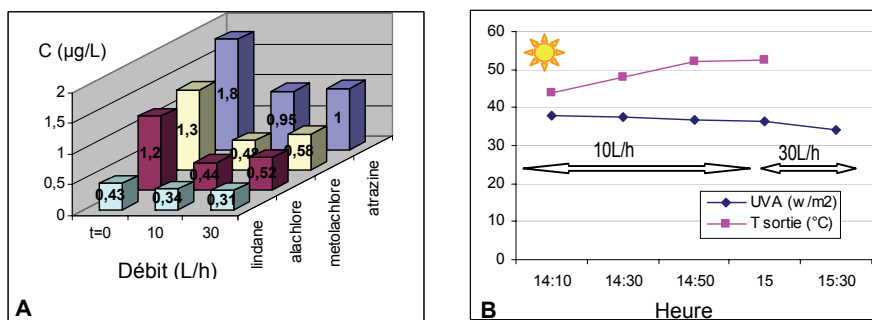


Figure 7 : Influence du débit (méthode continue) sur la dégradation des pesticides dans le réacteur en présence de TiO₂ papier (A) et conditions d'ensoleillement et de température en sortie du réacteur (B)

Lors des différentes expériences, le pH des eaux traitées décroît de 0,3 à 0,5 unités pH et la concentration en oxygène dissous d'environ 8 à 5mg O₂/L. Cette diminution de cette teneur est en liée pour partie à l'augmentation de la température dans le milieu.

4 CONCLUSIONS

Au vu des différents résultats obtenus, il semblerait que les performances des deux modes de traitement (continue et batch) donne des résultats similaires en photocatalyse solaire d'eaux de pluie contaminées. Avec un débit d'environ 10L/h, un abattement total de 2 log en coliformes et entérocoques est constaté alors que 20 à 60% des pesticides sont éliminés (l'alachlore et le métochlore étant plus facilement éliminable que l'atrazine et le lindane). Ces performances sont la résultante de plusieurs phénomènes (espèces oxydante générées par la photocatalyse, photolyse, effet de la température et adsorption). Bien que le débit actuel soit assez faible, cette technique de photocatalyse solaire peut être envisagée pour l'amélioration de la qualité des eaux de pluie récupérée après ruissellement sur toiture et utilisée pour des usages sanitaires dans les pays où cette ressource peut être d'une grande importance.

L'amélioration de cette technologie de photocatalyse fait actuellement l'objet de programmes de recherche au Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur soutien financier: la région Poitou-Charentes, l'Incubateur Régional Poitou-Charentes, l'ANVAR, le CNRS ainsi que l'Université de Poitiers.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Baez A.P., Belmont R.D. and Padilla H.G. (1997). Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. *Atmospheric Environment*, 31(6), 915-925.
- Bucheli T. D., Müller S.R., Heberle S. and Schwarzenbac R.P. (1998). Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof, runoff and artificial stormwater infiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3457-3464.
- Chebo G. (1992). Solides des rejets pluviaux urbains. Caractérisation et traitabilité. *Thèse de doctorat Ponts et Chaussée*.
- Crabtree K.D., Ruskin R.H., Shaw S.B. and Rose J.B. (1996). The detection of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cyst in cistern water in the U.S. virgin islands. *Wat. Res.*, vol 30(1), 208-216.
- Durand C. (2003). Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. *Thèse de doctorat, université Poitiers*.
- Evans C.A., Coombes P.J. and Dunstan R.H. (2006). Wind, rain and bacteria: the effect of weather on the microbial composition of roof-harvested rainwater. *Wat. Res.*, 40, 37-44.
- Garnaud S., Mouchel J-M, Chebo G. et Thevenot D-R. (2001). Caractérisation des retombés atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *TSM*, 5, 30-40.
- Garnaud S., Mouchel J-M, Chebo G. and Thévenot D.R. (1999). Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The science of the total environment*, 235, 235-245.
- Kim R.H., Lee S., Lee J-H, Kim Y-M and Suh J-Y (2005). Developing technologies for rainwater utilization in urbanized area. *Environmental Technology*, 26, 401-410.
- Ledin, A., Auffarth, K., Boe-Hansen, Eriksson E., Albrechtsen H.-J., Baun A. and Mikkelsen P.S. (2002). Identification of potentially problematic parameters in rainwater collected from roofs and urban areas. *Report to Danish EPA*.
- Joyce T.M., McGuigan K.G., Elmore-Meegan M. and Conroy R.M. (1996). Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Applied and Environmental Microbiology*, 399-402.
- Herrmann J-M, Guillard C., Disdier J., Lehaut C., Malato S. and Blanco J. (2002). New industrial titania photocatalyst for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Applied*

- catalysis B : environmental*, 35, 281-294.
- Kikuchi Y., Sunada K., Iyoda T., Hashimoto K. and Fujishima A. (1997). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 106, 51-56.
- Lacoste P., Picque E. et Delattre J.M. (2004). Etude de la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires dans la région Nord-Pas-de-Calais. *European Journal of water quality*, 35(2), 129-152.
- Martin-Dominguez A., Alarcon-Herrera M., Martin-Dominguez I.R. and Gonzalez-Herrera A. (2005). Efficiency in the disinfection of water for human consumption in rural communities using solar radiation. *Solar Energy*, 78, 31-40.
- Müller S.R., Zweifel H-R, Kinnison D.J., Jacobsen J.A., Meier M.A., Ulrich M.M. and Schwarzenbach R.P. (1996). Occurrence, sources, and fate of trichloroacetic acid in swiss waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9), 1470-1478.
- Muszkat L., Bir L., Feigelson L. (1995). Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *Journal of photochemistry and photobiology A : chemistry*, 87, 85-88.
- Oramip études (2003). Recherche de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie en Midi-Pyrénées (mars 2002- mars 2003).
- Országh J. Eautarcie : la gestion durable de l'eau dans l'habitation. CD-Rom.
- Rincon A-G and Pulgarin C. (2004). Bactericidal action of illuminated TiO₂ on Pure Escherichia Coli and natural bacterial consortia : post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B : Environmental*. 49, 99-112.
- Simmons G., Hope V., Lewis G., Whitmore J. and Wanzhen (2001). Contamination of potable roof-collected rainwater in auckland, New Zeland. *Wat. Res.*, 35(6), 1518-1524.
- Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K. and Fujishima A. (1998). Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts. *Environmental Science and Technologie*, 32(5), 726-729.
- Topalov A., Molnar-Gabor D. and Csanadi J. (1999). Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂. *Wat. Res.*, 33(6), 1371-1376.
- Vallet F. (2004). Mesure des pesticides en poitou-charentes. ATMO.
- Wei C., Lin W.-Y., Zainal Z., Williams N.E., Zhu K., Kruzic A.P., Smith R.L. and Rajeshwar K. (1994). Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media : toward a solar-assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 934-938.
- Yaziz M.I., Gunting H., Sapari N. and Ghazali A.W. (1989). Variations in rainwater quality from roof catchments. *Wat. Res.*, 23(6), 761-765.
- Zaleska A., Hupka J., Wiergowski M. and Biziuk M. (2000). Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *Journal of photochemistry and photobiology A : chemistry*, 135, 213-220.