



HAL
open science

Décomposition de l'ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif

Hakim Dehouli, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Vincent Caqueret, Catherine Porte

► To cite this version:

Hakim Dehouli, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Vincent Caqueret, Catherine Porte. Décomposition de l'ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif. 14e Colloque national de la recherche dans les IUT (CNRIUT), Université Claude Bernard Lyon 1, May 2008, Lyon, France. <hal-05451262>

HAL Id: hal-05451262

<https://hal.science/hal-05451262v1>

Submitted on 9 Jan 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Décomposition de l’ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif

Hakim Dehouli, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Vincent Caqueret, Catherine Porte

Laboratoire de Génie des Procédés pour l’Environnement, l’Énergie et la Santé (EA21)

IUT Orléans

6 Rue d’Issoudun – Université d’Orléans

BP 16729 45067 Orléans Cedex 2

hakim.dehouli@cnam.fr ; olivier.chedeville@univ-orleans.fr ; benoit.cagnon@univ-orleans.fr ; vincent.caqueret@cnam.fr ; cporte@cnam.fr

Section de rattachement : 62

Secteur : Secondaire

RÉSUMÉ. La mise en place d’un procédé de traitement d’effluents aqueux basé sur le couplage ozone / charbon actif nécessite l’étude de l’interaction entre cet oxydant et ce matériau adsorbant. Un suivi de la cinétique de décomposition de l’ozone dissous en présence de charbon actif a ainsi été réalisé. Dans un premier temps, plusieurs modèles cinétiques ont été testés et le modèle du premier ordre par rapport à l’ozone a été retenu. En outre, cette étude a montré que la présence de charbon actif accélère significativement la décomposition de l’ozone, quelles que soient les valeurs de pH et de température utilisées. Dans un second temps, l’ajout d’un inhibiteur de radicaux libres, le tert-butyl alcool, a permis de mettre en évidence la contribution de mécanismes radicalaires à la décomposition de l’ozone, cette contribution augmentant avec le pH (37 % à pH 5 et 83 % à pH 9).

MOTS-CLÉS : Ozone, charbon actif, cinétique

1. Introduction

Afin de répondre aux normes de rejets d’effluents aqueux de plus en plus strictes, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques de traitement ou d’optimiser les méthodes existantes.

L'ozonation est une méthode de traitement utilisée depuis plus d'un siècle dans le traitement de l'eau. L'oxydation des composés polluants par l'ozone peut se faire selon les mécanismes direct ou indirect. La voie directe consiste en une attaque de l'ozone moléculaire sur les sites nucléophiles et les liaisons insaturées. Cette action est sélective et généralement incomplète. La voie indirecte consiste à générer des radicaux hydroxyles HO• dont le fort pouvoir oxydant permet la dégradation d'un très grand nombre de polluants. Cette dernière action n'est donc pas sélective et conduit souvent à la minéralisation du polluant. Les procédés utilisant les radicaux hydroxyles sont appelés procédés d'oxydation avancée (Masschelein, 1991).

Le couplage ozonation / charbon actif (CA) est un procédé d'oxydation avancée, les radicaux hydroxyles étant générés par l'interaction entre l'ozone et le charbon actif. Cette technique permet de combiner les actions de l'ozonation simple, de l'adsorption sur charbon actif et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles (Beltran et al., 2006). Les premières études menées sur ce type de procédé montrent son fort potentiel, notamment concernant les composés réfractaires à l'ozonation.

L'utilisation du couplage ozone / charbon actif pour des opérations de dépollution nécessite la compréhension de la nature des interactions existant entre l'ozone et le charbon actif, et de déterminer les conditions opératoires favorisant cette interaction. Une étude de la cinétique de décomposition de l'ozone dissous en présence de charbon actif a ainsi été réalisée. Dans un premier temps, l'influence de la température (entre 10 et 30 °C) puis celle du *pH* (entre 3 et 9) sur la cinétique de décomposition a été évaluée. Dans un second temps, des expériences ont été réalisées en présence d'un inhibiteur de radicaux libres, le tert-butyl alcool (tBuOH).

2. Matériel et méthode

2.1. Cinétique de décomposition de l'ozone

La décomposition de l'ozone dans l'eau est une suite complexe de réactions radicalaires en chaîne. Plusieurs mécanismes ont été proposés, les deux principaux étant ceux de Hoigné, Stahelin et Bühler (modèle HSB) (Westerhoff et al. 1997, Hoigne 1983) et Tomiyasu, Fukotomi et Gordon (Gordon et al 1995). Dans les deux cas, il s'agit d'une succession de réactions radicalaires initiées notamment par l'interaction entre l'ozone et les ions hydroxydes. Dans l'eau, la cinétique de décomposition de l'ozone peut être modélisée de la façon suivante (Coca et al. 2007) :

$$d[O_3]/dt = k_p \cdot [O_3]^m \quad [1]$$

Avec $[O_3]$: concentration de l'ozone dissous (mol L^{-1}), k_D : constante cinétique de décomposition ($\text{mol}^{1-m} \text{L}^{m-1} \text{s}^{-1}$) et m : ordre de la réaction par rapport à l'ozone

L'ordre de la réaction par rapport à l'ozone est encore sujet à controverses. Plusieurs valeurs de m sont proposées dans la littérature, les ordres les plus fréquemment rencontrés étant l'ordre 1 (Zaror 1997, Coca et al. 2007, Bin 2004), l'ordre 1,5 (Kilpatrick et al., 1956) et l'ordre 2 (Westerhoff et al., 1997).

2.2. *Pilote d'ozonation*

Les expériences sont réalisées dans un réacteur agité fermé de 1,5 L surmonté d'un moteur d'agitation entraînant une hélice à trois pâles inclinées permettant une bonne répartition du charbon actif dans la solution. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Eutech escoscan pH 5) muni d'une électrode de verre (Radiometer analytical) plongée dans le milieu réactionnel. La régulation de la température du réacteur est assurée par l'introduction du réacteur dans un bain thermostaté. La température est ainsi fixée entre 10°C et 30°C avec une précision de $\pm 0,2^\circ\text{C}$. L'ozone, produit à partir d'oxygène pur dans un ozoneur type LABO LOX, est mis à buller dans la solution à l'aide d'un diffuseur poreux. Un spectrophotomètre (Messtechnik BMT 961), réglé à la longueur d'onde d'adsorption de l'ozone ($\lambda = 254 \text{ nm}$), permet la mesure de la concentration de l'ozone en phase gazeuse en entrée ou en sortie du réacteur.

2.3. *Protocole opératoire*

Un volume de 1,3 L d'eau déminéralisée est introduit dans le réacteur et porté à la température de consigne. Le pH est ensuite fixé à la valeur souhaitée par introduction de soude ou d'acide sulfurique. L'ozone est mis à buller jusqu'à saturation de la solution, la concentration en ozone dissous étant déterminée par la méthode au carmin indigo (Bader et al., 1981). L'alimentation en gaz est alors coupée. Le suivi cinétique de décomposition de l'ozone est réalisé par la prise d'échantillons toutes les minutes. La concentration en ozone dissous dans chaque échantillon est déterminée immédiatement après leur prélèvement. Lors de l'utilisation de CA et/ou de tBuOH, leur introduction dans le réacteur est réalisée lors de la coupure de l'alimentation en gaz. Le CA utilisé est le PICA 150 élaboré par la société PICA (Vierzon, France). Le pH_{PZC} de ce CA a été déterminé selon la méthode décrite par Nouri et al. (2002).

3. Résultats et discussion

3.1. Décomposition de l’ozone en présence de CA

3.1.1. Influence de la température

Afin de déterminer l’influence de la température sur l’interaction O₃/CA, cinq expériences ont été réalisées à pH 7 pour des températures comprises entre 10 et 30°C. Une première série (Blancs) a été réalisée sans charbon actif (B), et une seconde série avec l’ajout d’un gramme de charbon actif (CA). Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Différents ordres de réaction par rapport à l’ozone ont été testés. Les valeurs de k_D indiquées ont été obtenues en utilisant l’équation [1].

Tableau 1. Décomposition de l’ozone – Influence de la température

T °C	Ordre 1				Ordre 1,5				Ordre 2			
	$k_{D(B)}$ min^{-1}	r^2	$k_{D(CA)}$ min^{-1}	r^2	$k_{D(B)}$ $M^{0.5} min^{-1}$	r^2	$k_{D(CA)}$ $M^{0.5} min^{-1}$	r^2	$k_{D(B)}$ $M^1 min^{-1}$	r^2	$k_{D(CA)}$ $M^1 min^{-1}$	r^2
10	0,030	0,99	0,075	0,99	0,017	0,98	0,051	0,98	0,009	0,98	0,029	0,99
15	0,036	0,99	0,082	0,98	0,023	0,99	0,051	0,99	0,014	0,99	0,034	0,95
20	0,053	0,98	0,103	0,99	0,034	0,95	0,080	0,98	0,029	0,96	0,065	0,93
25	0,069	0,99	0,138	0,99	0,069	0,95	0,137	0,98	0,047	0,96	0,107	0,94
30	0,097	0,99	0,180	0,99	0,122	0,96	0,195	0,97	0,114	0,99	0,256	0,90

La comparaison des coefficients de corrélation obtenus pour chaque régression linéaire montre que loi de vitesse d’ordre 1 par rapport à l’ozone est la mieux adaptée (les modélisations réalisées à partir des lois d’ordre 1,5 et 2 n’étant toutefois pas très éloignées de la réalité). Seul ce modèle sera utilisé dans la suite de l’étude.

Pour chaque série d’expériences, il apparaît que k_D augmente avec la température : $k_{D(B)}$ croît de 0,030 min^{-1} à 0,097 min^{-1} et $k_{D(CA)}$ de 0,075 à 0,180 min^{-1} lorsque la température évolue de 10 à 30 °C. L’application de la loi d’Arrhenius permet de déterminer une énergie d’activation apparente pour chacun des deux cas : $Ea_{(B)} = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$, $Ea_{(CA)} = 31 \text{ kJ mol}^{-1}$. La diminution de l’énergie d’activation serait due aux

interactions entre l’ozone et le charbon actif et pourrait expliquer l’accélération de la cinétique de décomposition.

Pour chaque expérience, la comparaison de $k_{D(B)}$ et $k_{D(CA)}$ montre que la présence de charbon actif augmente significativement la cinétique de décomposition de l’ozone dans l’eau (l’incertitude expérimentale ayant été estimée à $\pm 0,002 \text{ min}^{-1}$). Ceci confirme l’existence d’une interaction entre l’oxydant et le matériau adsorbant. La décomposition de l’ozone est ainsi environ 2 fois plus rapide en présence de CA. Cette accélération peut être expliquée par deux phénomènes : la décomposition de l’ozone à la surface du charbon actif par réaction entre l’ozone et les groupements oxygénés de surface (Valdès et al. 2006), et la participation de l’ozone à des mécanismes radicalaires initiés par l’interaction précédente engendrant la formation de radicaux hydroxyles (Sanchez polo 2005).

3.1.2. Influence du pH

Une série d’expériences, présentée dans le tableau 2, a été réalisée pour des pH compris entre 3 et 9, à une température de 25°C.

Tableau 2. Décomposition de l’ozone – Influence du pH

<i>pH</i>	3	5	7	9
$k_{D(B)} (\text{min}^{-1})$	$< 10^{-3}$	0,009	0,069	0,086
$k_{D(CA)} (\text{min}^{-1})$	0,084	0,110	0,138	0,131

Les résultats montrent que la cinétique de décomposition de l’ozone augmente avec le pH, ce qui confirme le rôle des ions hydroxydes dans le processus de décomposition de l’ozone. Dans l’ensemble du domaine de pH étudié, la présence de charbon actif accélère la décomposition de l’ozone. Toutefois, il apparaît que l’écart entre $k_{D(B)}$ et $k_{D(CA)}$ diminue avec le pH, ce qui signifie que l’interaction entre l’ozone et le charbon actif n’est pas favorisée dans des conditions basiques.

3.2. Evaluation de l’importance des mécanismes réactionnels

Le tert-butyl alcool, *tBuOH*, est un inhibiteur de radicaux libres. Il réagit (selon une cinétique globale d’ordre 2) très rapidement avec les radicaux hydroxyles ($k_{OH\bullet, tBuOH} = 5.10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et très lentement avec l’ozone ($k_{O_3, tBuOH} = 3.10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Hoigné 1997, Hoigné 1983). L’inhibition des réactions de type radicalaire est

assurée par l'introduction de tBuOH en large excès ($[tBuOH] = 500 [O_3]$). Les expériences précédentes (paragraphe 3.1.2) ont été réalisées en introduisant le tBuOH au moment de la coupure de l'alimentation en gaz.

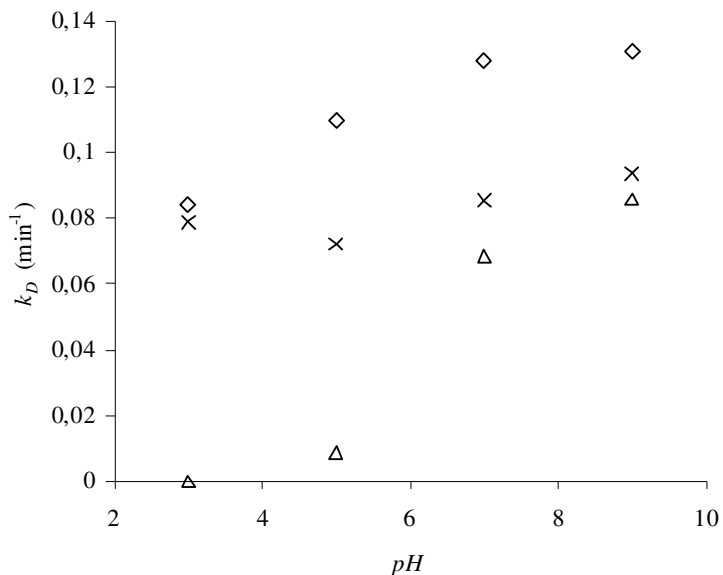


Figure 1. Décomposition de l'ozone en présence de CA et de tBuOH

Δ : B ; ◇ : CA ; × : CA + tBuOH

Les résultats, présentés sur la figure 1, montrent que l'ajout de tBuOH dans le réacteur a conduit à la diminution de la constante cinétique de décomposition de l'ozone, démontrant la contribution de mécanismes radicalaires dans la décomposition de l'ozone. Afin de quantifier l'importance de ce type d'interaction, un modèle simplifié peut être utilisé pour représenter la constante de décomposition de l'ozone (Valdes et al., 2006) :

$$k_{Dglobale} = k_{Dmoléculaire} + k_{Dradicalaire} \quad [2]$$

La contribution des mécanismes radicalaires dans l'interaction entre l'ozone et le charbon actif, notée $\delta^{HO\bullet}$, est alors déterminée par l'équation [3]. La valeur de $\delta^{HO\bullet}$ obtenue pour les différentes expériences est présentée dans le tableau 3.

$$\delta^{HO\bullet} = [(k_{D(CA)} - k_{D(B)}) - (k_{D(CA+tBuOH)} - k_{D(B)})] / (k_{D(CA)} - k_{D(B)}) \quad [3]$$

Tableau 3. Influence du mécanisme radicalaire dans l'action du charbon actif

<i>pH</i>	3	5	7	9
$\delta^{HO\bullet}$ (%)	6	37	75	83

Les résultats présentés sur le tableau 3 montrent que plus le milieu réactionnel est basique, plus la contribution des mécanismes radicalaires à la décomposition de l'ozone est importante. Cette contribution devient majoritaire pour un *pH* compris entre 5 et 7. Plusieurs études indiquent que lorsque $pH > pH_{pzc}$, certains groupements de surface déprotonés peuvent jouer le rôle d'initiateur de réaction radicalaire (Valdes et al., 2006). Ici, le charbon actif utilisé étant relativement acide ($pH_{pzc} = 3,1$), la contribution des mécanismes radicalaires est significative même à *pH* acide.

4. Conclusion

Le suivi de la cinétique de décomposition de l'ozone dans l'eau en présence de charbon actif a permis de mettre en évidence l'interaction existant entre ces deux espèces. Il est apparu qu'un modèle du premier ordre par rapport à l'ozone dissous permettait de décrire correctement cette cinétique. L'étude de l'influence de la température puis celle du *pH* a montré que, dans les domaines d'étude choisis, la présence du charbon actif PICA 150 augmente significativement la vitesse de dégradation de l'ozone, même si cette interaction semble moins forte dans des conditions basiques.

Les expériences réalisées en présence de tBuOH ont montré que plus le *pH* est élevé, plus l'interaction entre les deux espèces est de nature radicalaire. Avec le CA utilisé, dont le pH_{pzc} est relativement faible, la contribution des mécanismes radicalaires est significative même à *pH* acide ($\delta^{HO\bullet} = 37\%$ à *pH* 5). Ceci indique que le procédé de traitement basé sur le couplage entre l'ozone et le charbon actif sera susceptible de générer des radicaux hydroxyles même pour des *pH* acides.

Bibliographie

Alvarez P.M., García-Araya J.F., Beltrán F.J., Masa F.J., Medina F., « Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 283, n° 2, 2005, p. 503-512.

Beltran F. J., Garcia-Araya J.F., Giraldez I., « Gallic acid water ozonation using activated carbon », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 63, n° 3-4, 31, 2006, p. 249-259.

Bin, « Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data », *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 28, n° 5, 2004, p. 395-405.

Coca M., Pena M., Gonzalez G., « Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater », *Journal of hazardous materials*, vol. 14, 2007, p. 364-370.

Gordon, « The chemistry and reactions of ozone in our environment », *Progress in Nuclear Energy*, volume. 29, 1995, p. 89-96.

Bader H., J. Hoigné, Determination of ozone in water by the indigo method , *Water Research*, vol. 15, n° 4, 1981, p.449

Hoigne, « Rate constants of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds. I. Non dissociating organic compounds », *Water Research* . vol. 17, 1983, p.173–183.

Kaptijn, « The ecoclear process. Results from full-scale installations », *Ozone Science & Engineering*, vol. 19, 1997, p. 297–305.

Kilpatrick M.L., Herrick Ch. C., Kilpatrick M., *JACS.*, 1956, p. 78-78,.

Masschelein W. J., *Ozone et ozonation des eaux*, Paris, édition Tec & doc, 1991

Nouri S., Haghseresht F., adsorption of dissociating aromatic compounds by activated carbon: effects of ionisation on the adsorption, *Adsorption Science and Technology*, vol.20, n° 4, 2002, p.417-432

Sanchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J., «Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters», *Water Research*, Vol. 39, n° 14, 2005, p. 3189-3198

Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., « Kinetic and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution », *Inorganic chemistry*, vol. 24, n° 19, 1985, p. 2962-2966.

Valdes H., Zaror C.A., « Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach», *Chemosphere*, vol. 65, n° 7, 2006, p. 1131-1136.

Westerhoff P., Song R., Amy G., Minear R., « Applications of ozone decomposition models », *Ozone science & engineering*, vol. 19, n° 1, 1997, p. 55-73.

Zaror, « Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment », *Journal of Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 70, 1997, p. 21-28