

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Universitaire
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène
Faculté des Sciences de l'Ingénieur

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Laboratoire de Phénomènes de transfert

MÉMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Option : Procédés Chimiques et Environnement

THÈME

CONCEPTION ET RÉALISATION D'UN
RÉACTEUR ANNULAIRE PHOTOCHEMIQUE :
APPLICATION A LA DÉGRADATION DU
PHÉNOL EN MILIEU AQUEUX ET DILUÉ

Présenté par : M^{elle} KACI Fadila
Ingénieur en Génie Chimique

Dirigé par : Mme BENTAHAR Fatiha
Professeur à l'USTHB

Soutenu publiquement le 26 janvier 2002 devant le jury composé de :

M. S. BELAADI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme F. BENTAHAR	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme A. BENSMAILI	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme R. DERRICHE	Maître de Conférences à l'ENP	Examinatrice
M. K. DAOUD	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de phénomènes de transfert du Département de Génie des Procédés, sous la direction de Madame le Professeur Fatiha BENTAHAR. Je tiens à la remercier d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de recherche et surtout pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long du déroulement de mon travail, pour ces précieux conseils et son attention constante qui m'ont permis de venir à bout du présent travail. Je la remercie d'avoir consacré un temps important à la lecture et à la correction de ce mémoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur S. BELAADI de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury.

Je remercie également le Professeur A. BENSMALI, le Docteur R. DERRICHE et le Docteur K. DAOUD d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier M^{elle} J. ARRAR, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'aide bibliographique qu'elle m'a apportée.

Ma gratitude s'adresse aussi à M^{elle} Safia. MAZOUZ pour m'avoir permis d'effectuer mes analyses chimiques au sein du laboratoire de matière H de l'institut de chimie, à Mme Naima BRAHIMI pour avoir mis tout son matériel à ma disposition et à M AMRANI de l'institut de biologie.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent aussi à tous les ingénieurs de l'ENEL, à Noureddine et Mohamed de la SAJEC et à Ali et Lounis de l'USTHB pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée, sans oublier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Finalement, j'exprime ma grande sympathie à tous les membres du Laboratoire de phénomènes de transfert pour leur amitié et leur soutien.

I.6. CHOIX DE LA SOURCE LUMINEUSE	29
I.6.1. Distribution spectrale.....	30
I.6.2. Puissance de la source lumineuse.....	30
I.6.3. Énergie solaire	30
I.7. CONCLUSION.....	31
CHAPITRE II : INSTALLATION EXPÉRIMENTALE, ANALYSE ET PROCÉDURE.....	32
II.1. INSTALLATION EXPÉRIMENTALE	32
II.1.1. Réservoir.....	32
II.1.2. Réacteur photochimique	32
II.1.3. Source d'irradiation	33
II.2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS.....	33
II.3. MÉTHODES ANALYTIQUES	34
II.4. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	34
CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DU PHÉNOL.....	39
III.1. Photolyse simple du phénol.....	39
III.2. Dégradation chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène	40
III.3. Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$	41
III.4. Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V./O_2$	43
III.5. Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V./S_2O_8^{2-}$	45
III.6. Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/UV/MnO_4^-$	46
CHAPITRE IV : ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL.....	48
IV.1. Détermination de la constante de vitesse de photolyse de H_2O_2	48
IV.2. Détermination de la constante de vitesse globale de dégradation du phénol.....	50
IV.2.1. Temps courts	51
IV.2.2. Temps longs	53
CHAPITRE V : ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR LA RÉACTION DE PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL	59
V.1. Puissance de la lampe	59
V.2. Dose initiale en polluant	61
V.3. pH de la solution.....	64
V.4. Débit de recirculation	67
CONCLUSION GÉNÉRALE	71

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

- A.1. Étalonnage des débitmètres
- A.2. Circuit électrique et courbes spectrales
- A.3. Longueur d'onde maximale et étalonnage du spectrophotomètre
- A.4. Comparaison entre les vitesses de réaction et les vitesses de recirculation
- A.5. Reproductibilité des résultats expérimentaux
- A.6. Détermination du flux photonique incident de la lampe U.V.
- A.7. Précisions des mesures
- A.8. Résultats expérimentaux

RESUME

Cette étude a pour but de dégrader le phénol par différents procédés photochimiques dont la photolyse simple et l'oxydation par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$. Il s'agit également d'étudier la cinétique de photoélimination du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ et de comprendre l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur les performances de cette réaction.

Les expériences ont été effectuées à l'échelle du laboratoire, dans un réacteur annulaire à recirculation équipé d'une lampe U.V..

Les résultats obtenus ont montré que la photolyse directe est inefficace pour l'élimination du phénol, alors que l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène permet une faible réduction de la concentration. La combinaison des rayons ultraviolets avec le peroxyde d'hydrogène a conduit à l'élimination totale du phénol. Cette réaction passe par deux périodes principales qui semblent correspondre durant les temps courts à l'attaque chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène et durant les temps longs à l'attaque du phénol par les radicaux hydroxyles formés par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Les performances de ce procédé sont améliorées par l'addition de l'oxygène, toutefois, la réaction est inhibée par la présence de doses croissantes de persulfates. Par ailleurs, les ions permanganates n'ont pratiquement aucun effet sur la réaction de dégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$.

Pour la première phase où la dégradation a lieu par action chimique du peroxyde d'hydrogène, la réaction est d'ordre 1 par rapport au phénol et au peroxyde d'hydrogène. La constante cinétique globale d'ordre 2 est estimée à $k = (1,90 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour la deuxième phase où le phénol se dégrade par l'attaque des radicaux OH^\bullet , la vitesse de réaction des radicaux OH^\bullet sur le phénol présent dans le milieu réactionnel obéit à une loi cinétique d'ordre global égal à 2, ordre 1 par rapport à la concentration en radicaux hydroxyles et en phénol. A partir du modèle de Milano, la constante cinétique globale d'ordre 2 est estimée à $k = (1,9 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

L'étude paramétrique a montré que la puissance de la lampe n'a pratiquement aucun effet sur la réaction de photodégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ et qu'il est préférable d'opérer dans un milieu acide. Par ailleurs, l'efficacité photochimique du procédé diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol et du débit de recirculation.

Mots clés : U.V., photochimie, phénol, système U.V./ H_2O_2 , réacteur photochimique, cinétique

ABSTRACT

The destruction of phenol in water can be achieved by the combination of oxidants and U.V. radiation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$).

The reaction by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ process passes by two principal periods which seem to correspond during short times to the chemical attack of phenol by hydrogen peroxide and during long times to the attack of phenol by the radicals hydroxyls formed by photolysis of hydrogen peroxide. The performances of this process are improved by the addition of oxygen, however, the reaction is inhibited by the presence of increasing persulphate amounts. In addition, the ions permanganates do not have practically any effect on the reaction of degradation of phenol.

For the first period where degradation takes place by chemical action of hydrogen peroxide, the reaction is first order compared to phenol and hydrogen peroxide. The total kinetic constant of second order is estimated at $k = (1,90 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

For the second period where the phenol is degraded by the attack of radicals OH^\bullet the reaction obeys to a kinetic law of second order. From the model of Milano, the total kinetic constant of second order of reaction of radicals OH^\bullet on phenol is estimated at $\mathbf{k = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$

The parametric study has shown that the power of the lamp does not have any effect on the reaction of photodegradation of phenol by the process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ and that it is preferable to operate in an acid medium. In addition, the photochemical performance of the process decreases with the increase in the initial phenol concentration and the flow of recirculation.

Key words : U.V., photochemistry, phenol, photochemical reactor, kinetic, U.V./ H_2O_2 process.

NOMENCLATURE

abs.	Absorbance	---
c	Vitesse de la lumière	m.s ⁻¹
C _o	Concentration initiale en phénol	mmol .l ⁻¹
C(H ₂ O ₂) _o	Concentration initiale en H ₂ O ₂	mmol .l ⁻¹
C (K ₂ S ₂ O ₈)	Concentration en persulfate	mmol .l ⁻¹
C (KMnO ₄)	Concentration en permanganate	mmol .l ⁻¹
COD	Carbone organique dissout	---
COT	Carbone organique total	---
D	Densité optique	---
d	Diamètre intérieur du réacteur	cm
E	Energie d'excitation	J.mol ⁻¹
e ⁻	Électron	---
h	Constante de Planck	J.s
h ⁺	Trou	---
I _{abs}	Flux photonique ou intensité lumineuse absorbée	einstein.s ⁻¹
I _o	Flux photonique ou intensité lumineuse incidente	einstein.s ⁻¹
k	Constante cinétique globale de dégradation	l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k _{ch}	Constante cinétique apparente	mn ⁻¹
k _{app}	Constante cinétique apparente	mn ⁻¹
l	Épaisseur du film liquide irradié	cm
L	Longueur du réacteur	cm
N	Nombre d'Avogadro	mol ⁻¹
P _{lum}	Puissance lumineuse	W
Q	Débit volumique de recirculation	l. mn ⁻¹
Q _{air}	Débit volumique d'air	l. mn ⁻¹
r	Coefficient de réflexion	---
r'	vitesse de dégradation du phénol	mn ⁻¹
S	Surface d'échange	cm ²
T	Température	°C
t	Temps d'irradiation	mn
U.V.	Ultraviolet	---
V	Volume du réacteur photochimique	l

Lettres grecques

ε	Coefficient d'extinction molaire	l.mol ⁻¹ cm ⁻¹
φ	Rendement quantique	---
λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
ν	Fréquence d'émission	s ⁻¹

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'O.M.S. indique : « l'eau est nécessaire à la vie et il faut en avoir, même si sa qualité n'est pas entièrement satisfaisante. Adopter des normes trop draconiennes, serait courir le risque de limiter les approvisionnements en eau qui puissent respecter ces normes, ce dont il faut particulièrement tenir compte dans les régions où l'eau est rare. On doit donc s'attendre à ce que l'adoption des normes soit influencée par des priorités nationales et des facteurs économiques. Il ne faut cependant jamais laisser des considérations de commodité ou de politique mettre en danger la santé publique ».

La plupart des réglementations requièrent de prévoir le devenir des composés lorsqu'ils sont dispersés dans l'environnement. La pollution de l'eau représente la forme la plus importante en phase liquide. Le traitement de l'eau est devenu un problème important avec l'industrialisation du monde moderne. L'exploitation des usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants sont des sources multiples de pollution de l'eau. C'est pour cela que la recherche dans le domaine du traitement des eaux s'est fortement intensifiée. Les méthodes mises en œuvre pour permettre l'obtention d'un seuil de pollution suffisamment bas sont nombreuses mais elles présentent des limites face aux contaminants organiques non biodégradables. L'introduction de nouveaux procédés associant le pouvoir de la lumière (U.V.) et un oxydant approprié a été une extension logique et nécessaire. C'est ainsi que les traitements par voie photochimique ont fait leur apparition. La dégradation de ces polluants organiques est obtenue par voie radicalaire, en particulier avec les radicaux hydroxyles OH^\bullet .

Dans cette étude, nous nous sommes fixé comme objectif, d'abord la conception et la réalisation d'un réacteur photochimique à l'échelle laboratoire qui doit permettre l'élimination complète des polluants organiques. Ensuite l'examen de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$. Notre choix s'est porté sur le phénol comme polluant organique car c'est un composé souvent impliqué dans la pollution de l'eau et que sa destruction par les méthodes classiques de traitement engendre des sous produits réfractaires à la dégradation.

Le premier chapitre sera relatif à une étude bibliographique où nous décrirons les différentes méthodes utilisées dans le domaine du traitement de l'eau et en particulier les traitements photochimiques. Cette étude permettra d'avoir un aperçu sur les études antérieures concernant les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{O}_3/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{U.V.}$, Vide-U.V., semi-conducteur/U.V..

Le deuxième chapitre portera sur la description du dispositif expérimental, la méthode d'analyse utilisée ainsi que la procédure expérimentale de dégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la dégradation du phénol par différents procédés dont la photolyse simple, l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène et l'oxydation par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$. Il s'agira de montrer l'efficacité de ces procédés à éliminer le phénol dans une solution aqueuse et de comparer leurs performances.

L'étude cinétique de la réaction de photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ fera l'objet du quatrième chapitre. Nous nous intéresserons à la détermination de la constante cinétique globale de dégradation du phénol par action chimique et par action photochimique.

Nous étudierons dans le cinquième chapitre l'influence d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ vis à vis de la dégradation du phénol. Nous procéderons à la variation de la puissance de la lampe U.V., la concentration initiale en polluant, le pH de la solution et le débit de recirculation de la solution.

ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Le traitement des eaux contaminées nécessite l'élimination d'une grande variété de polluants organiques et met en jeu un grand nombre d'opérations unitaires. Les trente dernières années ont connu une préoccupation croissante à propos de la contamination des eaux potables par les solvants utilisés dans l'industrie. L'utilisation de la chloration pour la potabilisation de l'eau a également contribué à l'apparition des composés halogénés. Par ailleurs, une large tranche de la population mondiale se trouve actuellement concernée par la présence de traces de pesticides et d'herbicides dans l'eau.

I.2. POLLUTION PAR LE PHENOL

Le phénol et ses dérivés sont l'indice d'une pollution industrielle. Leur nuisance la plus marquante est le goût de chlorophénol qui apparaît dans l'eau en présence de chlore pour des teneurs extrêmement faibles de ces produits. Si normalement il suffit de réduire la teneur en phénol pur à 1 µg/l pour être à l'abri des goûts, on peut dans certains cas déceler encore des traces de goût de chlorophénol à la dégustation avec une teneur de 0,1 à 0,01 µg/l (Degrémont, 1978).

La présence du phénol dans l'eau a plus souvent pour origine les rejets résiduels provenant de diverses industries, parmi lesquelles on retrouve principalement :

- ◆ l'industrie pétrochimique et les raffineries de pétrole ;
- ◆ l'industrie des produits chimiques et organiques ;
- ◆ l'industrie de la mélanine et de la résine ;
- ◆ l'industrie pharmaceutique.

Les rejets intempestifs ou irréguliers des phénols provoquent des perturbations et parfois même irréversibles dans l'équilibre écologique des eaux ; il est donc impératif de procéder à l'élimination des phénols, la plus complète possible, avant rejet de ces eaux contaminées en milieu naturel.

I.3. MÉTHODES CLASSIQUES D'ÉPURATION DE L'EAU

On peut considérer deux catégories de méthodes d'épuration de l'eau : les méthodes de détoxification-destruction et celles de séparation ou ségrégation. A la première catégorie appartiennent différentes techniques : Oxydation par voie humide (ozone, eau oxygénée, chlore), oxydation électrochimique et le traitement biologique (aérobie ou anaérobie). Ce dernier a pour principe de fonctionnement la digestion des composés organiques, avec pour conséquence, la production de CO₂ et CH₄ et un accroissement de la population de micro-organismes. Ces micro-organismes métabolisent des composés organiques assimilables qu'ils utilisent comme source de carbone pour leur propre croissance.

L'adsorption sur charbon actif, la décantation, la filtration et l'osmose inverse, comptent parmi les méthodes physiques de transfert de masse et les méthodes les plus anciennes de traitement de l'eau. Elles constituent des exemples de la deuxième catégorie.

L'adsorption sur charbon actif figure parmi les méthodes les plus courantes, cependant ce processus ne résout pas complètement le problème car il faut encore détruire les composés extraits de l'eau. Pour cela, le charbon chargé de polluant est traité, en présence d'oxygène, dans des fours à hautes températures où les composés sont brûlés. Ce procédé est relativement coûteux en combustion et en maintenance ; il devient donc nécessaire de passer de ces méthodes dites physiques à des méthodes de traitement chimique.

La chloration, couramment utilisée pour ce genre de traitement et dont il a beaucoup été question jusqu'à présent, admet aussi des inconvénients puisqu'elle conduit à la formation de composés chlorés peu ou pas destructibles. La chloration est avant tout un procédé de désinfection qui conduit à des réactions secondaires avec les composés organiques présents dans l'eau.

Toutes ces méthodes classiques présentent des limites face aux contaminants non biodégradables. C'est pourquoi la recherche, dans le domaine du traitement des eaux, s'est fortement intensifiée ces dernières années. Les principaux critères de la recherche dans le développement de nouveaux procédés sont : la faisabilité économique, la possibilité de développement à grande échelle, la conception et la maintenance aisées ainsi qu'une bonne efficacité. C'est ainsi que l'on s'est adressé aux techniques photochimiques qui peuvent être mises en oeuvre, soit en système homogène, soit en système hétérogène.

La photochimie s'inscrit donc comme une méthode alternative dont il faut néanmoins prouver la rentabilité par rapport aux méthodes existantes et dont il convient de préciser le domaine d'application.

I.4. PROCÉDES PHOTOCIMIQUES DE TRAITEMENT DE L'EAU

La dégradation par voie photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde appropriée. La dégradation de composés organiques généralement réfractaires aux oxydants classiques peut être obtenue par photolyse dans l'ultraviolet qui est largement utilisée à des fins de désinfection (Schenck, 1981) ou bien par voie radicalaire en particulier avec les radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ces radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu par photolyse du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone.

I.4.1. Dégradation par photolyse U.V.

L'absorption d'un photon par une molécule crée un état électroniquement excité qui rend la molécule plus réactive.

Si l'absorption de la lumière a lieu dans une région où le spectre est constitué par des bandes, il y aura plusieurs possibilités ouvertes à la molécule excitée formée (Castrantas et coll., 1990) :

- ◆ elle peut entrer en collision avec d'autres molécules et leur céder un peu de son énergie supplémentaire. Cette énergie peut provoquer une réaction avec l'autre molécule (photosensibilisation) ou se dégrader progressivement en chaleur ;
- ◆ elle peut réémettre un quantum de fréquence identique ou non. Cette émission est appelée fluorescence ou phosphorescence ;
- ◆ elle peut se décomposer spontanément si l'énergie d'excitation atteint une liaison susceptible d'être brisée (prédissociation).

Cette dernière possibilité se traduit par une homolyse de la molécule de substrat organique selon la réaction I.1, pour former les radicaux qui vont ensuite réagir avec l'oxygène dissout (réaction I.2) et donner des radicaux peroxydes et des peroxydes qui mèneront à la minéralisation complète du substrat organique.



Les composés aliphatiques saturés en fluor ou en chlore sont efficacement éliminés à partir de l'homolyse de la liaison Carbone-Halogène. Les domaines d'excitation correspondants sont : inférieures à 190 nm pour les liaisons Carbone-Fluor et 210-230 nm pour les liaisons Carbone-Chlore (Braun 1990).

Lors de la photolyse, l'énergie d'excitation qui est égale à l'énergie de transition s'exprime en kilojoules ou en kilocalories par Einstein tel que un Einstein représente N photons de même longueur d'onde. L'énergie correspondante absorbée par le réactif s'exprime en kilojoules par mole de réactif (molécules de réactif).

La relation (I.3) permet de calculer l'énergie d'excitation à partir de la longueur d'onde λ et de la radiation électromagnétique :

$$E = N \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{kJ.mol}^{-1}] \quad (\text{I.3})$$

Où N : nombre d'Avogadro [$6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$];
 h : constante de Planck [$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.photon}^{-1}$];
 c : vitesse de la lumière [$3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$];
 λ : longueur d'onde de la radiation [m].

Les réactions de photolyse ont des vitesses qui dépendent essentiellement de l'absorption à travers le milieu, le rendement quantique du procédé, la vitesse de formations des photons à la longueur d'onde d'excitation et la concentration des molécules d'oxygène dissoutes (Legrini et coll., 1993).

Nous présenterons dans ce qui suit le résumé de quelques travaux sur la dégradation de certains polluants électroniquement excités. Pour des raisons pratiques, nous utiliserons le domaine spectral comme moyen de classification.

a- Irradiation à 253,7 nm

Un nombre important d'articles fait état de la dégradation des produits organiques dans l'eau utilisant des émissions de mercure produites, en particulier, par des arcs à basse pression. La plupart de ces études ont été menées dans le but de quantifier la contribution de l'excitation électronique des polluants dans les processus d'oxydation. En effet, la génération des radicaux par homolyse de la liaison Carbone-Halogène est complémentaire aux procédés de dégradation par attaque des radicaux hydroxyles quand ces procédés semblent plutôt inefficaces (Braun et coll., 1991).

Il est à noter cependant que l'irradiation à 253,7 nm est connue pour son grand pouvoir germicide. La grande variété de lampes disponibles dans ce domaine spectral a permis de développer de nombreuses installations de désinfection d'eau potable.

Zeff et coll. (1988) ont publié des résultats sur la photolyse de 100 ppm de chlorure de méthylène dans 1,8 litres d'eau distillée. 25 minutes d'irradiation ont suffi pour réduire 60% de la concentration initiale en polluant, alors qu'il a fallu 90 minutes d'irradiation pour que Weir et coll. (1987) réalisent un abattement de 50% de la quantité de benzène contenue dans une solution à 2.10^{-4} M.

La photolyse directe des chlorophénols en milieux aqueux a donné lieu à une étude du mécanisme cinétique de dégradation (Grabowski, 1961). Le 2-chlorophenol conduit à des acides cyclopentadiène carboxyliques par une réaction de photocontraction du cycle aromatique après coupure hétérolytique de la liaison Carbone-Chlore. Les composés intermédiaires obtenus par voie chimique ou par voie photochimique peuvent être plus toxiques que les composés d'origine. D'autres travaux ont montré que la photochimie directe est totalement inefficace pour une transformation complète des chlorophénols car ces composés n'absorbent qu'une très faible proportion de lumière dans ce domaine de longueur d'onde (Guittonneau et coll. 1988 b). Cependant, Sundstrom et coll. (1989) ont obtenu une réduction de 98 % de la concentration de 2,4,6-trichlorophénol en 50 minutes d'irradiation.

Guittonneau et coll. (1988a) ont étudié l'oxydation du chlorométhane et du chloroéthane dans un réacteur batch de 4 litres équipé d'une lampe à mercure basse pression. Ils ont conclu que la photolyse dans le domaine U.V.-C (200-280 nm) était inefficace et que la diminution de concentration de certains composés était due exclusivement au phénomène d'évaporation.

Les résultats de la littérature montrent que la lumière à 253,7 nm peut être pratique pour la dégradation des substitués aromatiques cependant, elle peut être complètement inefficace pour l'élimination des aliphatiques chlorés (Legrini et coll., 1993).

Les travaux de recherche sont actuellement basés sur l'utilisation de sources lumineuses émettant dans la région 210-230 nm où les substrats chlorés montrent une grande absorption de la lumière.

b- Irradiation de 210 à 230 nm

Les lampes au xénon dopé au mercure présentent une large bande d'émission de 210 à 230 nm. Toy et coll. (1990) ont étudié l'élimination du 1,1,1-trichloroéthane dans une solution aqueuse utilisant une lampe de 200 W à arc Xe/Hg. Ils ont trouvé que 30 minutes étaient nécessaires pour dégrader 80 % de la quantité initiale en polluant.

c- Irradiation de 313 à 367 nm

Les alcanes halogénés et les alcènes halogénés ne peuvent être photolysés dans cette région spectrale (Legrini et coll., 1993).

Cesareo et coll. (1986) ont étudié la photolyse directe de certains aromatiques chlorés en solution aqueuse dans le domaine UV-A (320-380 nm). Ils ont noté la complète photohydrolyse du chlorobenzène en phénol. Concernant la photolyse des phénols polychlorés, il a été trouvé que ce procédé était peu efficace dans le domaine UV-A car il faudrait plus de 22 heures pour éliminer 90% de 4-chlorophénol.

d- Irradiation polychromatique

Les lampes à mercure moyenne pression émettent fortement dans la région spectrale comprise entre 254 et 400 nm. Elles ne sont pas efficaces seulement pour la génération des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone mais également dans les transitions électroniques d'un large nombre de molécules organiques.

Ho (1986) a exposé une solution aqueuse de dinitrotoluène à des radiations polychromatiques ; il est arrivé à une diminution de 99,7% de la concentration initiale après 17 heures d'irradiation.

Le 1,2-dibromopropane a été photolysé par une lampe 100 W à mercure moyenne pression dans un réacteur tubulaire en quartz. Les résultats ont montré une diminution de 50 % de la concentration du substrat en 4 heures d'irradiation à une température de 20°C et un pH de 6,9 (Milano et coll., 1988). Sous ces conditions expérimentales, la dégradation du substrat bromé est initiée par l'homolyse de la liaison Carbone-Brome qui absorbe fortement aux alentours de 250 nm.

La photolyse d'un mélange de benzène, toluène et xylène dans 200 litres de solution aqueuse (8 ppm benzène, 7 ppm toluène et 4 ppm xylène) conduit à une élimination de 70 % en 60 minutes d'irradiation polychromatique (Cater et coll., 1991).

La littérature a montré que le procédé d'élimination des polluants organiques par photolyse directe n'était pas très efficace comparé aux procédés impliquant la génération des radicaux hydroxyles, cependant ceci ne justifie pas l'abandon de la photolyse comme moyen de traitement des eaux contaminées puisque les réactions avec les radicaux hydroxyles sont connues pour être très lentes (Legrini et coll., 1993).

I.4.2. Génération des radicaux hydroxyles

La lumière U.V. seule n'est pas suffisante et un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle. Il faut donc l'utilisation simultanée de la lumière et d'un ou deux oxydants (H₂O₂, O₃, etc.) pour arriver à une minéralisation complète des composés organiques. L'entité radicalaire mise en jeu est le radical hydroxyle OH[•]. En effet, le tableau I.1 montre son grand pouvoir oxydant après le fluor.

Tableau I.1 : Potentiel oxydant pour certaines espèces oxydantes

Espèces oxydantes	Pouvoir oxydant (V)
Fluor	3,03
Radical hydroxyle	2,8
Oxygène atomique	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Permanganates	1,68
Chlore	1,36
Iode	0,54

L'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle se fait généralement par arrachement d'hydrogène (réaction I.4). Cette réaction génère des radicaux organiques qui par addition de molécules d'oxygène donnent des radicaux peroxydes (réaction I.5). Ces radicaux intermédiaires initient une succession de réactions de dégradation oxydative qui conduisent finalement à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau.



Le schéma réactionnel montre clairement que la vitesse de réaction et l'efficacité des procédés de dégradation par oxydation basés sur la production et la réactivité des radicaux intermédiaires, dépendent de l'énergie nécessaire à l'homolyse de la liaison mise en jeu et de la concentration d'oxygène dissout.

La liaison Carbone-Chlore est relativement inerte face au potentiel de substitution par les radicaux hydroxyles, et par conséquent les composés perchlorates sont lentement oxydés par les procédés de dégradation mettant en jeu les radicaux hydroxyles comme réactifs intermédiaires (Braun 1991).

Les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{O}_3/\text{U.V.}$ et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ emploient les radiations ultraviolettes produites par des lampes spécifiques ($\lambda < 300 \text{ nm}$) pour la photolyse de H_2O_2 ou bien d' O_3 afin de produire les radicaux OH^\bullet . Pour l'oxydation photocatalytique, les radiations absorbées génèrent des radicaux hydroxyles principalement à partir de H_2O adsorbée et les ions hydroxydes. Par contre, la photolyse dans l'ultraviolet du vide (V-U.V.) utilise de grandes énergies d'irradiation pour une meilleure interaction avec l'eau et pour une grande production du promoteur hydroxyle (Legrini et coll., 1993).

I.4.2.1. Procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$

L'utilisation du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ pour la dégradation oxydative des polluants organiques dissous ou dispersés en milieu aqueux présente, en comparaison avec d'autres méthodes de traitements chimiques ou photochimiques de l'eau, un très grand nombre d'avantages. Parmi ces avantages citons : la disponibilité commerciale de l'oxydant, sa stabilité thermique et son stockage in situ ainsi que sa solubilité infinie dans l'eau. De plus, lorsqu'il est associé avec un gaz, il ne pose pas de problème de transfert de masse. Ce procédé implique des réactions simples initiées par la photolyse U.V. du peroxyde d'hydrogène.

I.4.2.1.1. Photolyse de H_2O_2

Le mécanisme communément accepté pour la photolyse de H_2O_2 et la production de radicaux hydroxyles est le clivage de la molécule en radicaux hydroxyles avec un rendement quantique de deux radicaux hydroxyles par photon absorbé (Peyton et coll., 1986) :



La vitesse de photolyse du peroxyde d'hydrogène aqueux dépend du pH de la solution et augmente avec l'utilisation des conditions alcalines (Guittonneau 1988a). D'autre part, H_2O_2 est connu pour sa décomposition par réaction de dismutation (I.7) avec une vitesse maximale à un pH égal à la valeur du pKa (11.6) (Doré 1989).



Les réactions des radicaux hydroxyles générés en présence d'un substrat organique peuvent être différenciées par la nature du mécanisme mis en jeu cité ci-dessous.

I.4.2.1.2. Arrachement d'hydrogène

La succession de réactions ayant lieu durant la photodécomposition d'un substrat organique par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ est schématisée sur la figure I.1.

Les radicaux hydroxyles générés par photolyse du peroxyde d'hydrogène (réaction I.6, chemin a) réagissent avec le composé organique (HRH) principalement par arrachement d'hydrogène et donnent un radical organique RH^\bullet (réaction I.8, chemin b) :



Ce radical organique réagit rapidement avec l'oxygène dissout pour donner un radical organique peroxyde (RHO_2^\bullet) (réaction I.2, chemin c) initiant ainsi une succession de réactions d'oxydation. D'après Peyton et coll. (1990), trois possibilités s'ouvrent au radical organique peroxyde :

- 1- Hétérolyse et génération de cations organiques et de l'anion superoxyde (chemin d);
- 2- Homolyse en radicaux hydroxyles et composés carbonyles (chemin e);
- 3- Redécomposition en oxygène et radical organique (chemin f).

L'examen de la figure I.1 montre l'importance de la saturation en oxygène dans ce genre de procédé de dégradation. Dans le cas où la quantité d'oxygène est insuffisante, les radicaux organiques vont initier une polymérisation du substrat organique insaturé présent dans le système réactionnel.

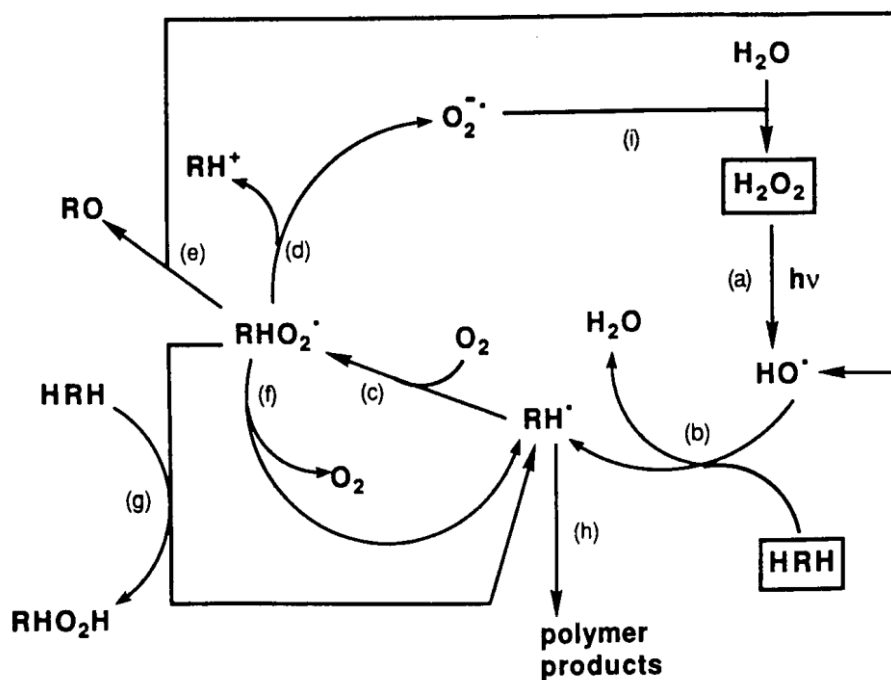
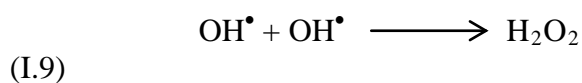


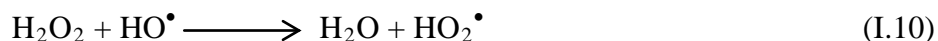
Figure I.1 : Mécanisme de réaction pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$

I.4.2.1.3. Réactions radicalaires

Générés en grandes concentrations, les radicaux hydroxyles peuvent se recombinaer pour régénérer le peroxyde d'hydrogène photolysé :

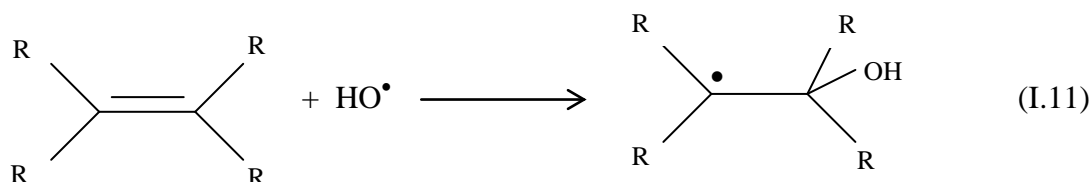


Si le peroxyde d'hydrogène est utilisé en excès, les radicaux hydroxyles vont produire des radicaux hydroperoxydes (réaction I.10) qui sont beaucoup moins réactifs et ne contribuent pas du tout à la dégradation oxydative des substrats organiques.

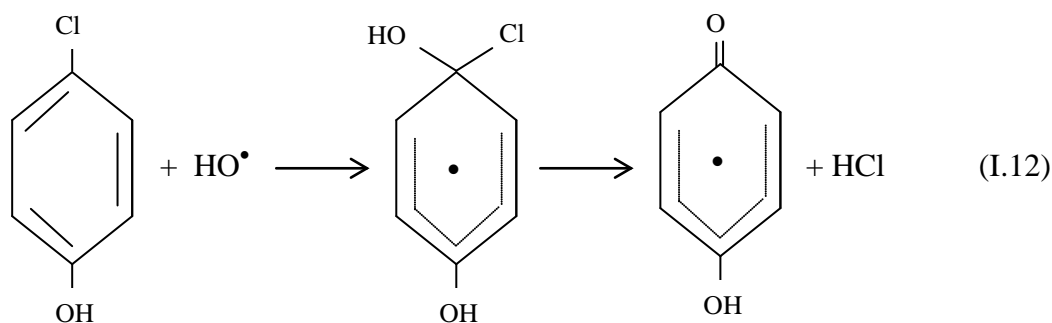


I.4.2.1.4. Addition électrophile

L'addition électrophile des radicaux hydroxyles sur des systèmes organiques π conduit à la formation de radicaux organiques (réaction I.11) qui initient à leur tour une succession de réactions similaires à celles mentionnées dans la figure I.1.



L'addition électrophile a un intérêt particulier surtout pour l'interprétation de la rapide déchlorination des phénols chlorés (Legrini et coll., 1993):



I.4.2.1.5. Transfert d'électron

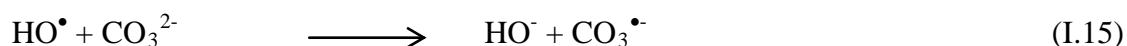
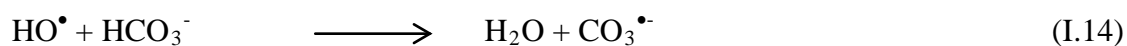
La réduction des radicaux hydroxyles en anions hydroxydes par un substrat organique (réaction I.13) a une importance particulière dans le cas où l'attaque par arrachement d'hydrogène ou l'addition électrophile sont défavorables à cause de la multiple substitution en halogène du substrat organique (Legrini et coll., 1993).



I.4.2.1.6. Limites d'application du procédé H₂O₂/U.V.

La vitesse d'oxydation chimique des contaminants est limitée par la vitesse de formation des radicaux hydroxyles, et la faible absorption du peroxyde d'hydrogène à la longueur d'onde de 254 nm est un réel désavantage, en particulier, lorsque le substrat organique constitue un filtre à la lumière. En effet, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ à 254 nm n'est que de 18,4 l.mol⁻¹.s⁻¹, ce qui est relativement peu pour une première espèce absorbante dans un procédé photochimique. Par comparaison, la valeur pour l'ozone à la même longueur d'onde est de 3300 l.mol⁻¹.s⁻¹. Cependant, la vitesse de formation des radicaux hydroxyles peut être augmentée en utilisant des lampes au Xénon dopées au mercure qui présentent une forte émission dans la région spectrale de 210-240 nm où le H₂O₂ a un coefficient d'absorption molaire très élevé. Pour le design des réacteurs photochimiques, la concentration en oxygène doit être optimisée spécialement dans le volume du réacteur le plus proche de la source lumineuse (Braun 1991).

Le principal inconvénient des procédés de dégradation basés sur la réactivité des radicaux hydroxyles est le pouvoir qu'ont certains ions (HCO₃⁻, CO₃²⁻) à piéger les radicaux OH[•] :



Il est à noter, cependant que l'anion radical carbonate CO₃^{•-} est un oxydant mais pas aussi puissant que le radical hydroxyle.

I.4.2.1.7. Travaux antérieurs concernant le procédé H₂O₂/U.V.

L'oxydation de composés organiques en solution aqueuse par photolyse de H₂O₂ a fait l'objet d'un certain nombre de travaux au cours de ces dernières années.

La plupart des auteurs n'ignorent pas l'importance de certains paramètres qui donnent la possibilité de reproduire les résultats et de comparer l'efficacité du procédé. Les paramètres essentiels sont le volume du liquide à traiter, le rendement quantique dans le cas d'une irradiation monochromatique, l'énergie électrique consommée, le pH du milieu réactionnel, la concentration du substrat et les résultats concernant l'analyse au cours du temps du carbone organique dissout ou total (COD, COT).

Weir et coll. (1987) ont trouvé que la vitesse de dégradation du benzène par le procédé H₂O₂/U.V. diminue à pH alcalin et que la température n'avait aucun effet sur cette vitesse de photoélimination.

Hager et coll. (1987a,b) ont étudié la dégradation du trichloréthylène dans une gamme de concentration allant de 2000 à 10000 µg/l. Les conditions optimales de traitement incluent un débit de liquide de 230 l/mn, une addition de 50 mg/l de peroxyde d'hydrogène et une irradiation par une lampe à mercure à moyenne pression de 30000 W. Sous ces conditions, l'élimination du trichloréthylène de 3700-4000 µg/l à 0,7-0,8 µg/l est obtenue au bout de 50 secondes d'irradiation. Dans le cas où la concentration des polluants doit descendre de plusieurs ordres de grandeur, une concentration élevée et permanente de H₂O₂ est indispensable à cause de la grande compétition aux radicaux hydroxyles par les produits intermédiaires.

Guittonneau et coll., 1988b ont étudié la dégradation du phénol, des chloroaromatiques (hexachlorobenzène, chlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène) et des composés nitroaromatiques (nitrobenzène, 4-chloronitrobenzène, 4-nitrophénol) dans l'eau par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$. Les expériences ont montré que le degré de substitution a une influence sur la vitesse d'oxydation de ces composés aromatiques et qu'en particulier, les chlorobenzènes sont décomposés plus rapidement que les composés nitroaromatiques.

Doré (1989) a trouvé que le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ est sensible au pH de la solution et que la vitesse de photolyse de H_2O_2 augmente lorsque les conditions alcalines sont utilisées. Cette amélioration en milieu basique est due au fait que la décomposition de H_2O_2 par une réaction de dismutation (réaction I.7) a une vitesse maximale à pH égal au pKa (11,6).

L'étude de faisabilité de la décomposition des chlorophénols a été réalisée par irradiation U.V. combinée avec l'oxygène, H_2O_2 et NaCl en système fermé (Ku et coll., 1990). Les paramètres étudiés sont : le type et la concentration de l'agent oxydant, le pH et l'intensité lumineuse. L'élimination du 2-chlorophénol augmente fortement avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissout par suite de la formation de radicaux peroxydes libres. De même, l'efficacité de l'élimination du 2-chlorophénol augmente avec le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/2\text{-chlorophénol}$ et avec l'intensité lumineuse. Les résultats révèlent l'existence d'un pH optimal.

Guittonneau et coll. (1990a) ont étudié l'effet de la concentration de H_2O_2 et de la concentration en ions bicarbonates. Les résultats montrent que la dégradation de chloronitrobenzène augmente avec le temps de séjour dans le réacteur ainsi qu'avec la concentration initiale en H_2O_2 , cela en raison d'une production plus importante de radicaux OH^\bullet . L'efficacité de la réaction est inhibée par la présence de doses croissantes d'ions bicarbonates en raison des réactions compétitives entre les composés organiques et les pièges à radicaux HCO_3^- .

De Laat et coll. (1994) ont montré que l'irradiation d'une solution diluée de chloroéthane en absence de H_2O_2 ne conduit à aucune diminution significative de la concentration en composés organochlorés et que la photodégradation de ces polluants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en oxydant, jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale

Milano et coll. (1995) ont proposé un modèle cinétique de dégradation du vert de malachite. Ce modèle a permis de décrire la vitesse de dégradation et de déterminer la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction des radicaux OH^\bullet sur le vert de malachite en fonction des paramètres de fonctionnement du réacteur photochimique. Cependant, si le vert de malachite est éliminé du milieu irradié, les photoproduits sont beaucoup moins réactifs vis à vis des radicaux hydroxyles.

Shuen et coll. (1995) ont étudié l'influence de l'absorption lumineuse sur la décomposition des chlorophénols par U.V. et par $\text{U.V./H}_2\text{O}_2$. L'absorbance relative des chlorures et de H_2O_2 a été étudiée à différentes valeurs de pH. Ils remarquent que l'effet compétitif entre le chlorophénol et H_2O_2 pour l'absorption de la lumière n'apparaît que lorsque la valeur du pH excède la valeur du pKa du chlorophénol.

I.4.2.2. Procédé Ozone/U.V.

L'ozone est un agent oxydant très efficace pour l'élimination de plusieurs polluants organiques. Il est généralement préféré à la chloration parce qu'il a un potentiel oxydant (2,07 V) plus élevé que le chlore (1,36 V). Cependant sa seule utilisation comme moyen d'oxydation est relativement lente et peu efficace. Malgré un processus radicalaire, l'oxydation s'arrête après quelques étapes et les composés organiques ne sont pas totalement dégradés. Il est donc nécessaire de combiner l'ozone avec une autre méthode d'activation à savoir : la lumière, H₂O₂ ou une forte élévation du pH.

L'ozone en présence d'U.V. a été trouvé comme étant un procédé plus efficace que l'ozonation seule. Khan et coll. (1985) ont montré que la vitesse d'oxydation du système O₃/U.V. est 1000 fois supérieure à celle obtenue lorsque l'ozone est utilisé seul.

Le procédé O₃/U.V. est voué pour le traitement de l'eau car il permet une destruction efficace des composés toxiques et réfractaires aux autres méthodes de traitement. En effet, le procédé U.V./O₃ est à présent fréquemment appliqué pour une large gamme de composés organiques. Ceci est principalement dû au fait que l'ozonation est très utilisée comme procédure dans le traitement de l'eau et que les ozoneurs sont présents dans la plupart des stations de traitement de l'eau.

D'après des données photochimiques, il s'avère que le spectre d'absorption de l'ozone assure une absorption élevée dans le domaine U.V., ce qui rend l'effet du filtre interne provoqué par les composés organiques moins prononcé. Cependant le développement et la mise en pratique d'installations basées sur ce procédé ne sont pas aisés. En effet, la conception et l'optimisation de réacteurs hétérogènes faisant intervenir une phase gazeuse (air ou oxygène) chargée en ozone et une phase aqueuse reste un problème technique incontournable du fait de la faible solubilité de l'ozone dans l'eau et, par voie de conséquence, la réaction d'oxydation devient limitée par le transfert de masse. Si on ajoute la quantification de la vitesse d'absorption des photons dans le milieu hétérogène (gaz/liquide) et la faible réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés organiques insaturés, le développement de ces procédés de dégradation constitue donc un défi pour les chercheurs (Legrini et coll., 1993).

I.4.2.2.1. Photolyse de O₃

Il existe des travaux consacrés à l'étude du mécanisme de décomposition de l'ozone en système aqueux. Deux étapes du procédé ont été proposées impliquant l'homolyse de O₃ par la lumière induite avec libération d'une molécule d'oxygène et d'un atome d'oxygène dans l'état ¹D (réaction I.16) (Braun et coll., 1991).



et la production de radicaux OH[•] par la réaction de O (¹D) avec l'eau (réaction I.17).



Ces radicaux seront les principaux initiateurs de l'oxydation de la matière organique. Ils peuvent se combiner pour donner H₂O₂ (réaction I.18) qui à son tour peut être photolysé ou décomposé par l'ozone (réactions I.19 et I.20).



I.4.2.2.2. Travaux antérieurs concernant le procédé Ozone/U.V.

Le procédé O₃/U.V. est utilisé comme moyen de destruction des composés organiques toxiques et réfractaires aux méthodes classiques de traitement de l'eau, des bactéries et des virus dans l'eau.

Le principe de ce procédé consiste en l'irradiation à 254 nm d'une solution aqueuse saturée en ozone dans un réacteur approprié. Des études ont été réalisées afin de déterminer quelles étaient les étapes importantes et les points limitants de la méthode U.V./O₃.

Staehelin et Hoigné (1985) sont considérés comme des pionniers dans l'étude de la décomposition de l'ozone dans des systèmes aqueux contenant des polluants modèles. Ils observent que les vitesses de dégradation sont plus grandes que celles observées expérimentalement quand la lumière U.V. ou l'ozone sont utilisés séparément. L'efficacité du procédé a été prouvée à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote pour la destruction des polluants organiques de l'ordre des ppm jusqu'à une limite acceptable ou indétectable.

Sierka et coll. (1985) ont étudié la dégradation de l'acide humique (4,3 ppm C) dans un réacteur semi-fermé (3.8 litres) continuellement alimenté en ozone (8 mg/mn). Ils ont trouvé qu'une diminution de 87% du COT est obtenue en 20 minutes d'irradiation à T = 20°C et pH = 7, alors que les résultats de Bruce et coll. (1991) indiquent que 90% du COT est minéralisé en 120 minutes d'irradiation d'une solution d'acide humique.

La destruction du 2-chlorophénol initialement à 200 mg/l dans un réacteur semi batch de 40 litres, irradié par une lampe à mercure moyenne pression de 5000 W a été également étudiée (Khan et coll., 1985). L'élimination de 99% de la quantité initiale en polluant est obtenue en 50 minutes d'irradiation.

Francis (1986) a étudié les réactions de dégradation par le procédé U.V./O₃ pour un ensemble de polluants dilués dans de l'eau déionisée. Les expériences ont été menées dans un réacteur (300 litres) de type immersion irradié par une lampe de mercure moyenne pression de 2000 W. Les vitesses de dégradation du COT ont été trouvées comme suit : 50 ppb C/mn pour l'éthylène glycol; 90 ppb C/mn pour le glycol; 33 ppb C/mn pour le chloroforme. Il a été également trouvé que 100% de 1,1,2-trichloroéthylène était éliminé en 20 minutes seulement d'irradiation.

Gurol et coll. (1987) ont étudié la dégradation oxydative d'un mélange de composés phénolés par le procédé U.V./O₃ en utilisant une lampe de mercure basse pression de 16 W et un réacteur semi-batch de 4 litres. Une complète élimination (> 99%) du mélange de phénol, *p*-cresol, 3,4-xylénol et catéchol est observée en 140 minutes d'irradiation. Les auteurs ont rapporté aussi l'effet du pH sur la vitesse d'oxydation des composés organiques utilisés et ont trouvé que la réactivité décroît dans cet ordre : catéchol > 3,4-xylénol > *p*-cresol > phénol à pH 2,5 et catéchol > 3,4-xylénol > *p*-cresol = phénol à pH 7,0 et même réactivité à pH 9,0.

Xu et coll. (1989) ont publié des résultats sur l'élimination par le procédé U.V./O₃ d'une variété de polluants organiques. Ils ont trouvé que le *o*-nitrotoluène, le *p*-nitrotoluène-2-acide sulfonique et le *p*-méthylaniline-3-acide sulfonique étaient complètement dégradés en 90, 180 et 50 minutes d'irradiation respectivement.

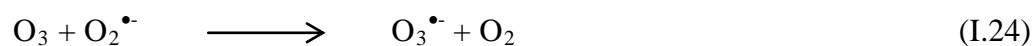
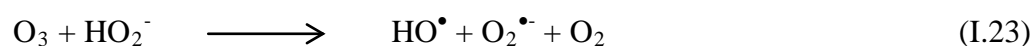
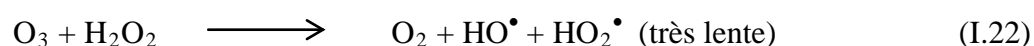
La dégradation d'un mélange de phénol et de chlorure de méthylène (5310 ppm C) et des acides naphthéniques (340 ppm C), irradiés par 8 lampes à mercure basse pression de 40 W chacune, a fait l'objet du travail publié par Zeff et coll. (1990). Ils ont examiné l'effet de la température et de la quantité initiale de COT sur l'efficacité du procédé U.V./O₃ et ont indiqué que 55% du COT du mélange organique et 82% du COT des acides naphthéniques sont éliminés respectivement en 260 et 120 minutes d'irradiation à une température de 80°C.

Guillonnet et coll. (1990c) ont montré que la décomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation U.V. à des pH supérieurs à 1,8 résulte d'un mécanisme complexe de réactions initiées par l'étape de photolyse de l'ozone et que le mécanisme généralement proposé dans la littérature ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la vitesse de photodécomposition de l'ozone et de production de H₂O₂ dans le domaine de pH compris entre 2 et 6. Sur le plan cinétique, ils montrent également qu'à pH = 7,5, la vitesse de photodécomposition de l'ozone peut être décrite par une équation cinétique apparente d'ordre 1 et que cette vitesse en milieu neutre est environ 2 à 3 fois plus rapide qu'en milieu acide.

Takahashi (1990) a étudié la dégradation de nombreux groupements de composés organiques notamment les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les acides dicarboxyliques, les phénols et d'autres composés organiques de faibles masse moléculaire. Il a été montré que la dégradation du phénol est améliorée par la présence simultanée de lumière U.V. et de l'ozone et que les performances du procédé diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol. D'autres résultats ont été mis en évidence : Pour un même groupement de composés, la vitesse d'élimination du COT diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire; et la vitesse d'élimination du COT est la même pour les alcools, les aldéhydes et les acides carboxyliques ayant le même nombre d'atomes de carbone.

I.4.2.3 Procédé O₃/H₂O₂/U.V.

Le procédé thermique O₃/H₂O₂ a été étudié par Peyton et coll. (1990). Les réactions conduisant à la génération des radicaux hydroxyles sont comme suit :



Le radical hydroxyle est considéré comme le principal intermédiaire qui initie la dégradation oxydative des composés organiques par l'un des mécanismes cités précédemment (arrachement d'hydrogène, réactions radicalaires, addition électrophile, transfert d'électron). Les constantes de vitesse correspondantes sont généralement de l'ordre de 10⁸ à 10¹⁰ M⁻¹.s⁻¹ (Glaze et coll., 1989).

La comparaison des vitesses de dégradation oxydative observées dans les réactions thermiques des composés organiques avec l'ozone montre que l'addition du peroxyde d'hydrogène améliore nettement la dégradation à cause de la surproduction des radicaux HO[•]. Cependant, la présence

de la lumière U.V. donne un réel ressort au procédé par la contribution des radicaux hydroxydes générés par photolyse de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

Le travail expérimental relatif au procédé $O_3/H_2O_2/U.V.$ est principalement voué au développement industriel (Legrini et coll., 1993). Des réacteurs à l'échelle pilote ont été construits pour l'exploitation de cette méthode.

I.4.2.3.1. Travaux antérieurs concernant le procédé $O_3/H_2O_2/U.V.$

A partir de l'année 1985, la littérature a montré que le procédé $O_3/H_2O_2/U.V.$ est principalement commercialisé par Ultrox International (Legrini et coll., 1993).

Wallace et coll. (1988) ont utilisé un réacteur semi-batch pour l'étude de la dégradation du trihalométhane. Ils ont constaté que la combinaison du peroxyde d'hydrogène, des radiations U.V. et de l'ozone augmente la fraction d'ozone nécessaire. La vitesse de transfert de masse de l'ozone doit être donc plus importante que dans le cas d'un traitement à l'ozone seulement. Par conséquent, les auteurs recommandent l'utilisation d'un réacteur photochimique agité pour assurer un bon transfert de masse de l'ozone.

Lewis et coll. (1990) ont utilisé des pilotes pour traiter des eaux usées contaminées par des composés chlorés volatils et un mélange de benzène, toluène, éthylbenzène et de xylène. Les effets du débit d'ozone et de peroxyde d'hydrogène ainsi que de la puissance d'irradiation U.V. sur l'efficacité du procédé ont été déterminés. Le procédé a permis l'élimination à 98% des composés chlorés volatils et la complète élimination des composés aromatiques. Cependant, il semble plus difficile d'éliminer le 1,1-dichloroéthane et le 1,1,1-trichloroéthane montrant ainsi les limites du procédé face aux composés organiques halogénés.

Zeff et coll. (1992) ont déposé un brevet sur l'oxydation d'une variété de composés organiques par le procédé $O_3/H_2O_2/U.V.$. 97% du COD d'une solution aqueuse de méthanol (200 ppm, 2 litres) sont éliminés après 30 minutes d'irradiation à la température ambiante. Sous les mêmes conditions expérimentales, le chlorure de méthylène (10 ppm, 1,8 litres) et le dioxane (700 ppm, 2 litres) sont pratiquement oxydés en 25 et 120 minutes respectivement. Les auteurs se sont également intéressés au traitement d'une eau industrielle polluée contenant principalement du chlorure de vinyle, du chlorure de méthylène, du chloroforme, du chlorobenzène, du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et du xylène à un COT de 400 ppm. L'utilisation de ce procédé a permis l'élimination de 98% du COT en 60 minutes d'irradiation.

Les expériences ont confirmé que la combinaison de la lumière U.V., du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone est plus efficace que le traitement par ces éléments utilisés séparément ou par combinaison de deux.

I.4.2.4. Procédé ultraviolet du vide (V-U.V.)

L'ultraviolet du vide correspond au domaine spectral où l'air (l'oxygène) absorbe fortement les radiations. Sa limite supérieure dans le domaine U.V.-C est de 190 nm et l'activité spectroscopique, dans cet intervalle de courtes longueurs d'onde, n'est observée que dans le vide. L'excitation dans le domaine V-U.V. ($\lambda < 200$ nm.) conduit dans la plupart des cas à l'homolyse des liaisons chimiques.

Le procédé photochimique V-U.V. est devenu possible avec le développement des sources de lumière à excimère émettant dans ce domaine de longueur d'onde. En effet, il y a quelques années, la production des lampes à mercure basse pression émettant à 185 nm n'intéressaient pas du tous les fabricants de lampes.

Le but principal est la photolyse directe de l'eau par la lumière U.V. au-dessous de 200 nm afin de générer les radicaux hydroxyles responsables de la dégradation de la matière organique contenue dans l'eau.



Cette particularité de l'irradiation à 172 nm nécessite la conception de nouvelles installations afin d'optimiser cette technique déjà très prometteuse. Vu la non-disponibilité des lampes à excimère, seuls quelques groupes de recherche sont actifs dans ce domaine (Legrini et coll.,1993).

I.4.2.4.1. Efficacité et développement du procédé V-U.V.

Le développement des sources lumineuses dans l'ultraviolet du vide (lampes à excimère au xénon) émettant à une longueur d'onde de 172 nm \pm 12 nm avec des puissances électriques pouvant atteindre les 1000 W, a considérablement élargi le domaine expérimental pour la lutte contre la pollution environnementale.

La décontamination de l'eau en utilisant des lampes à excimère de 150 W placées dans un réacteur photochimique de forme cylindrique a été étudiée par Jacob et coll. (1992b).

Les applications techniques de ce procédé ne se limitent pas qu'aux systèmes aqueux contenant de faibles concentrations en polluants organiques, néanmoins, les limites de concentration dépendent de la structure du composé à oxyder.

Pour certaines géométries de réacteurs, le volume irradié est réduit à une très fine couche située autour de la source lumineuse. Ce volume est rapidement encombré par l'oxygène qui dépend du nombre de radicaux hydroxyles produits par unité de temps, de l'efficacité de la réaction de photolyse de l'eau (réaction I.26) et de la compétitivité de la réaction des radicaux organiques avec l'oxygène dissout (réaction I.5).

Les lampes à excimère au xénon produisent de très grandes concentrations locales de radicaux HO \bullet et par conséquent, de radicaux organiques. Si la quantité d'oxygène dissout est insuffisante, ces radicaux organiques peuvent facilement se polymériser. La conception des réacteurs photochimiques doit donc tenir compte de la distribution et de la logistique de l'oxygène dans le volume réactionnel irradié.

En général, le procédé V-U.V. est une technique très simple et présente l'avantage d'opérer sans l'addition de produits chimiques. La conception de nouvelles lampes dans le domaine de l'ultraviolet du vide ouvre de nouvelles et très prometteuses perspectives sur l'irradiation directe d'eau contenant des micropolluants.

I.4.2.4.2. Travaux antérieurs concernant le procédé V-U.V.

Étant donné la faible disponibilité des lampes à excimère, seul un petit groupe de chercheurs sont actifs dans ce domaine.

Jacob (1992a) a étudié la dégradation d'un certain nombre de substrats modèles tels que 4-chlorophénol, xylydine, 3-méthyl-isoxamine et diméthyl-3-nitrobenzène. Les expériences sont menées dans un réacteur fermé, à recirculation, de 1 litre de volume irradié par une lampe à excimère.

L'effet sur la vitesse de réaction de plusieurs paramètres réactionnels tels que la concentration en substrat, le volume du réacteur, la température et le débit de recirculation a été examiné. Les résultats montrent que 90% du COT de 4-chlorophénol et de xylydine sont éliminés en 120 minutes de réaction.

I.4.2.5. Procédé semi-conducteur/U.V.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation à température ambiante faisant intervenir un semi-conducteur dans sa bande interdite. Le procédé permet d'oxyder complètement les composés organiques et inorganiques dissous dans l'eau. L'utilisation de photocatalyseurs, éventuellement dopés en masse ou en surface par divers additifs, a fait de grands progrès en rendement de conversion et en fiabilité et représente un domaine de recherche très prometteur.

I.4.2.5.1. Propriétés photocatalytiques des oxydes semi-conducteurs

L'activité d'une certaine catégorie de catalyseurs dits photosensibles ou photocatalyseurs est étroitement liée aux conditions d'illumination et cesse dès que s'éteint la source lumineuse qui l'engendre (Papazian et coll., 1957). Les métaux et leurs oxydes et plus généralement les semi-conducteurs, représentent dans ce groupe une classe non négligeable. La présence de défauts physiques (lacunes et défauts interstitiels) dans les cristaux ioniques, tels que les oxydes, constitue l'un des mécanismes par lequel apparaît la semi conductibilité (Esmel, 1985).

Les propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs sont liées au peuplement de la bande de conduction. En effet, l'irradiation d'un semi-conducteur par une lumière d'énergie au moins égale à sa largeur de bande interdite conduit à la création d'une paire d'électron/trou par éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. En effet, dans un semi-conducteur à l'état fondamental, les électrons occupent les états d'énergie les plus bas autorisés par le principe de Pauli. Ces états constituent la bande de valence. Par excitation monophotonique les électrons accèdent à la bande de conduction où ils sont à l'état d'électrons quasi-libres laissant ainsi une lacune dans la bande de valence. Celle ci correspond à un excès de charges positives qui peuvent migrer dans le cristal. On considère cette lacune comme une quasi-particule de charge positive : le trou (h^+).

Les propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs sont attribuables à la création de ces quasi-particules (Herrmann et coll., 1983) et elles se manifestent dans le domaine U.V.- visible. Il semblerait que la densité excitonique surfacique du catalyseur soit responsable de son efficacité (Nakabayashi et coll., 1983). En effet, si la création d'électron/trou (e^-/h^+) se produit à proximité de l'interface, ils peuvent être pris soit par les mêmes états de surface conduisant ainsi à une recombinaison électronique, soit réagir avec les divers corps présents dans la solution. Ces interactions aboutissent alors à des réactions chimiques. Cette propriété photoconductrice de certains oxydes métalliques notamment TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , WO_3 contribue au maintien de l'équilibre de notre environnement par destruction de composés organiques en solution aqueuse dans le milieu naturel.

I.4.2.5.2. Choix du photocatalyseur

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non-toxicité et la stabilité dans le noir au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Ces considérations sont

importantes dans un procédé de traitement des eaux. Plusieurs auteurs ont examiné une variété de semi-conducteurs lors de l'oxydation de composés organiques. TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Sb_2O_4 et WO_3 ont été testés par Herrmann et coll. (1983) dans des solutions d'acide oxalique. En présence de ZnO , il y a photocorrosion. L'activité photocatalytique de Sb_2O_4 était cependant nulle et celle de WO_3 limitée. TiO_2 a donné la meilleure activité photocatalytique.

Barbeni et coll. (1985) ont testé TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 et SnO_2 pour l'oxydation du pentachlorophénol. TiO_2 a donné la vitesse de consommation du pentachlorophénol la plus élevée. Okamoto et coll. (1985) ont testé TiO_2 , ZnO , FeO et CdS pour l'oxydation du phénol. TiO_2 n'a pas montré de photocorrosion contrairement à ZnO avec lequel ils ont mesuré une quantité significative de Zn^{2+} dans le milieu réactionnel. Dans toutes les comparaisons faites, TiO_2 s'impose comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique.

La forme cristallographique active de TiO_2 est la forme anatase (Matthews, 1987a). Alors que Frank et coll. (1977) ont montré l'existence d'une activité limitée de la forme rutile pour l'oxydation des cyanures, Okamoto et coll. (1985) ont observé une activité nulle de la forme rutile pour l'oxydation du phénol.

Les photocatalyseurs sont généralement utilisés sous forme de poudre en suspension (taille des particules de l'ordre du nanomètre). Toutefois, beaucoup de travaux ont aussi été réalisés avec des colloïdes, particulièrement lors de l'étude des premières étapes du procédé (Rothenberger et coll., 1985 ; Pelizzetti et coll., 1993a).

Xu et coll. (1999) ont étudié l'influence de la taille des particules de TiO_2 sur la photodégradation du bleu de méthylène. Ils ont constaté que la diminution du diamètre des particules de TiO_2 provoquait une augmentation de la vitesse d'adsorption du bleu de méthylène et de l'activité photocatalytique du TiO_2 .

Les semi-conducteurs peuvent aussi être attachés ou incorporés à des supports immobilisés. Les procédés utilisant ce type de photocatalyseurs permettent d'éviter les étapes de séparation du solide de la solution et ils conduisent à des installations fonctionnant en continu. Des exemples de photocatalyseurs immobilisés sont : TiO_2 incorporé dans de l'argile (Yoneyama et coll., 1989), déposé sur du verre fritté (Kottelat, 1989), des tubes en verre (Matthews, 1987b), du quartz et de l'acier inoxydable (Fernandez et coll., 1995), de la silice (Alemany et coll., 1997) et du Téflon (Hua et coll., 1995 ; Ahmed et coll., 1999). Chang et coll. (2000) ont étudié la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol sur une couche mince de TiO_2 immobilisée sur la paroi intérieure du réacteur. Ils ont mis en évidence l'existence d'une épaisseur optimale de catalyseur qui conduit à une vitesse de dégradation maximale.

Crittenden et coll. (1997a) ont combiné l'adsorption à la photocatalyse pour le traitement d'une eau polluée et ce, en imprégnant l'adsorbant avec un catalyseur photoactif et en utilisant le tout comme garnissage dans une tour de purification de l'eau.

Différentes combinaisons de semi-conducteurs ont été utilisées de même que des combinaisons de semi-conducteurs et de composés non-conducteurs (Green et coll., 1992 ; Vinodgopal et coll., 1995), avec parfois des résultats bénéfiques. En effet, des semi-conducteurs sont parfois utilisés avec de petites quantités de matériaux comme le platine, le ruthénium, le cuivre, mais il ne semble pas que ces métaux augmentent de manière significative l'activité du catalyseur (Sclafani et coll., 1990 ; Lindner et coll., 1997). Cependant, Chen et coll. (1999) ont

constaté une grande accélération de la réaction de dégradation du méthanol et de l'éthanol catalysée par du TiO₂ métallisé avec 1% de platine.

Rachimoellah (1988) a testé l'activité catalytique du TiO₂ modifiée par imprégnation de différents constituants, soit des ions métalliques (le vanadium, le chrome, le cobalt, le molybdène, le cuivre, le manganèse, le nickel et l'uranium), soit des colorants capables d'absorber la lumière visible. Des augmentations de vitesse ont été observées dans les deux cas. La vitesse de la photodégradation est alors trouvée multipliée dans certains cas par un facteur de l'ordre de 14.

La littérature insiste sur la grande influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse de photodégradation des polluants organiques. Il est généralement observé que la vitesse de réaction augmente avec la concentration du catalyseur pour atteindre une valeur limite. Cette valeur limite s'explique par une absorption totale de la lumière (Rachimoellah, 1988).

Par ailleurs, certains auteurs révèlent que l'augmentation de la concentration du catalyseur au-delà d'une certaine valeur conduit à une diminution de la vitesse de réaction (Mengyue et coll., 1995 ; Crittenden et coll., 1997b), ce phénomène étant lié à la diffusion et à la réflexion de la lumière par les particules du catalyseur. En effet, l'augmentation de la concentration du catalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de lumière revient à restreindre le volume irradié. Les radiations les plus actives étant produites dans une petite zone annulaire autour de la lampe, plus on restreint cette zone d'absorption, plus on augmente la concentration locale des radiations d'où risque de sur-irradiation et d'inhomogénéisation (Jacob, 1992a).

Rideh (1997) a fait varier la concentration du TiO₂ de 12 à 200 mg/l lors de la photodégradation du 2-chlorophénol. Les résultats ont montré que la vitesse de réaction est d'abord une fonction croissante de la concentration en TiO₂ puis elle atteint un palier pour une concentration en TiO₂ voisine de 200 mg/l.

I.4.2.5.3. Mécanisme de la photodégradation

La littérature fait état de plusieurs études expérimentales utilisant TiO₂ comme photocatalyseur. L'analyse de certaines réactions spécifiques peut nous permettre d'avoir quelques connaissances relatives au comportement de cet oxyde comme catalyseur photoassisté du point de vue qualitatif et phénoménologique.

Pichat et coll. (1982) ont présenté une série d'études relatives à l'oxydation photocatalytique de divers composés organiques en solution aqueuse prenant TiO₂ comme principal catalyseur. Ils ont conclu que la réaction s'opère en phase adsorbée. La plupart des études sont en faveur d'une réaction de surface, ces réactions peuvent être nombreuses. Plusieurs chercheurs se sont penchés sur ce problème et ont proposé de multiples voies. Schiavello (1988) a décomposé le mécanisme réactionnel en différentes étapes qui peuvent être décrites de manière succincte comme suit :

- 1- Transfert de masse des réactifs du sein de la solution vers la surface du catalyseur ;
- 2- Adsorption des réactifs ;
- 3- Photogénération des paires d'électrons-trous dans le catalyseur par absorption de lumière ;
- 4- Séparation des électrons et des trous et migration vers la surface du catalyseur ;

- 5- Réaction des électrons et des trous avec les substances adsorbées
- 6- Désorption ;
- 7- Réaction des intermédiaires en solution.

L'irradiation d'un semi-conducteur par une lumière d'énergie au moins égale à sa largeur de bande interdite conduit à la création d'une paire d'électrons/trous par éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.



Si la création d'électrons trous se produit à proximité de l'interface, ils peuvent :

- Soit se recombiner pour donner de la chaleur (réaction I.28).



- Soit réagir avec diverses espèces de substances adsorbées à la surface du catalyseur. Ces réactions aboutissent à des réactions chimiques.

L'adsorption constitue une étape indissociable d'un procédé de catalyse hétérogène. L'adsorption à la surface du catalyseur présumé est nécessaire et la vérification de la cinétique par un modèle tenant compte d'une adsorption est considérée comme la preuve d'un processus interfacial. On peut envisager l'adsorption d'une molécule neutre ou chargée à la surface du catalyseur. Dans le cas d'une molécule chargée, l'espèce chargée adsorbée peut résulter soit d'une réaction de la molécule adsorbée avec un trou à la surface, soit d'une adsorption dissociative favorisée par des sites métalliques positifs et les sites oxygénés négatifs de l'oxyde du semi-conducteur.

Les réactions primaires des porteurs de charges du semi-conducteur succèdent à l'étape d'adsorption. La deuxième étape après migration vers la surface est la réaction de ces trous et électrons avec les substances du milieu, soit l'oxygène, l'eau et les produits organiques. Les mécanismes seront donc des transferts d'électrons.

La dégradation oxydative complète de la matière organique nécessite la production de réactifs de potentiel redox positif et/ou de radicaux de haute réactivité. TiO_2 offre ce potentiel redox élevé et produit des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui sont reconnus pour être très réactifs. Matthews (1984) donne une série de réactions de formation de radicaux OH^\bullet :

La photolyse de H_2O_2 :



La réduction de Haber-Weiss :



La réaction du type de Fenton :



Les radicaux OH^\bullet peuvent donc aussi résulter de la réduction de l'oxygène pour former l'anion radical superoxyde.



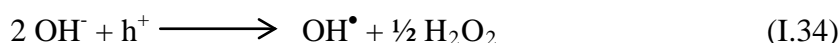
En effet, l'oxygène moléculaire qui doit être présent dans la plupart des processus de dégradation est l'espèce qui accepte les électrons transférés de la bande de conduction du photocatalyseur vers l'oxygène.

La littérature fait état de plusieurs études relatives à l'oxydation photocatalytique des composés organiques. Les travaux sur la photooxydation des alcools aliphatiques ont permis de mettre en évidence l'intervention des espèces oxygénées actives et d'élucider le mécanisme de leur réaction avec les composés organiques. La participation des intermédiaires réactifs oxygénés a été démontrée par Pichat et coll. (1982). Ces auteurs ont mentionné que les échanges d'espèces actives entre oxygène gazeux/surface catalytique et la photooxydation de l'isobutane sont deux réactions parallèles. Ces résultats rejoignent les observations rapportées par Cunningham et coll. (1977). Il a été définitivement établi que la présence d'oxygène est une des conditions indispensables pour la déshydrogénation photocatalytique à l'interface liquide/solide à température ordinaire.

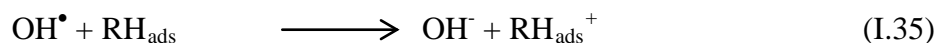
Le transfert de protons pour l'oxydation d'espèces réductrices adsorbées à la surface du catalyseur, tel que l'eau, contribue aussi à la formation des radicaux OH^\bullet à savoir :



Les groupes hydroxydes OH^- jouent un rôle important dans l'occupation des trous et dans la formation de H_2O_2 :



Les composés adsorbés sont oxydés par l'attaque des radicaux hydroxyles formés à l'interface par oxydation de l'eau ou de groupes hydroxydes de surface. Les réactions du radical hydroxyle peuvent être un transfert d'électrons :



La littérature fait largement état de mécanismes réactionnels en faveur de l'oxydation par hydroxylation du substrat adsorbé. Cette démarche est motivée par la détection de composés intermédiaires hydroxyles. Matthews (1984) a détecté des isomères d'acide hydrobenzoïque en solution à partir d'acide benzoïque, qu'il explique par l'hydroxylation du substrat à l'interface. Pruden et coll. (1983) et Ollis et coll. (1984) supposent l'attaque de la molécule de trichloroéthylène et de dichloro1,2-éthane par le radical OH^\bullet pour expliquer, respectivement, la détection en solution des intermédiaires dichloroacétaldéhyde et chlorure de vinyle. Barbeni et coll. (1984) ont proposé l'attaque du 4-chlorophénol par le radical OH^\bullet .

L'oxydation photocatalytique des chlorophénols dans les conditions où les radicaux OH^\bullet sont piégés par l'éthanol prouve l'existence d'un autre mécanisme d'oxydation : une oxydation par les trous positifs a été proposée par Peral et coll. (1988) dans le cas de ZnO et par Fox et coll. (1989) dans le cas de TiO_2 . Ce mécanisme est vraisemblable mais il n'a pas été prouvé de façon certaine. L'oxydation directe du substrat par les trous serait ainsi relativement plus importante à fortes concentrations en substrat.

Hidaka et coll. (1985) ont proposé une oxydation directe du noyau aromatique du sulfonate de dodécylbenzène par les trous. Quant à Matthews (1986), il a proposé l'oxydation directe d'un composé quelconque RH :



Afin d'étudier le mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol, Ilisz et coll. (1999) ont utilisé des capteurs de charges (O_2 , Ag^+ , H_2O_2). En présence d'oxygène dissout, la dégradation est principalement liée à la production des radicaux OH^\bullet car des aromatiques hydroxylés sont détectés : catéchol, hydroquinone et 1,2,4-trihydroxybenzène. En présence de Ag^+ , l'oxydation directe par les trous est dominante avec le *p*-benzoquinone comme seul produit intermédiaire identifié. En présence de peroxyde d'hydrogène, les radicaux hydroxyles et l'oxydation par les trous contribuent tous les deux à la dégradation du phénol.

La figure I.3 schématise très simplement le mécanisme réactionnel impliqué dans la réaction photocatalytique. Il est constitué par la représentation des bandes d'énergie du semi-conducteur et l'image géométrique de la particule sphérique (Serpone, 1995).

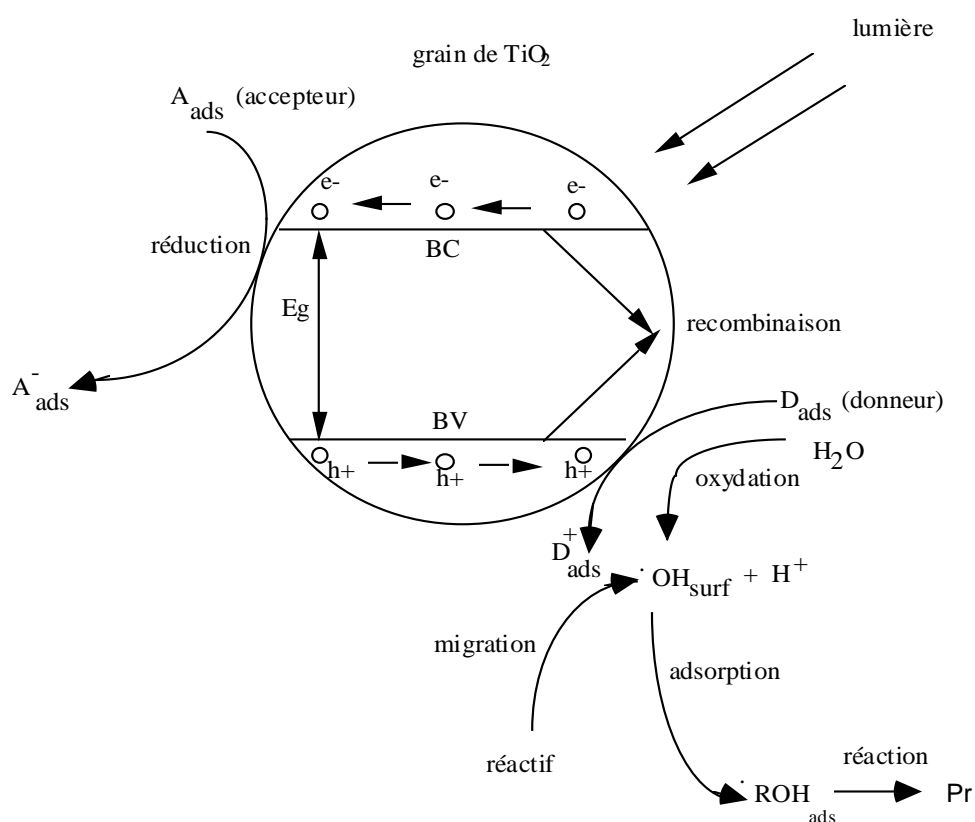


Figure I.3 : Mécanisme de la réaction de photocatalyse

I.4.2.5.4. Travaux antérieurs concernant le procédé semi-conducteur/U.V.

Carey et coll. (1976) ont été les premiers à reporter la dégradation photocatalytique du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO_2 . Après la publication de Carey, plusieurs applications utilisant le procédé $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ ont été étudiées. Le nombre de publications et de congrès en rapport avec ce sujet a augmenté de manière impressionnante ces dernières années. Le pouvoir d'oxydation et de déchloration de TiO_2 irradié a conduit plusieurs auteurs à analyser systématiquement la dégradation par photocatalyse hétérogène d'hydrocarbures halogénés dans l'eau.

Hustert et coll.(1983) ont étudié la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque, du 2,6 dichlorothiamide, du 2,4,5 trichlorophénol etc., dans des suspensions de TiO_2 en phase aqueuse irradiées par une lumière U.V. artificielle ou solaire. La destruction significative de ces produits suggère que le procédé peut être compétitif avec d'autres procédés d'oxydation pour le traitement des polluants organiques dans les eaux industrielles.

La littérature a montré un spectre relativement large d'utilisation de la photocatalyse par des études sur des suspensions de semi-conducteurs. On peut, par exemple, détruire des composés organiques chlorés légers, comme les trihalométhanes, des composés aromatiques chlorés, des acides carboxyliques et des polluants très toxiques comme l'atrazine. Ce sont les organochlorés qui constituent l'orientation principale de la photocatalyse.

Okamoto et coll. (1985) ont étudié l'effet de plusieurs paramètres comme la concentration initiale en polluant, le pH, la pression partielle en oxygène, la concentration du TiO_2 ainsi que l'action de certains additifs sur la dispersion de semi-conducteurs pour l'élimination du phénol. Les résultats montrent que le substrat est complètement éliminé après 90 minutes d'irradiation.

Pelizzetti et coll. (1985) ont étudié des vitesses de dégradation complètes pour une famille de polluants importants qui sont les aromatiques chlorés, ceci en irradiant une suspension de TiO_2 avec une lumière simulant le rayonnement solaire. Ils ont mesuré des temps de demi-vie de seulement quelques minutes en présence d'un photocatalyseur par comparaison avec des jours ou des années en l'absence de celui-ci.

Matthews (1987c) a étudié la dégradation d'une grande variété de polluants organiques par le processus $TiO_2/U.V.$ en utilisant un réacteur en verre de forme spirale chargé par une mince couche de TiO_2 . La source lumineuse est une lampe fluorescente de 20 W.

Abdullah et coll. (1990) ont étudié la dégradation de l'acide salicylique, l'aniline et l'éthanol. Ils ont examiné l'effet du pH et d'autres additifs tels que : les ions chlorures, perchlorates, sulfates et nitrates sur l'élimination des matériaux organiques.

Jacob (1992a) a travaillé sur la photodégradation des eaux contaminées industriellement en utilisant des multilampes et des réacteurs à l'échelle semi-pilote alimentés en continu par de l'oxygène et de l'air. Plusieurs paramètres comme la concentration en substrat, la masse du catalyseur, les débits gazeux et liquide ainsi que la température ont été étudiés dans le but d'optimiser le procédé.

Legrini et coll. (1993) ont utilisé un réacteur annulaire semi-fermé et une lampe à mercure de 125 W à moyenne pression pour l'étude de la minéralisation complète de 1,2 diméthyl-3 nitrobenzène et de nitro-xylène contenus dans les rejets d'eaux industrielles. Ils ont étudié l'effet de plusieurs dispersions de semi-conducteurs, de la longueur d'onde et de la concentration en H_2O_2 sur la vitesse de réduction de COT.

L'influence de la présence d'agents capteurs d'électrons tel que H_2O_2 est étudiée lors de la dégradation du 4-chlorophénol (Hofstadier et coll., 1994). L'action de H_2O_2 est double : un piègeur d'électrons et un agent oxydant. La vitesse de dégradation de 4-chlorophénol peut être améliorée par l'ajout de H_2O_2 .

Martin et coll. (1995) ont montré que la présence d'oxydants inorganiques dans le processus de $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ augmente la vitesse de dégradation des hydrocarbures chlorés. Ainsi l'addition d'oxydants tels que: ClO_2^- , ClO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et BrO_3^- augmente la vitesse de photodégradation du 4-chlorophénol suivant l'ordre : $\text{ClO}_2^- > \text{IO}_4^- > \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$, alors que le Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} et PO_4^- , présents dans la nature ou dans les eaux polluées, ont montré des effets inhibiteurs sur le procédé de photodégradation. Ils ont constaté aussi qu'en absence de TiO_2 , le ClO_3^- ne montre aucune photoactivité vis à vis du 4-chlorophénol, contrairement au HSO_5^- et MnO_4^- qui ont une rapide réactivité thermique avec le 4-chlorophénol. Ils ont proposé enfin une équation cinétique de la vitesse de dégradation du 4-chlorophénol en fonction de la concentration du 4-chlorophénol, de ClO_3^- , de O_2 et de l'intensité lumineuse.

L'influence de la puissance et du transfert de radiation, du volume total de la solution, de la géométrie du réacteur sur l'efficacité de la réaction photocatalytique a été examinée par Pasquali et coll. (1996) pour l'étude cinétique de la transformation.

Sauvanud (1997) a étudié l'influence des conditions acido-basiques et l'addition d'oxydants divers sur la dégradation de l'atrazine avec le système $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$. Il trouve qu'il est préférable de travailler avec un pH neutre ou faiblement acide et que l'addition de H_2O_2 à 0,1 mmol/l ainsi que de perchlorate à 1 mmol/l est néfaste. Par contre, l'addition de persulfate à 1 mmol/l accélère considérablement la réaction et instaure un pseudo-ordre 0, favorable à la dégradation des faibles concentrations restantes en fin de dégradation. L'effet de l'addition de composés organiques comme le phénol ou l'acide salicylique a des conséquences fortes sur la dégradation de l'atrazine : ces produits sont dégradés avant l'atrazine ; sa vitesse de dégradation est quasi-nulle avant de revenir progressivement à la valeur trouvée pour l'atrazine seule ; cela rallonge d'autant la durée du traitement. Il préconise donc le traitement de l'atrazine à la fin du procédé de purification de l'eau.

Rideh (1997) a tenté d'améliorer les performances de la réaction de photocatalyse du 2-chlorophénol : l'action de l'oxygène ozonisé semble purement additive, en revanche, l'utilisation des ultrasons amplifie l'action photocatalytique de la suspension de TiO_2 .

L'oxydation photocatalytique du 2,4,6-trichlorophénol fixé sur la surface du TiO_2 en phase sèche a été étudiée par Jones et coll. (1997). Ils ont observé un abattement de 20% après 24 heures d'irradiation suivant un mécanisme où ne figure pas la phase aqueuse.

Chemat (1999) a obtenu un abattement de 60% de la quantité initiale en acide humique au bout de 250 minutes sous irradiation de 8 lampes U.V. de 8 W chacune.

Burns et coll. (1999) ont examiné l'influence des composés ioniques (Na_2SO_4 , NaHCO_3 , NaCl , MnCl_2 , NiCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , FeCl_3 et MgSO_4) sur la performance de la réaction de photodégradation du trichloroéthane sur un lit fixe de TiO_2 platiné. Il a été trouvé que tous ces composés ioniques avaient un effet inhibiteur sur la réaction sauf le MnCl_2 .

La photocatalyse par TiO_2 a été appliquée à la purification d'une eau contaminée par un fongicide (le matalaxyle) (Topalov et coll., 1999), un herbicide (thiocarbamate) (Vidal et coll., 1999) et des acides benzoïques polycarboxyliques (Assabane et coll., 2000). Les résultats ont montré la complète élimination de ces différents polluants ainsi que celle des produits intermédiaires généralement réfractaires aux procédés classiques de traitement de l'eau.

Selli et coll. (1999) ont étudié la dégradation du tétrachloroéthane par photocatalyse en présence d'acides humiques. L'adsorption de ces acides humiques sur la surface du

photocatalyseur a engendré une diminution de la vitesse de dégradation du polluant et une accumulation des produits intermédiaires toxiques.

Cornish et coll. (2000) ont étudié la dégradation d'une microcystine-LR (de la famille des heptapeptides contenant un acide aminique) par les systèmes $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{U.V.}$. Il a été trouvé que cette cyanobactérie était plus rapidement éliminée en présence du peroxyde d'hydrogène.

A ce jour, la dégradation photocatalytique de nombreux composés en présence de semi-conducteurs a été étudiée. Les vitesses de dégradation directe sont comparées avec celles d'une dégradation photocatalytique. Ces dernières sont généralement plus élevées de plusieurs ordres de grandeur. La littérature a donc confirmé la capacité du procédé $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ à minéraliser un grand nombre de composés organiques dissous ou dispersés dans l'eau. La photocatalyse est soumise à un effort de recherche soutenu dans le domaine du traitement de l'eau.

I.4.2.5.5. Évolution des systèmes photocatalytiques

Les systèmes photocatalytiques qui, ces dernières années, ont été proposés dans la littérature pour la désintoxication de l'eau ont d'abord étudié les réactions photocatalytiques dans le système le plus simple qui soit, à savoir : une suspension dans un réacteur fermé en Pyrex ou en quartz agitée par un barreau magnétique ou par le bullage d'un gaz (air ou oxygène) nécessaire à la réaction. Le matériau du récipient, en général du verre Pyrex, est utilisé en même temps comme filtre optique. L'effet photocatalytique du semi-conducteur a ainsi pu être démontré en évitant en général l'excitation directe du soluté. Dans la plupart des cas, on a pu obtenir la minéralisation complète de composés organiques. La photocatalyse en suspension a fait ses preuves, ce qui permet d'envisager la mise au point d'un système plus évolué. Une première étape consiste à intégrer le pompage. Bideau et coll. (1980) ont réalisé un réacteur fermé avec recirculation. Ils ont maintenu le semi-conducteur en suspension et l'agitation mécanique est remplacée par le pompage de la suspension à travers un tube soumis à l'irradiation d'une source lumineuse U.V..

La présence de très fines particules de catalyseur fait cependant obstacle à une utilisation simple du procédé photocatalytique. L'extraction du solide en suspension est un inconvénient majeur dans ce procédé que l'on souhaiterait exploiter en continu. L'immobilisation du catalyseur a donc logiquement constitué l'étape suivante.

Matthews (1987b) a envisagé l'immobilisation de TiO_2 en vue du développement d'un réacteur photocatalytique. Plusieurs méthodes d'immobilisation de TiO_2 ont été envisagées : fixation de cette poudre sur la surface interne d'un tube en verre enroulé en spirale au centre duquel se trouve un tube fluorescent ou immobilisation du TiO_2 sur de la laine de verre dans un réacteur annulaire. Les configurations sont d'abord soumises à l'irradiation d'une lumière artificielle puis exposées à l'énergie solaire.

Une membrane en céramique d'oxyde de titane supportée sur un tube en verre a été également utilisée dans un réacteur annulaire travaillant en continu (Sclafani et coll., 1993).

L'immobilisation des semi-conducteurs sur des supports solides par des traitements thermiques génère certains problèmes. Une partie de la structure poreuse se perd au cours du traitement. En effet, des études ont montré qu'un traitement à haute température diminue la photoactivité de TiO_2 (Mills et coll., 1993).

Après avoir étudié le système le plus simple qui soit, à savoir une suspension de semi-conducteurs, la photodestruction du 4-chlorophénol a été étudiée dans un nouveau réacteur cylindrique à lit fluidisé (Haarstrick et coll., 1996).

Dans le but de clarifier l'importance des limitations de transfert de masse, Sclafani et coll. (1993) ont comparé la vitesse de dégradation du phénol obtenue avec TiO_2 immobilisé et en suspension. Dans les mêmes conditions, l'efficacité du catalyseur immobilisé est 2,6 fois inférieure à celle de TiO_2 en suspension. La plupart des auteurs pensent que cette différence est due à la disponibilité des sites actifs à la surface du catalyseur. Hofstadier et coll. (1994) ont cependant trouvé le contraire. Ils ont étudié la conception d'un nouveau réacteur photocatalytique avec TiO_2 immobilisé sur des fibres de silice pour la photominéralisation du 4-chlorophénol. La vitesse de dégradation et le rendement quantique obtenus dans ce réacteur sont comparés avec ceux observés dans un réacteur du type slurry. Dans le réacteur avec TiO_2 immobilisé, la vitesse de 4-chlorophénol est 1,6 fois plus élevée et la destruction du COT est 2,8 fois plus rapide. Toutefois, l'utilisation d'un slurry dans le traitement des eaux a plusieurs inconvénients. La séparation des fines particules de TiO_2 est un processus lent et elle cause de sérieux problèmes d'ordre technique et économique qui s'opposent au développement de ce procédé.

La conception d'un photoréacteur avec TiO_2 immobilisé a montré que plusieurs problèmes doivent être résolus avant de passer à l'échelle industrielle. Le photocatalyseur et le photoréacteur sont tous deux concernés (Muradov, 1994). En effet, le développement du processus de dégradation passe par l'élaboration d'une configuration de réacteur permettant d'une part d'immobiliser le catalyseur, et d'autre part de contrôler facilement l'état de surface. De plus, ces réacteurs doivent permettre de suivre la cinétique de la destruction des polluants. Les prochaines étapes de développement du procédé $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ vont donc se focaliser sur des nouvelles idées pour la fixation de TiO_2 et, par conséquent, sur des nouvelles conceptions de réacteurs photochimiques.

L'évolution de ce procédé est encore limitée. Yue (1985) ont étudié le dimensionnement de réacteurs photochimiques, il a souligné que la recherche de modèles pour les réacteurs en photocatalyse hétérogène exige davantage de systématique dans les études expérimentales, en particulier dans le domaine de l'optimisation et de la conception des réacteurs. La complexité de mise au point de modèles a été mise en évidence par Alfano et coll. (1986). Cette complexité provient de l'absolue nécessité de tenir compte d'au moins quatre modèles pour une définition complète du système :

- 1- modèle pour la source lumineuse ;
- 2- modèle pour la cinétique chimique ;
- 3- modèle pour la mécanique des fluides ;
- 4- modèle pour l'absorption de la lumière.

En tenant compte de l'interconnexion entre ces quatre sous-modèles, on peut espérer établir le modèle complet d'un réacteur photochimique.

L'élimination des contaminants de l'eau par photochimie a été conduite sur trois niveaux : à l'échelle du laboratoire, à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle. Le traitement de l'eau par photocatalyse est un domaine relativement récent mais de plus en plus répandu. Le développement de ce processus pour une minéralisation complète des polluants organiques a été testé pour une large variété de produits chimiques. Néanmoins, il reste surprenant que seulement

très peu d'expériences soient performantes à l'échelle pilote et industrielle (Pelizzetti et coll., 1993b).

Il existe actuellement quelques installations utilisant l'énergie solaire pour traiter des eaux potables (Matthews, 1991). Le stade le plus avancé est le travail réalisé par Sandra Nation Laboratories (Pacheco et coll., 1990 ; Alpert et coll., 1990). L'objet de leurs recherches est de montrer la compétitivité économique du procédé solaire dans la désintoxication de l'eau. Des miroirs paraboliques sont utilisés pour concentrer la lumière du soleil sur des tubes de verre, les débits d'eau sont de l'ordre de 100 l/mn pour des temps de séjour de 2 à 5 minutes. De plus, le procédé a déjà trouvé des applications techniques pour des petites unités de traitement des eaux usées ainsi que pour la production d'eau ultra-pure pour les industries pharmaceutiques et micro-électriques (Legrini et coll., 1993).

I.5. RENDEMENT QUANTIQUÉ D'UNE RÉACTION PHOTOCHEMIQUE

En photochimie la connaissance du rendement quantique est fondamentale. Par définition, le rendement quantique ϕ d'un processus photochimique s'identifie au rapport du nombre de molécules (n) qui réagissent selon ce processus, au nombre de photons absorbés (I_{abs}) par le système durant le même intervalle de temps et dans le même volume. Il est donné par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{\frac{dn}{dt}}{I_{\text{abs}}} \quad (\text{I.36})$$

La détermination expérimentale du rendement quantique implique donc la mesure du nombre de molécules transformées chimiquement ainsi que celle du nombre de photons absorbés. La première mesure relève de la chimie analytique, la seconde mesure fait l'objet de l'actinométrie. Son principe est fondé sur l'irradiation d'une substance de référence dont le rendement quantique connu est constant dans le domaine de longueur d'onde émis par la lampe. Le flux photonique absorbé par l'actinomètre I_{abs} est lié au flux photonique incident I_0 par l'équation (I.37) :

$$I_{\text{abs}} = I_0(1 - e^{-D}) \quad (\text{I.37})$$

où D : densité optique de la solution actinométrique

L'une des propriétés capitales de l'actinomètre est de garantir une absorption totale pour qu'on puisse confondre l'intensité absorbée I_{abs} avec l'intensité incidente I_0 . Le rendement quantique est alors donné par l'équation (I.38) :

$$\phi = \frac{\Delta n}{I_0 t} \quad (\text{I.38})$$

I.6. CHOIX DE LA SOURCE LUMINEUSE

Deux facteurs principaux déterminent le choix d'une source lumineuse : la distribution spectrale de la lumière émise par cette source et sa puissance.

I.6.1. Distribution spectrale

La distribution spectrale doit être adaptée aux spectres d'absorption et d'activation du réactif, ce qui détermine le type de lampe à utiliser. Le choix est moins restreint s'il est possible d'employer des filtres ou des solutions filtrantes pour délimiter le domaine spectral d'irradiation et réaliser ainsi une excitation aussi sélective que possible (Braun 1991).

Différentes fréquences lumineuses peuvent être utilisées pour déclencher des réactions différentes sur la même substance chimique.

Le domaine de longueur d'onde généralement utilisé en photochimie se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) ; ce qui correspond à des énergies comprises entre 600 kJ.mol^{-1} ($140 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et 170 kJ.mol^{-1} (40 kcal.mol^{-1}) (Braun et coll., 1991).

Pour la lumière orange ($\lambda \approx 600 \text{ nm}$), la valeur de l'énergie est de 45 kcal.mol^{-1} . Cette énergie est suffisante pour rompre certaines liaisons covalentes assez faibles, mais il faut un rayonnement ultraviolet pour rompre les liaisons (Carbone-Carbone) et d'autres liaisons dont l'énergie est supérieure à 72 kcal .

Les radiations dans le proche infrarouge sont peu énergétiques pour créer des états électroniquement excités par absorption monophotonique. Les radiations très énergétiques (200 nm) sont difficilement utilisables d'un point de vue technique.

I.6.2. Puissance de la source lumineuse

La puissance rayonnante nécessaire, et donc la puissance électrique de la source lumineuse, peuvent être déterminées en fonction de la masse de produit à transformer par unité de temps. Suivant son type et sa puissance, les paramètres géométriques d'une source lumineuse varient. Ces paramètres conditionnent la forme du champ lumineux : avec des lampes à arcs courts munies d'un réflecteur (ou avec des lasers), on obtient des faisceaux de lumière quasi-parallèles. Toutes les autres sources, y compris les arcs courts sans réflecteur, émettent la lumière dans toutes les directions. Le réacteur photochimique devra être adapté à la forme du champ lumineux engendré par une source de géométrie donnée.

I.6.3. Énergie solaire

Compte-tenu des contraintes dans le choix de la source lumineuse, celle-ci a été l'objet d'une attention particulière. Un cas intéressant est celui de l'énergie solaire dont la photocatalyse vise l'utilisation. C'est dans les années 80 que la chimie de l'environnement s'est penchée sur la photocatalyse et l'utilisation potentielle de l'énergie solaire dans le but de la stocker sous forme chimique ou à des fins de dégradation de contaminants organiques dans l'eau. Cette méthode de traitement de l'eau a l'avantage d'être opérationnelle dans le domaine U.V.-A, domaine où le spectre solaire contient 1% de photons efficaces pour la photoexcitation du catalyseur (Matthews, 1991).

Matthews (1986) a réalisé une configuration utilisant l'énergie solaire : il s'agit d'un réacteur annulaire constitué d'un tube en verre borosilicaté. Le réacteur solaire a été comparé à un réacteur annulaire équipé d'une lampe à mercure en position centrale. Ces deux systèmes ont été utilisés pour la dégradation d'une solution de 4-chlorophénol. La comparaison des vitesses de production de CO_2 donne un rapport d'environ 3,5 en faveur de la configuration utilisant l'énergie solaire. Une troisième configuration a été testée par cet auteur sous irradiation solaire : un réacteur à faces parallèles. D'après l'auteur ce type de réacteur paraît être le plus économique pour le traitement de l'eau à l'échelle industrielle.

La photodécomposition des trihalométhanés et des trichloroéthylènes utilisant le TiO_2 irradié par la lumière solaire a été aussi démontrée (Malato et coll., 1995).

I.7. CONCLUSION

A travers cette étude bibliographique, nous avons montré que les systèmes photochimiques, contrairement à d'autres méthodes de traitement de l'eau, pouvaient dégrader complètement des composés organiques non biodégradables. Cependant, malgré l'importance des travaux réalisés, l'effet de certains paramètres physico-chimiques et de la nature de l'oxydant, sur la vitesse de réaction ainsi que le mécanisme réactionnel de la réaction suscitent actuellement plus d'intérêt pour une modélisation complète de la cinétique de réaction.

Notre étude portera sur la photodégradation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'U.V.. Les expériences seront réalisées à l'échelle du laboratoire dans un réacteur photochimique annulaire équipé d'une lampe U.V..

Ce travail vise trois objectifs principaux :

- ◆ Effectuer la dégradation du phénol par différents procédés dont la photolyse simple, l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène et l'oxydation par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MnO}_4^-$.
- ◆ Étudier la cinétique de photoélimination du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$;
- ◆ Montrer l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les performances de la réaction de photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$.

INSTALLATION
EXPÉRIMENTALE, ANALYSE
ET PROCÉDURE

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPERIMENTALE, ANALYSE ET PROCEDURE

II.1. INSTALLATION EXPERIMENTALE

Une installation expérimentale a été conçue et réalisée à l'échelle du laboratoire afin d'étudier la réaction de photodégradation du phénol en milieu aqueux et dilué par le procédé $H_2O_2/U.V.$. Les principaux éléments du dispositif expérimental sont représentés sur la figure (II.1).

Cette installation comprend principalement un réservoir et un réacteur photochimique annulaire équipé d'une source d'irradiation U.V. La recirculation de la solution réactionnelle se fait par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge du type Marquis MKP. En aval de la pompe se trouve une vanne et un by-pass qui sert à sélectionner la gamme de débits à utiliser. Cette vanne est équipée d'un robinet pour la vidange du réservoir.

Le débit de recirculation de la solution réactionnelle est contrôlé en amont du réacteur photochimique grâce à un débitmètre à flotteur dont la courbe d'étalonnage est donnée en annexe I.

II.1.1. Réservoir

Le réservoir est conçu et réalisé selon les normes de HOLLAND et CHAPMAN (1966). C'est une cuve en Pyrex de forme cylindrique à fond bombé de 23,6 cm de diamètre (figure II.2). Elle est munie de quatre chicanes en plexiglas fixées perpendiculairement à la paroi de la cuve avec une largeur égale au dixième du diamètre de la cuve.

Afin d'homogénéiser la solution réactionnelle, un mobile d'agitation mécanique a été placé sur l'axe du réacteur. Ce mobile, une turbine de Rushton à 6 pales, confère au liquide un mouvement radial vers les parois de la cuve. Ces turbines aspirent axialement la solution et la refoulent radialement vers les parois. Cependant, l'aspiration par la pompe combinée au mouvement rotatif de la solution agitée a engendré un vortex qui a provoqué la cavitation de la pompe. Par conséquent, pour la suite des expériences, l'agitation mécanique a été supprimée et l'homogénéisation du mélange réactionnel a été assurée par le mouvement de recirculation ainsi que l'action de bullage de l'air pour les expériences effectuées en présence d'oxygène. En effet, Cette cuve est équipée d'un distributeur de gaz (air) dont le débit est mesuré à l'aide d'un rotamètre dont la courbe d'étalonnage est donnée en annexe I.

Nous utiliserons un volume de 5 litres de différentes solutions diluées de phénol.

II.1.2. Réacteur photochimique

Le réacteur photochimique est un réacteur annulaire à doubles compartiments et à écoulement continu (figure II.3). La source d'irradiation est placée dans l'axe du réacteur.

Le mélange réactionnel est pompé dans le volume annulaire contenu entre les deux cylindres coaxiaux de 60 mm et 100 mm de diamètre. La capacité de ce compartiment est de 1,8 litres.

L'isothermicité de la température de la solution réactionnelle est assurée par la circulation d'une eau thermostatée à travers le deuxième compartiment compris entre les deux cylindres

coaxiaux de 40 mm et de 60 mm entourant la lampe. Le bain thermostaté utilisé est de marque Huber.

Le réacteur photochimique est calfeutré avec du papier aluminium afin de réfléchir tous les rayons ultraviolets vers la solution et par soucis de prévention des risques de rayonnements U.V. sur les yeux et sur la peau. Ces derniers peuvent subir des dommages irréversibles en cas d'exposition directe et prolongée à des faisceaux lumineux U.V..

II.1.3. Source d'irradiation

L'irradiation est fournie par une lampe U.V. de type Philips HPA 400 W/S en quartz à double culot aux iodures métalliques. Cette lampe émet un rayonnement avec une émission spectrale située principalement entre 300 et 400 nm (annexe II), ces principales caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1.

Afin d'étudier l'influence de la puissance de la lampe sur l'efficacité du procédé photochimique, une deuxième lampe a été utilisée. C'est une lampe du type Philips TLD 15 W/05, ayant une émission intense dans le proche U.V. avec un pic à 360 nm (annexe II). Ces caractéristiques principales sont résumées dans le tableau II.2.

Le circuit électrique permettant la mise en marche des deux lampes est donné en annexe II.

Tableau II.1 : Caractéristiques de la lampe HPA 400 W/S

Puissance Nominale lampe (W)	Tension lampe (V)	Tension minimum alimentation (V)	Temps de mise en régime (min)	Durée de vie moy (h)	Position de fonctionnement	Rayonnement ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) UVA, UVB, UVC,	λ_{max} (nm)
400	125 \pm 15	198	4	750	horizontale \pm 10°	1000 320 50	365

Tableau II.2 : Caractéristiques de la lampe TLD 15 W/05

Puissance (W)	Tension (V)	Longueur totale (cm)	Diamètre (nm)	Durée de vie utile (h)	Position de Fonctionnement	λ_{max} (nm)
15	56	46	25	3000	Quelconque	360

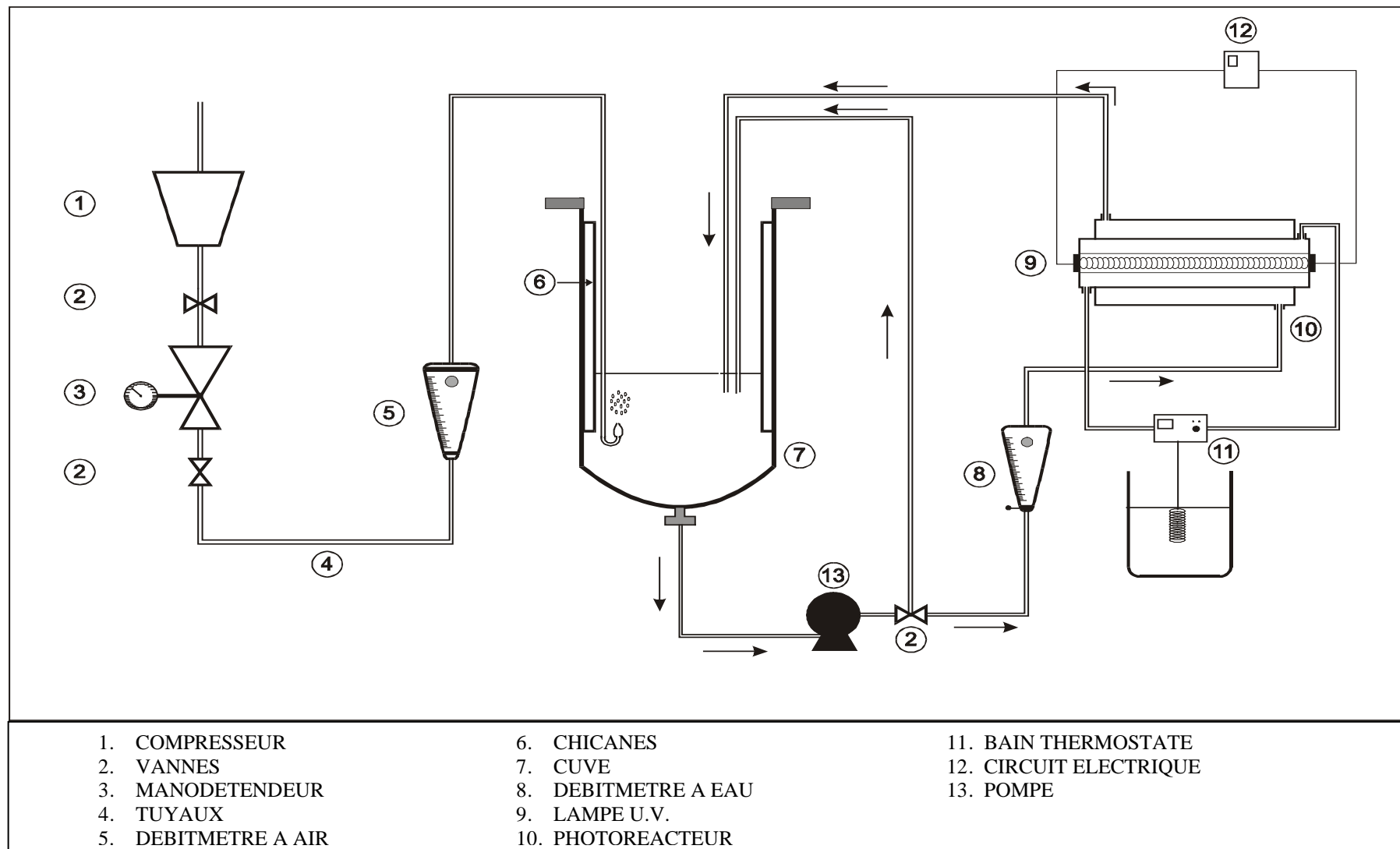


Figure II.1 : Installation expérimentale

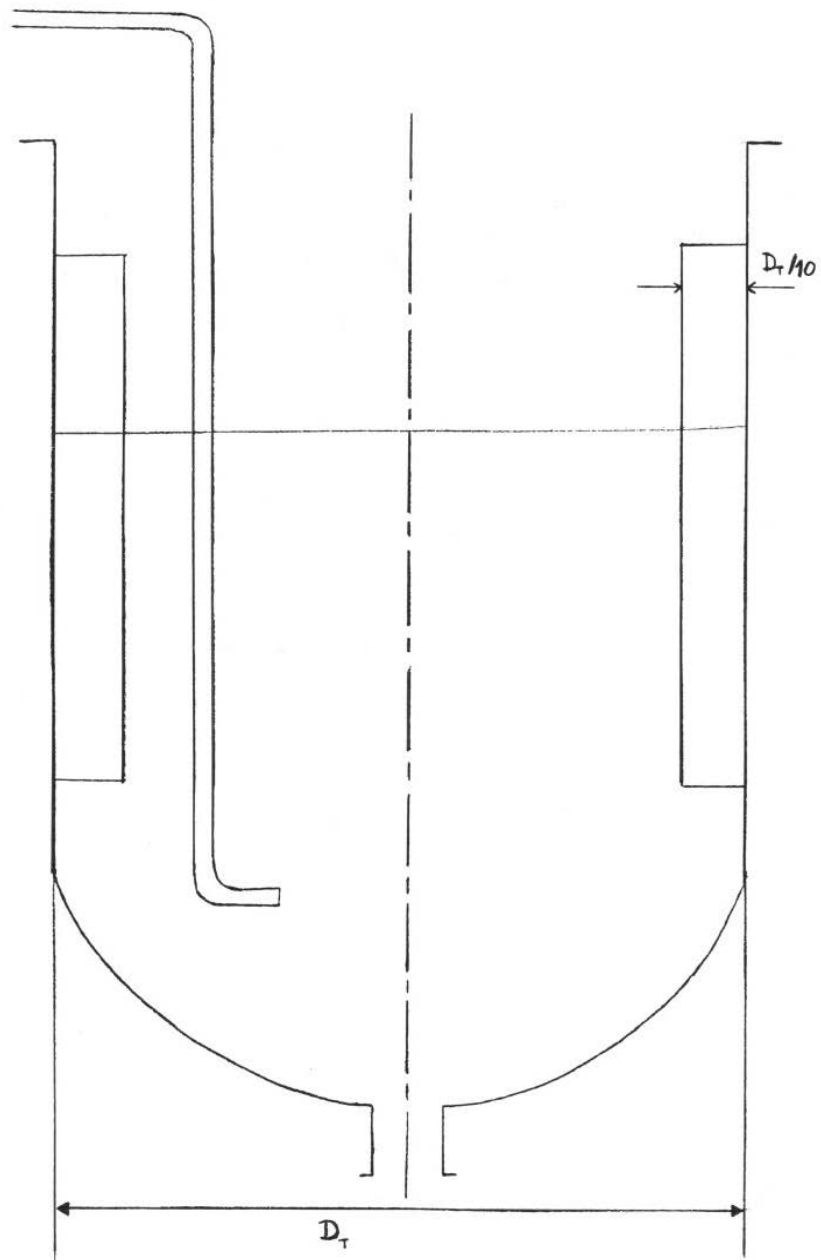


Figure II.2 : Configuration du réservoir

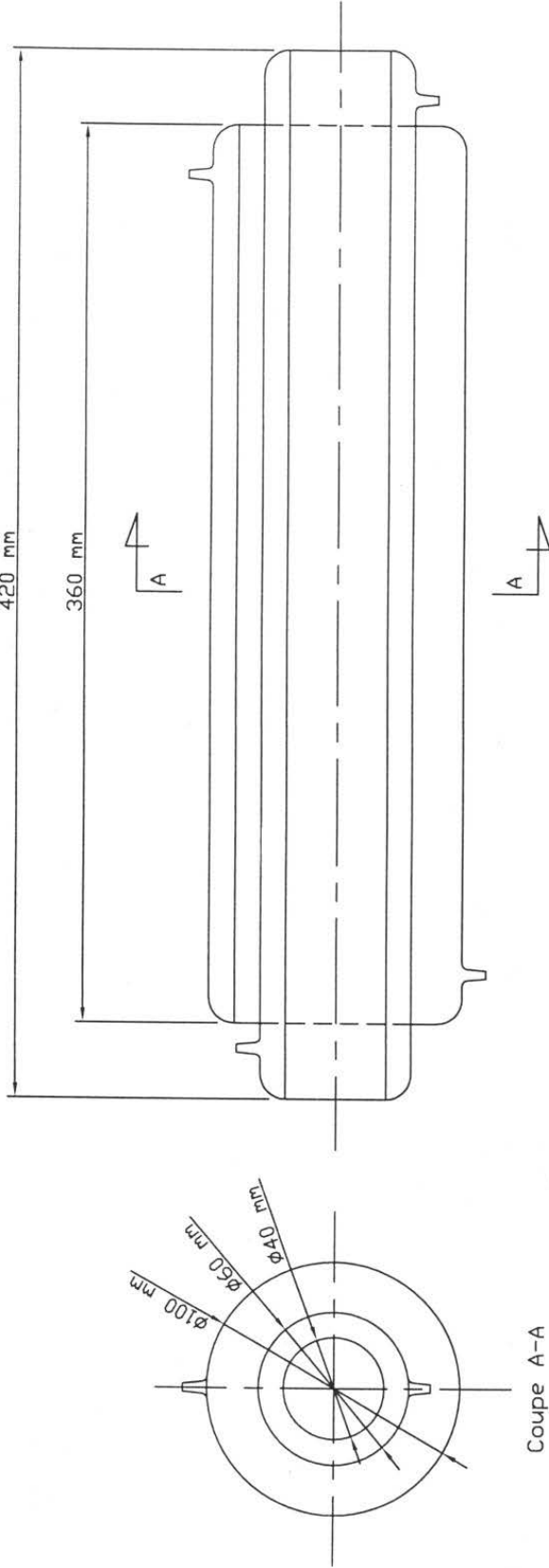


Figure II.3 : Réacteur photochimique

II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions de substrat organique ont été préparées avec de l'eau distillée. Le composé organique utilisé est le phénol en cristaux à 99,5% de pureté (produit PROLABO) de masse molaire de 94,11 g/mol.

Le peroxyde d'hydrogène est une solution de H₂O₂ à 30% volumique (produit PROLABO).

Les différents oxydants chimiques rajoutés au système sont le persulfate de potassium de masse molaire de 268 g/mol et le permanganate de potassium de 158 g/mol (produits PROLABO).

Le pH des solutions a été ajusté au pH désiré par addition d'acide sulfurique à 96% de pureté ou d'hydroxyde de potassium.

II.3. METHODES ANALYTIQUES

Les analyses chimiques ont été effectuées sur des échantillons prélevés à différents temps d'irradiation. La présence d'impureté dans les échantillons a rendu nécessaire une filtration réalisée sur des microfiltres qui sont des membranes en nylon avec des pores de 0,2 µm de diamètre.

La concentration en phénol a été mesurée par spectrophotométrie dans l'U.V. à la longueur d'onde de 269 nm (annexe III).

L'appareil d'analyse utilisé est un spectrophotomètre de type : PYE UNICAM SP8-400 UV/visible à double faisceau dont la courbe d'étalonnage est donnée en annexe (III).

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre étalonné avant chaque utilisation grâce à des solutions tampons.

II.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le réservoir est rempli par 5 litres de solution contenant le phénol et l'eau distillée. En fermant la vanne de by-pass, la pompe est mise en marche pendant 15 minutes afin d'atteindre le régime permanent.

Le débit de recirculation est ensuite réglé en utilisant la vanne de by-pass située en aval de la pompe ainsi que la vanne montée sur le rotamètre.

L'oxydant est ajouté à la solution en circulation. En même temps, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

La prise d'échantillons se fait à des intervalles de temps réguliers : toutes les 10 minutes jusqu'à 40 minutes d'irradiation ensuite chaque 20 minutes et cela pendant près de 3 heures.

Les échantillons sont prélevés dans le réservoir car, étant donné que la vitesse de réaction est lente par rapport à la vitesse de recirculation, la concentration est considérée uniforme dans toute l'installation (Annexe IV).

A la fin de chaque expérience, la lampe est éteinte et l'installation est immédiatement rincée pour éviter les résidus de solution.

Les échantillons sont ensuite filtrés et analysés.

Les paramètres opératoires sont résumés dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Conditions opératoires

Paramètres	Domaines de variation
Concentration initiale en phénol	0,64 – 1,39 mM
Concentration initiale en H ₂ O ₂	17 – 488,5 mM
Débit de recirculation	0 – 0,96 l/mn
pH	4 - 12
Débit d'air	0-30 l/mn
Concentration en KMnO ₄	0,1-1 mM
Concentration en K ₂ S ₂ O ₈	0,1-1 mM

La dégradation du phénol par différents procédés fera l'objet du chapitre suivant.

ÉTUDE DE LA
DÉGRADATION DU PHÉNOL

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DU PHÉNOL

Cette étude expérimentale concerne la dégradation du phénol par différents procédés dont la photolyse simple, l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène et l'oxydation par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$. Il s'agit de montrer l'efficacité de ces procédés à éliminer le phénol dans une solution aqueuse et de comparer leurs performances.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, les essais expérimentaux ont été refaits plusieurs fois. Un exemple est donné en Annexe V.

III.1. Photolyse simple du phénol

Lors de l'étude de la dégradation du phénol par photolyse simple, la solution de phénol est exposée uniquement aux rayons ultraviolets. La figure III.1 montre que pour différentes concentrations initiales en polluant, il y a une décroissance négligeable de la concentration réduite en phénol au cours du temps (rendement de 10% après 3 heures d'irradiation).

Cette faible vitesse de photolyse directe du phénol peut s'expliquer par la faible valeur du rendement quantique de la réaction. En effet, les valeurs des rendements quantiques de photolyse disponibles dans la littérature (irradiation U.V. à 313 nm) donnent des valeurs de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ pour le phénol et 10^{-3} pour le trinitrotoluène. Par contre, pour le chlorobenzène qui se dégrade bien par photolyse simple, la valeur du rendement quantique est de 0,5 (Guittonneau et coll., 1988b).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Weir et coll. (1989) qui ont trouvé que la dégradation par photolyse simple des phénols était totalement inefficace du fait que ces composés n'absorbent qu'une très faible proportion de lumière en absence d'oxydant.

La photolyse simple semble inefficace pour la dégradation des phénols, mais les rayonnements U.V. peuvent causer l'excitation électronique de nombreux composés organiques causant ainsi leurs photodécompositions.

Guittonneau et coll. (1988b) ont étudié la dégradation de plusieurs molécules aromatiques en solution aqueuse par photolyse U.V.. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination du chlorobenzène par photolyse directe est plus élevé que celui du (1,2,4-trichlorobenzène) (60% pour le chlorobenzène contre 15% seulement pour le 1,2,4-trichlorobenzène). L'efficacité de la photolyse simple des composés organochlorés semble diminuer lorsque le degré de substitution des atomes d'hydrogène du noyau aromatique par les atomes de chlore augmente.

Nicole et coll. (1991) qui ont procédé à la photolyse du 1,2-dibromopropène ont observé un abattement de 50% de la concentration initiale en 1,2-dibromopropène au bout de 4 heures d'irradiation.

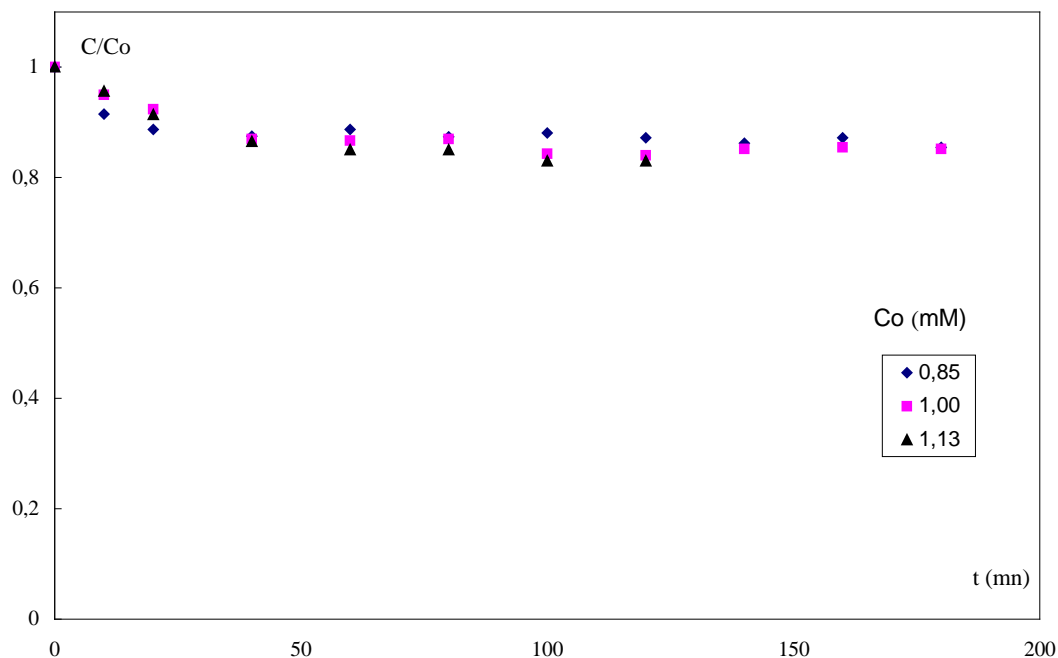


Figure III.1: Évolution de la concentration réduite en fonction du temps en photolyse simple ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

III.2. Dégradation chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène

Pour étudier la dégradation du phénol par action directe du peroxyde d'hydrogène, les expériences ont été conduites en absence de lumière U.V. et en présence de peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations et ce afin de montrer la sensibilité du polluant à l'oxydation chimique.

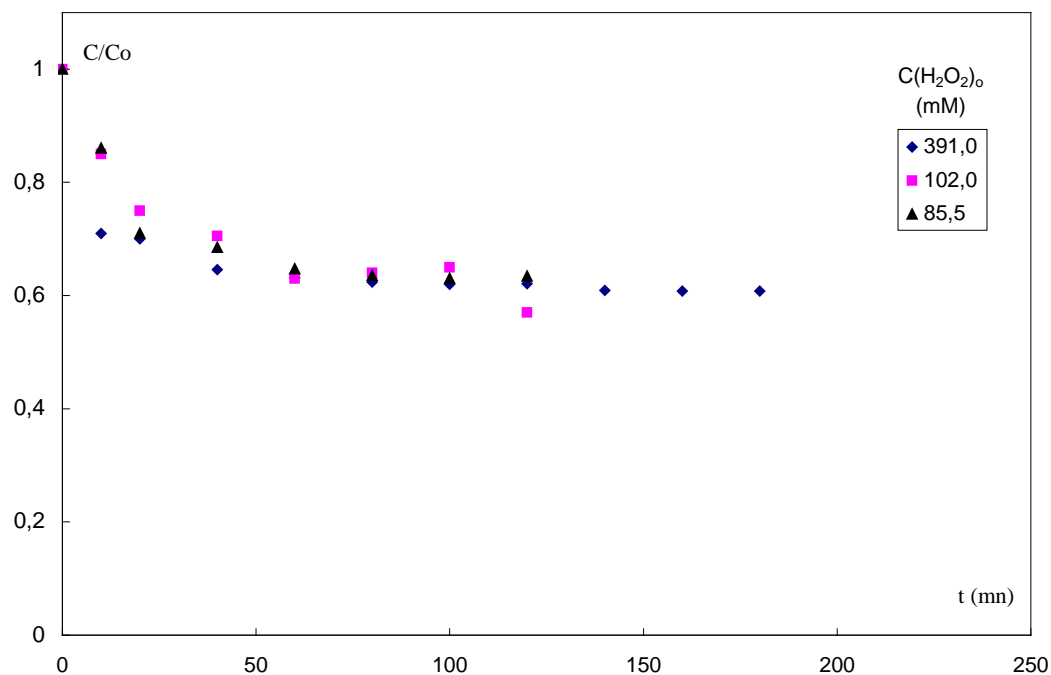


Figure III.2 : Évolution de la concentration réduite en fonction du temps lors de la dégradation chimique du phénol ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $T = 37^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

Bien que faible, nous remarquons sur la figure III.2 qu'il existe une consommation du phénol due à l'action directe du peroxyde d'hydrogène sur le polluant organique. Cependant, au-delà de 80 minutes, la concentration du phénol reste constante ce qui montre la limite du pouvoir de l'oxydant sur la réaction.

Le faible taux de dégradation de cette réaction ne nous permet pas de considérer cette oxydation comme méthode efficace d'élimination du phénol.

III.3. Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$

Lors de l'étude de ce troisième procédé, les expériences ont été réalisées en présence simultanée d'irradiation U.V. et d'oxydant.

Pour tous les essais qui suivront, la dégradation du phénol par le procédé $H_2O_2/U.V.$ a été vérifiée quelles que soient les conditions opératoires.

Nous avons observé lors du déroulement de tous les essais expérimentaux relatifs à la dégradation par le procédé $H_2O_2/U.V.$ que la solution restait transparente jusqu'à un certain temps à partir duquel la réaction s'accompagne d'une coloration rose claire qui devient de plus en plus intense (rouge vif) au cours du temps.

Selon Guittonneau et coll. (1988b), l'évolution de la coloration des solutions en cours de réaction indique que la photolyse des composés aromatiques conduit à la formation de composés polyhydroxylés avant la formation des produits de dégradation du cycle aromatique parmi lesquels l'anhydride carbonique.

Sur la figure III.3 est représentée la cinétique de dégradation du phénol par action chimique du peroxyde d'hydrogène et par le système $H_2O_2/U.V.$. L'examen de ces courbes montre l'existence de trois zones :

- ◆ Dans un premier temps ($t < 60$ mn) durant lequel la solution reste transparente, nous observons une faible décroissance (30% d'abattement) qui semble être due probablement à l'action chimique du peroxyde d'hydrogène sur le polluant.
Par ailleurs, la courbe d'émission spectrale de la lampe U.V. HPA 400 présentée en annexe II, montre que cette lampe émet faiblement à la longueur d'onde de 254 nm qui est favorable au procédé $H_2O_2/U.V.$ (Guittonneau et coll. 1988b). Cette faible émission pourrait causer le retard dans l'action des radicaux hydroxyles sur le substrat organique, ce qui laisse le temps au peroxyde d'hydrogène d'agir directement sur le polluant.
- ◆ Dans un deuxième temps ($60 < t < 80$ mn), parallèlement au pouvoir direct de l'oxydant qui atteint progressivement ces limites, l'action photochimique est initiée, d'où le changement de coloration (de transparente à rose clair).
- ◆ Dans un troisième temps ($t > 80$ mn) durant lequel la solution se colore d'un rouge vif, la réaction s'accélère considérablement grâce au grand pouvoir des radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel à partir de la photolyse de H_2O_2 .

Ces trois zones sont mises en évidence par le tracé des vitesses de dégradation $r' = \frac{d\left(\frac{C}{C_0}\right)}{dt}$ en fonction de la concentration en phénol représenté sur la figure III.4. Ces vitesses sont déterminées à partir de la courbe cinétique de dégradation du phénol par le procédé H₂O₂/U.V. (figure III.3). Les valeurs de ces vitesses sont données dans le tableau III.1.

En effet, l'examen des courbes sur la figure III.4 montre l'existence de deux périodes distinctes séparées par une période de transition. Ces deux périodes que nous appellerons ultérieurement période des temps courts et période des temps longs, sont caractérisées par une évolution linéaire de la vitesse prouvant ainsi que la réaction est d'ordre 1 par rapport au phénol durant ces deux périodes avec une nette accélération de la réaction durant les temps longs. Nous étudierons plus en détail la cinétique de dégradation du phénol dans le chapitre IV.

Tableau III.1 : Valeurs des vitesses de dégradation du phénol au cours du temps

t (mn)	10	20	30	40	50	60	80	100	110	120	130
C/Co	0,930	0,886	0,835	0,793	0,750	0,715	0,537	0,405	0,330	0,271	0,240
r' (mn ⁻¹).10 ³	5,33	4,76	4,40	4,00	4,00	3,55	9,36	6,66	5,99	4,55	3,25

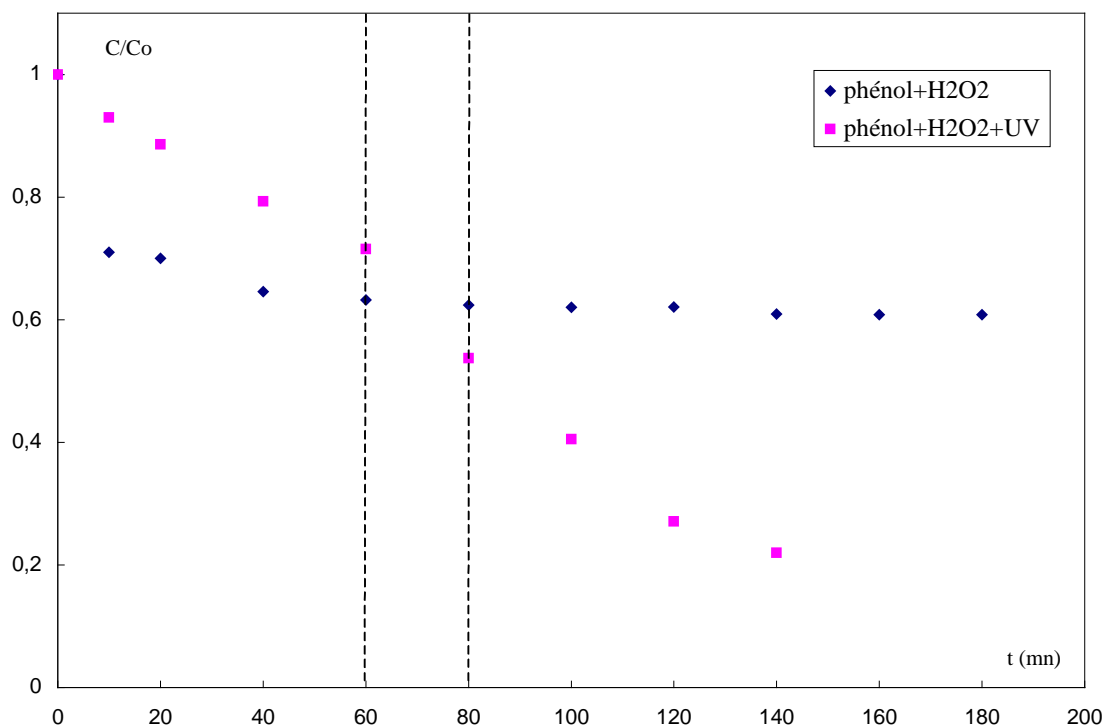


Figure III.3 : Évolution de la concentration réduite en fonction du temps (C₀ = 0,85 mM, C (H₂O₂)₀ = 391mM, T = 37°C, Q = 0,96 l/mn)

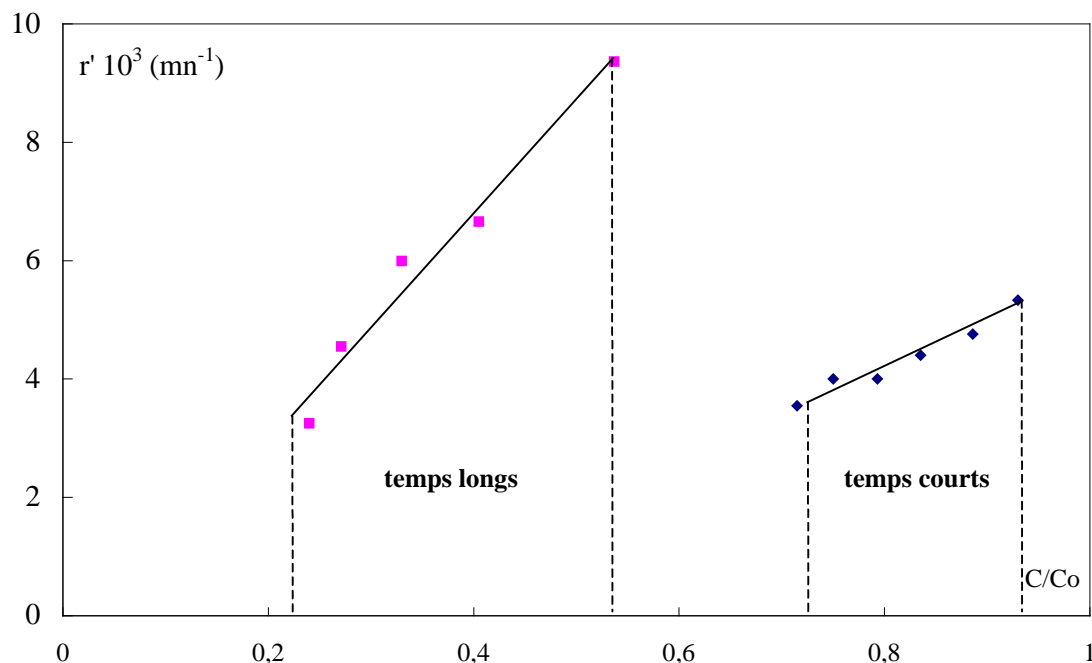


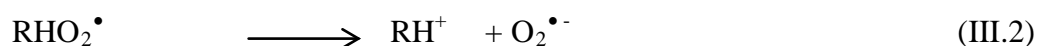
Figure III.4 : Évolution de la vitesse de dégradation en fonction de la concentration réduite ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

III.4. Photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{O}_2$

Ce procédé consiste à photodégrader le phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxygène. Les résultats illustrés sur les figures III.5 et III.6 montrent que la présence de l'oxygène de l'air a une influence sur la décroissance temporelle de la concentration réduite de phénol. En effet, pour deux concentrations initiales en phénol ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$ et $C_0 = 1 \text{ mM}$), les courbes révèlent que l'oxygène accélère la réaction d'élimination du phénol. La combinaison du pouvoir oxydant de l'oxygène avec celui du peroxyde d'hydrogène permet une diminution dans le temps de demi-réaction et dans le temps de dégradation totale par rapport à la réaction réalisée en absence d'oxygène ($Q_{\text{air}} = 0 \text{ l/mn}$).

Ces résultats sont en accord avec la littérature qui fait état de plusieurs travaux qui traitent l'effet positif de la présence de l'oxygène sur la réaction photodégradation.

D'après Bolton et coll., (1992) et Legrini et coll. (1993), cette accélération de la réaction est due à la formation de radicaux peroxydes libres (RHO_2^\bullet) qui sont responsables de la production des anions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ selon les réactions suivantes :



L'anion radical superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ainsi produit entre dans la chaîne de réactions qui permet la production du H_2O_2 qui est l'oxydant majeur dans la photodégradation des polluants organiques selon le mécanisme réactionnel suivant :



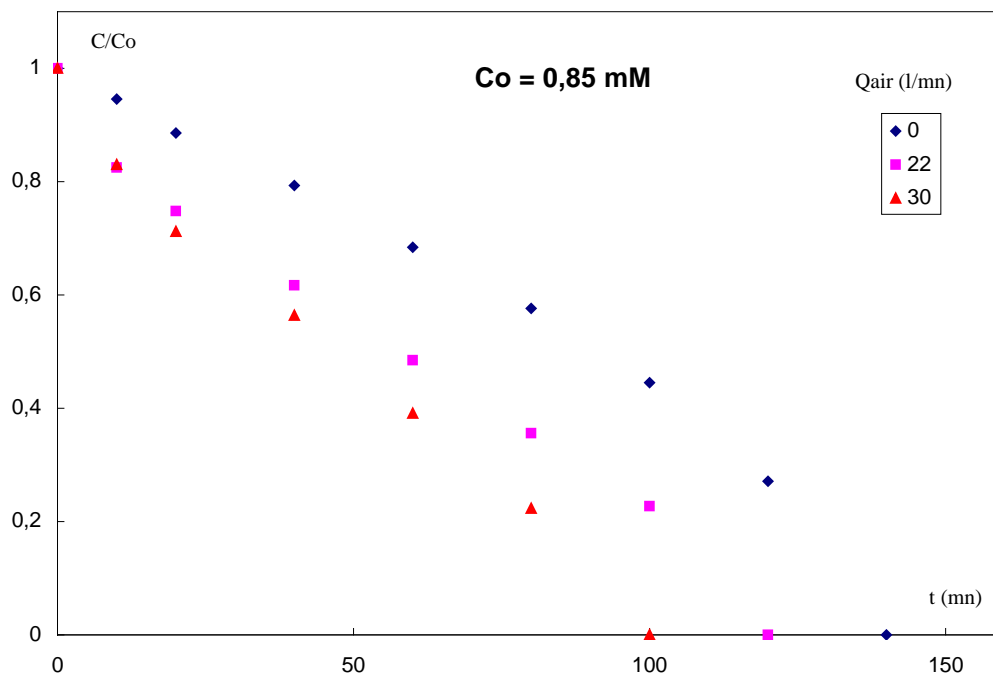
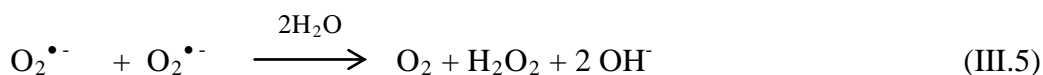
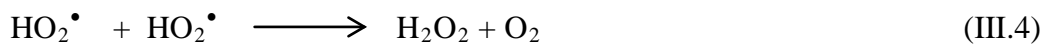


Figure III.5 : Évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différents débits d'air
 ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

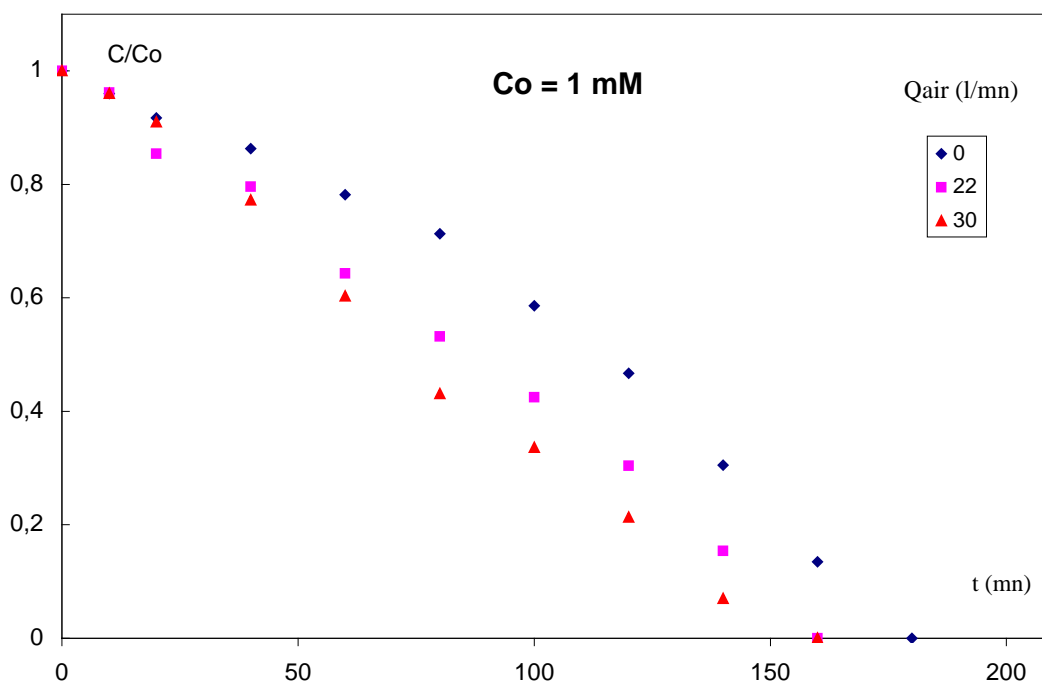


Figure III.6 : Évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différents débits d'air
 ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

III.5. Photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Ce procédé consiste à photodégrader le phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence du persulfate de potassium.

Selon les résultats obtenus, il apparaît que la présence des persulfates dans le milieu réactionnel a un effet négatif sur la réaction de dégradation photochimique du phénol. En effet, l'addition de différentes doses de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ralentit considérablement la réaction comme le montrent les courbes sur la figure III.7.

L'examen de ces courbes révèle qu'en absence de persulfate, la complète élimination du phénol est obtenue au bout de 140 minutes, ce qui correspond à un abattement de 20% seulement de la quantité initiale de phénol en présence de 1 mM de persulfate et 60% en présence de 0,1 mM de persulfate. L'anion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est donc néfaste à la réaction.

Lors des essais expérimentaux, nous avons remarqué que la solution réactionnelle se colore au cours du temps, d'un rouge très vif par rapport au rouge de la solution réactionnelle en absence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ceci a été également observé par Sauvanaud (1997) qui explique cette intensification de la couleur par la photolyse des persulfates.

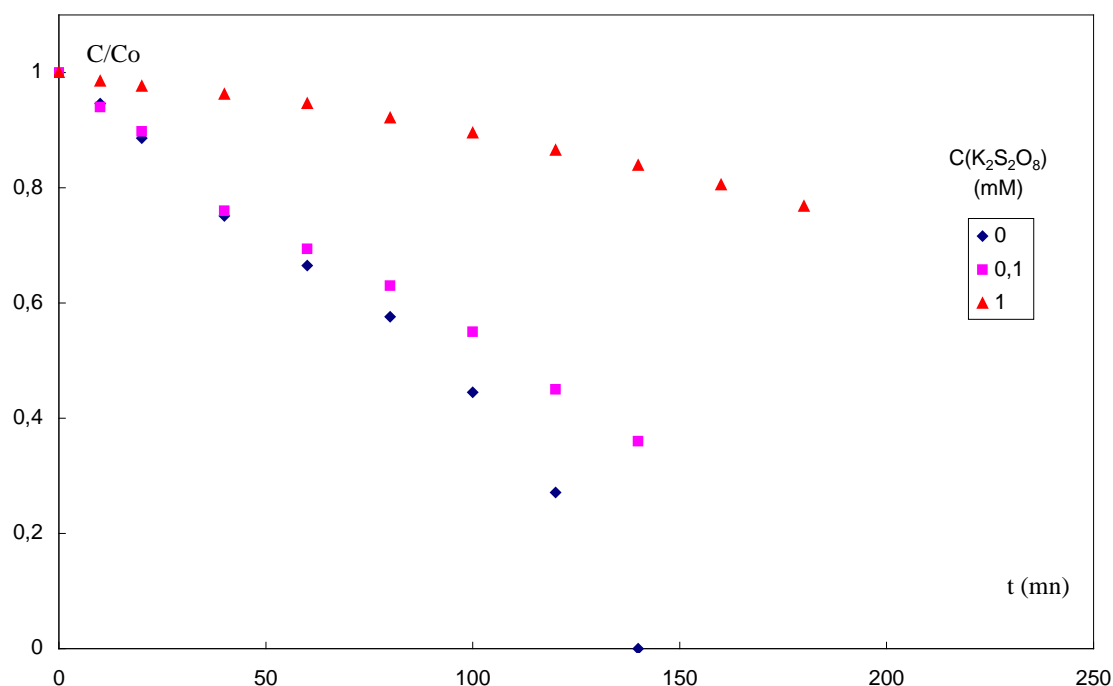
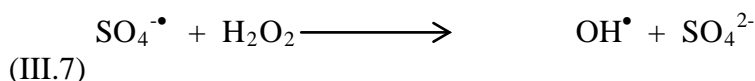


Figure III.7 : Évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour différentes doses de persulfate
($C_0 = 0,85$ mM, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 391$ mM, $Q = 0,96$ l/mn, $T = 37^\circ\text{C}$)

La littérature prévoit la génération, par voie photochimique, de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) par réaction entre l'oxydant H_2O_2 et le radical anion sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Sauvanaud, 1997) suivant les réactions suivantes :

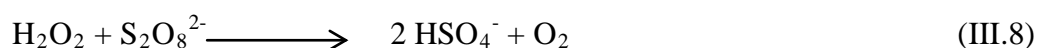




Les radicaux hydroxyles ainsi produits par la réaction III.7 devraient venir s'ajouter à ceux formés par photolyse du peroxyde d'hydrogène et ce afin d'augmenter l'efficacité de la réaction.

Seulement, d'après les résultats obtenus, c'est à dire diminution des performances de la réaction, il semble qu'il y a une compétitivité entre les persulfates et le peroxyde d'hydrogène à absorber la lumière et à être photolysé. Cette compétitivité est apparemment en faveur de la photolyse des persulfates (couleur très rouge de la solution), toutefois, cette réaction est très lente d'où diminution de l'efficacité de la réaction en présence des ions persulfates.

Par ailleurs, les ions persulfates réagissent chimiquement avec le peroxyde d'hydrogène selon la réaction III.8 (Bartlett et coll., 1949), ce qui diminue la quantité de H_2O_2 mise en jeu dans la réaction III.7. Par conséquent, l'efficacité de la réaction de dégradation du phénol diminue avec l'augmentation de la quantité de persulfate jusqu'à inhibition totale de la réaction.

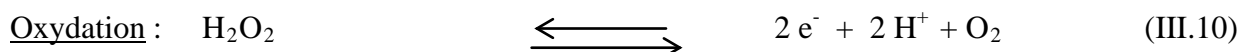
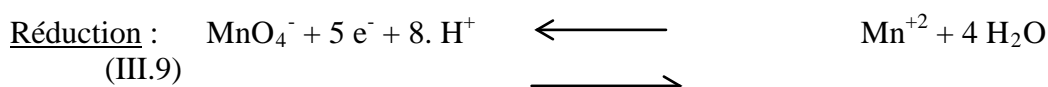


III.6. Photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$

Le dernier procédé étudié est la photodégradation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un autre oxydant : le permanganate de potassium.

Sur la figure III.8 représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol, il apparaît que l'anion MnO_4^- n'a pratiquement aucun effet sur la réaction d'élimination du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$. En effet, nous remarquons que pendant les 100 premières minutes, les courbes des essais en présence et en absence de permanganate tendent à se confondre prouvant ainsi l'inutilité de l'addition de cet oxydant. Cependant, une amélioration de 20 minutes dans le temps nécessaire à la complète élimination du phénol est observée (120 minutes en présence de 0,1 mM de KMnO_4 contre 140 minutes en absence de permanganate de potassium).

La littérature prévoit une consommation des molécules de H_2O_2 , qui serait provoquée par la réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre le H_2O_2 et le KMnO_4 :



En effet, on remarque une consommation de 5 molécules de peroxyde d'hydrogène par 2 molécules de permanganate, cependant, cette consommation est plutôt minime si l'on considère le grand rapport de concentrations $\left[\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{KMnO}_4]_0} = \frac{391}{0,1} \right]$.

Néanmoins la légère amélioration de la vitesse de réaction observée lors de l'ajout de KMnO_4 pourrait être due à la génération de l'oxygène (réaction III.10), qui a un effet bénéfique sur l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$.

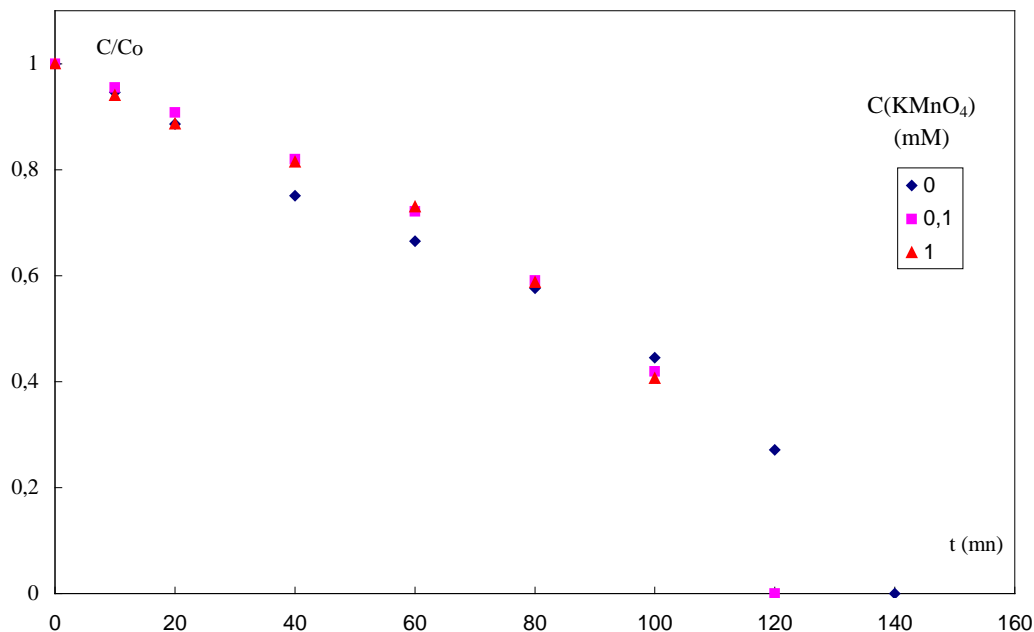


Figure III.8 : Évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour différentes doses de permanganate ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 391 \text{ mM}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

A l'issue de ce chapitre, nous pouvons conclure que l'étude des différents procédés de dégradation a montré que la photolyse est inefficace pour l'élimination du phénol, alors que l'oxydation chimique permet une faible réduction de la concentration qui ne nous permet cependant pas de considérer ce procédé comme une méthode efficace pour la dégradation du phénol.

La combinaison des rayons ultraviolets avec le peroxyde d'hydrogène a permis une élimination totale du phénol. La réaction passe par deux périodes principales qui semblent correspondre durant les temps courts à l'attaque chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène et durant les temps longs à l'attaque du phénol par les radicaux hydroxyles formés par la photolyse du peroxyde d'hydrogène.

Les performances de ce procédé sont améliorées par l'addition de l'oxygène, toutefois, la réaction est inhibée par la présence de doses croissantes de persulfates. Par ailleurs, les ions permanganates n'ont pratiquement aucun effet sur la réaction de dégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$.

Le tracé des vitesses de réaction a montré une évolution linéaire en fonction de la concentration. Ceci prouve que la réaction est d'ordre partiel égal à 1 par rapport au polluant. Nous tenterons dans le chapitre suivant de confirmer ce résultat et de déterminer les constantes cinétiques globales de dégradation du phénol par des modèles cinétiques déjà établis.

ÉTUDE CINÉTIQUE
DE LA RÉACTION DE
PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL

CHAPITRE IV

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION
DE PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL

La dégradation par voie photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état électroniquement excité et l'excès d'énergie contenue dans la molécule excitée peut être dissipé selon plusieurs processus de désactivation, parmi lesquels certains peuvent conduire à une modification de l'identité chimique de la molécule initiale et à la formation de produits primaires et secondaires (radicaux) de réaction (Braun et coll., 1991).

En considérant que la réaction photochimique d'un composé A est une réaction simple, la vitesse de photolyse est directement reliée à l'intensité lumineuse absorbée selon la réaction suivante (Guittonneau et coll., 1988b) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \phi \frac{I_{\text{abs}}}{V} \quad (\text{IV.1})$$

avec ϕ : rendement quantique de la réaction ;
 I_{abs} : intensité lumineuse absorbée ;
 V : volume du réacteur photochimique.

Pour une irradiation monochromatique, l'expression (IV.1) devient :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\phi I_0 r}{V} [1 - \exp(-2,3 \varepsilon_A l[A])] \quad (\text{IV.2})$$

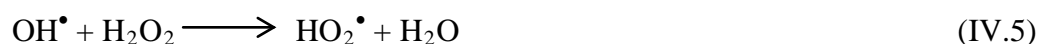
avec I_0 : intensité lumineuse incidente ;
 r : coefficient de réflexion de l'intensité lumineuse due à la paroi interne du réacteur ;
 ε : coefficient d'extinction molaire du composé A à la longueur d'onde considérée ;
 l : épaisseur du film liquide irradié.

IV.1. Détermination de la constante de vitesse de photolyse de H₂O₂

La photodécomposition d'une molécule de peroxyde d'hydrogène conduit après absorption d'un photon à la formation de deux radicaux hydroxyles OH[•] selon la réaction IV.3, qui sont ensuite susceptibles d'initier une succession de réactions radicalaires avec les espèces chimiques présentes en solution.



En absence de toute substance organique réactive vis à vis des radicaux hydroxyles, ceux ci réagissent avec le peroxyde d'hydrogène résiduel selon les réactions suivantes (Guittonneau et coll. (1988a)) :





La vitesse de photolyse du peroxyde d'hydrogène s'écrit :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{\phi I_0 r}{V} \left[1 - \exp(-2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2]) \right] \quad (\text{IV.9})$$

où $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ l/mol.cm}$ à 254 nm ;

$\phi = 0,5$ molécules/photon absorbé au lieu de $\phi = 1$ molécule/photon absorbé car pour deux molécules de H_2O_2 irradiées, seule une réagit et donne deux radicaux OH^\bullet par photon absorbé (Bolton et coll., 1994).

La forme intégrée de l'équation cinétique générale (IV.9) peut s'écrire comme suit :

$$\ln \left[\frac{\exp(2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2]) - 1}{\exp(2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2]_0) - 1} \right] = -\frac{2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \phi I_0 r l}{V} t = -k_{\text{app}} t \quad (\text{IV.10})$$

Si le terme $2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2]$ est inférieur à 0,1 (expérience en milieu très dilué), l'expression (IV.9) peut être simplifiée et la vitesse de photolyse de H_2O_2 peut être alors décrite par une équation cinétique apparente d'ordre 1 :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{\phi I_0 r}{V} 2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{IV.11})$$

L'équation (IV.11) conduit après intégration à l'équation suivante :

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -\frac{2,3 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \phi I_0 r l}{V} t = -k_{\text{app}} t \quad (\text{IV.12})$$

Lors de notre étude, la photolyse du peroxyde d'hydrogène n'a pas été suivie expérimentalement, cependant nous avons pu calculer la valeur de la constante cinétique apparente à partir de l'équation (IV.12).

Dans le cas du réacteur photochimique employé au cours de cette étude (réacteur équipé d'une lampe à iodure métallique émettant principalement à 365 nm), la constante cinétique apparente est estimée à $(6,2 \pm 0,5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

avec un flux photonique $I_0 = 7,22 \times 10^{-8} \text{ einstein.s}^{-1}$ (Annexe VI) ;
 un coefficient de réflexion $r = 1$ pour une paroi en Pyrex (Perry et coll., 1997) ;
 une épaisseur du film irradié $l = 2 \text{ cm}$;
 un volume de la solution $V = 5 \text{ l}$.

Guittonneau et coll. (1988a) ont trouvé une valeur de la constante cinétique égale à $1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour un flux photonique $I_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ einstein.s}^{-1}$ correspondant à une lampe basse pression à vapeur de mercure émettant principalement à 254 nm. Cette grande différence entre notre valeur de constante cinétique et celle trouvée par Guittonneau et coll., (1988a) est due à la faible valeur du flux photonique correspondant à notre lampe car cette dernière n'émet que très faiblement à 254 nm. En effet, pour 400 W électriques nous avons seulement 0,034 W de puissance lumineuse. Les détails de calcul sont donnés en annexe VI.

IV.2. Détermination de la constante de vitesse globale de dégradation du phénol

Afin d'étudier la cinétique de dégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, nous devons d'abord connaître l'effet de la variation de la dose initiale en oxydant sur la réaction.

Dans les conditions opératoires employées au cours de cette étude, les courbes représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol (figure IV.1) montrent que l'augmentation de la concentration initiale en eau oxygénée, qui conduit à une production croissante des radicaux hydroxyles dans la solution réactionnelle, se traduit par une diminution du temps nécessaire à la complète élimination du polluant.

D'après Yue et coll. (1993) et De Laat et coll. (1994), l'augmentation de la concentration en H_2O_2 produit un ralentissement de la réaction provoqué selon eux, par la recombinaison des radicaux hydroxyles OH^\bullet avec le peroxyde d'hydrogène résiduaire formant ainsi les radicaux superoxydes (HO_2^\bullet) qui sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet).

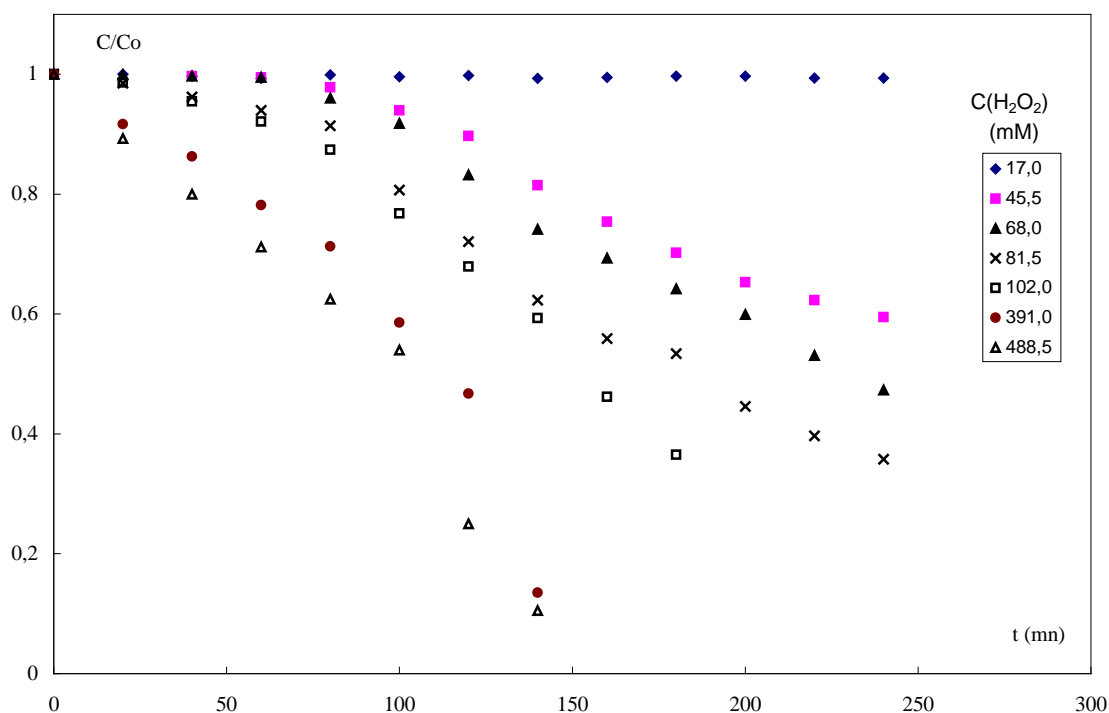


Figure IV.1 : Évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

Nous avons supposé dans le paragraphe (III.3) que dans nos conditions expérimentales, la réaction de dégradation du phénol passe par trois périodes :

- temps courts (dégradation par action chimique);
- temps moyens (dégradation par action chimique et photochimique);
- temps longs (dégradation par action photochimique).

Nous nous intéresserons dans ce qui suit à la détermination de la constante cinétique globale de dégradation du phénol par action chimique et par action photochimique.

IV.2.1. Temps courts

Durant cette période, le phénol est supposé se dégrader par action directe du peroxyde d'hydrogène. En supposant la réaction mise en jeu d'ordre 1 par rapport à chaque composé, l'expression de la vitesse de réaction du phénol s'écrit :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [H_2O_2] [A] \quad (IV.13)$$

où [A] : concentration en phénol ;
 [H₂O₂] : concentration en peroxyde d'hydrogène ;
 k : constante cinétique globale de dégradation.

Pour de faibles rapports des concentrations initiales en phénol et en peroxyde d'hydrogène ($[A]_0/[H_2O_2]_0$), la quantité initiale de H₂O₂ peut être considérée constante au cours du temps et égale à sa valeur initiale. Il y a alors une dégénérescence de l'ordre de la réaction et l'équation (IV.13) deviendra :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{ch}[A] \quad \text{avec } k_{ch} = k [H_2O_2]_0 \quad (IV.14)$$

où k_{ch} est la constante cinétique apparente d'ordre 1 de décomposition du polluant par action chimique.

L'équation (IV.14) conduit après intégration à l'équation suivante :

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_{ch} t \quad (IV.15)$$

Les courbes représentant $(-\ln C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène (figure IV.2), sont des droites prouvant ainsi que la réaction est d'ordre partiel égal à 1 par rapport au polluant.

Le tracé des droites par la méthode des moindres carrés a permis de déterminer les différentes constantes apparentes de vitesse dont les valeurs sont reportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse (k_{ch}) pour différentes doses en oxydant

[H ₂ O ₂] ₀ (mM)	45,5	68,0	81,5	102,0	391,0	488,5
$k_{ch} \times 10^3$ (mn ⁻¹)	0,2 ± 0,02	0,4 ± 0,05	1,11 ± 0,1	1,7 ± 0,3	4,2 ± 0,3	5,8 ± 0,2

Afin de déterminer la constante cinétique globale (k), nous avons porté, sur la figure IV.3, les constantes apparentes k_{ch} en fonction des différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène. La courbe représente une droite dont la pente correspond à la valeur de k .

Le calcul de la pente par régression linéaire donne une valeur de $k = (1,9 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

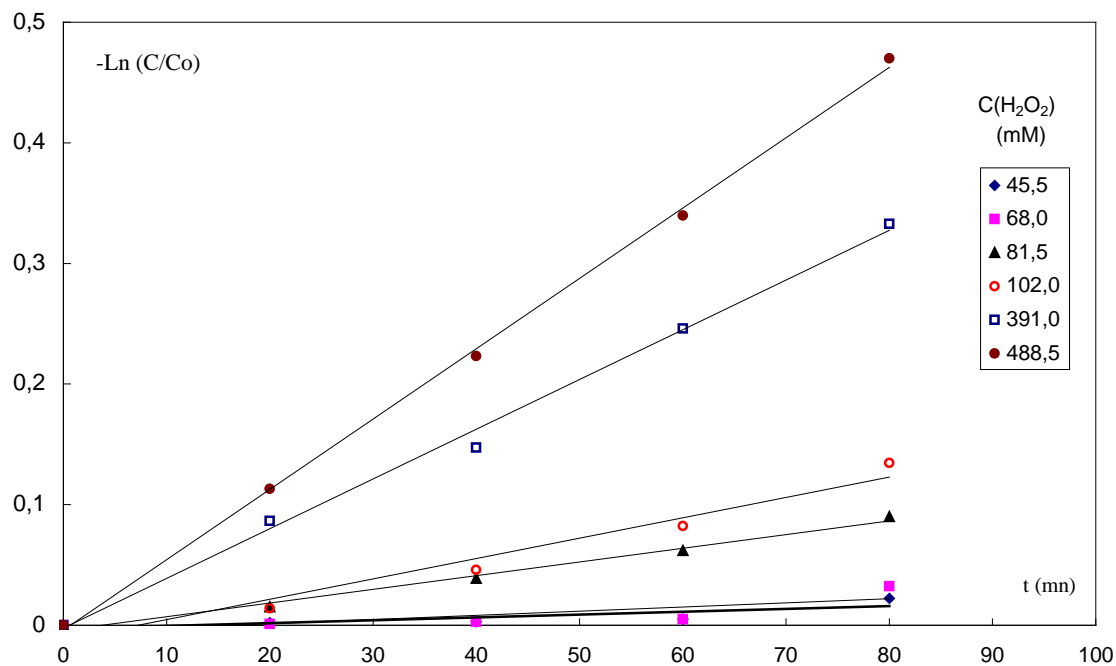


Figure IV.2 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes doses en oxydant ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

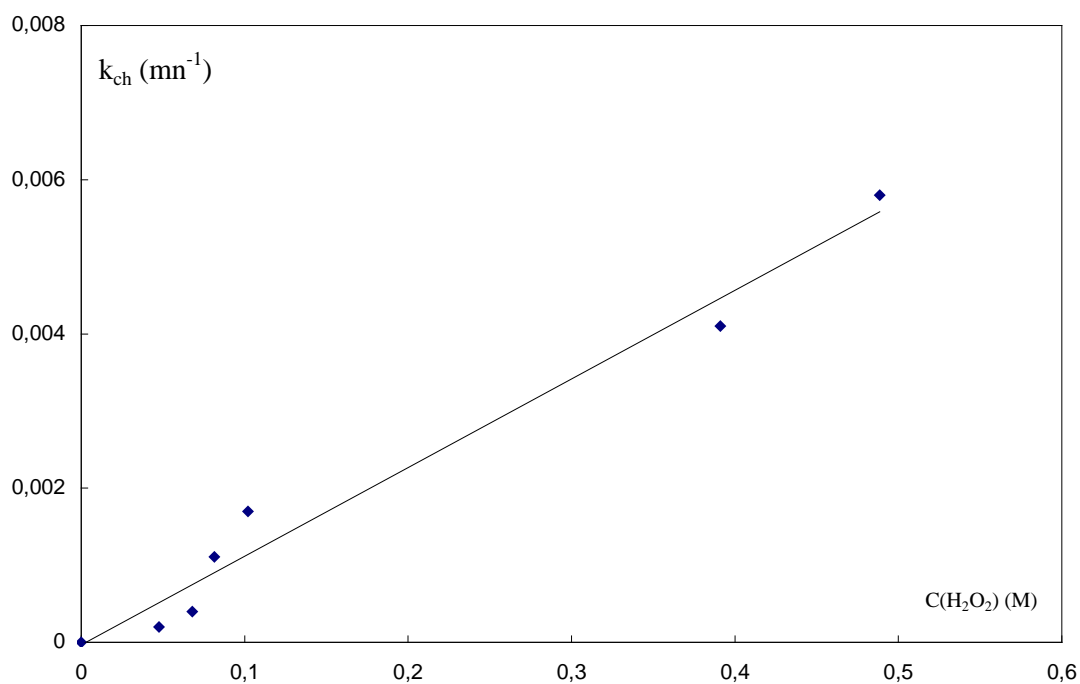


Figure IV.3 : Évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la dose initiale en oxydant

IV.2.2. Temps longs

Au cours de cette période, l'oxydation résulte de l'action d'entités radicalaires extrêmement réactives (radicaux hydroxyles) libérées dans le milieu lors de la photolyse du peroxyde d'hydrogène.

L'efficacité de ce procédé d'oxydation vis à vis de la dégradation des micropolluants dépend d'un grand nombre de paramètres qui peuvent avoir une influence sur les vitesses de libération et de consommation des radicaux hydroxyles et par conséquent sur la concentration en radicaux OH^\bullet dans le milieu (Doré, 1989). Parmi ces paramètres, nous pouvons citer la nature du micropolluant organique (réactivité vis à vis des radicaux OH^\bullet), la dose d'oxydant ou d'irradiation, les caractéristiques physico-chimiques des eaux (pH, température, absorbance U.V., concentration en composés organiques, etc.) et les caractéristiques des réacteurs d'oxydation (type de lampe U.V., vitesse de recirculation, géométrie, etc.).

Par ailleurs, il est établi que la présence dans l'eau d'autres espèces chimiques S_i réactives vis à vis des radicaux OH^\bullet (les ions bicarbonates et la matrice organique) diminue les performances de tous les procédés d'oxydation radicalaires (Guittonneau et coll., 1990b).

Pour étudier la cinétique de la réaction de photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, nous utiliserons le modèle de De Laat afin de déterminer la constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur le phénol

a- Modèle de De Laat

De Laat et coll. (1994) ont considéré que les vitesses de réaction des radicaux OH^\bullet sur toutes les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel obéissent à une loi cinétique d'ordre global égal à 2, ordre 1 par rapport à la concentration en radicaux hydroxyles et en espèces chimiques.

La vitesse de dégradation d'un composé A et les vitesses de production et de consommation des radicaux OH^\bullet peuvent être décrites par les équations (IV.16-18) :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A][\text{OH}^\bullet] \quad (\text{IV.16})$$

$$\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = \frac{2\phi I_0 r}{V} [1 - \exp(-2,3\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} l [\text{H}_2\text{O}_2])] \quad (\text{IV.17})$$

$$-\frac{d[\text{OH}^\bullet]}{dt} = (k[A] + k_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2] + \sum k_i \text{S}_i) [\text{OH}^\bullet] \quad (\text{IV.18})$$

avec $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur le peroxyde d'hydrogène résiduaire (Christensen et coll., 1982).

$\sum k_i \text{S}_i = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$: pouvoir inhibiteur qui prend en compte la consommation des radicaux hydroxyles par les pièges à radicaux (De Laat et coll., 1994).

k : constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur un composé A.

En considérant que la concentration en radicaux hydroxyles soit à l'état stationnaire, la vitesse de dégradation du polluant A peut alors être décrite, en combinant les équations (IV.16, IV.17 et IV.18) par l'équation suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{2k\phi I_0 [A] r / V}{k[A] + k_{H_2O_2} [H_2O_2] + \sum k_i S_i} [1 - \exp(-2,3\epsilon_{H_2O_2} l [H_2O_2])] \quad (IV.19)$$

Si le terme $k[A]$ est très négligeable par rapport à la somme ($k_{H_2O_2} [H_2O_2] + \sum k_i S_i$), la vitesse de dégradation peut être représentée par l'équation suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{2k\phi I_0 [A] r / V}{k_{H_2O_2} [H_2O_2] + \sum k_i S_i} [1 - \exp(-2,3\epsilon_{H_2O_2} l [H_2O_2])] \quad (IV.20)$$

Pour un réacteur donné (I_0 , r , l et V constants) et pour une concentration donnée en composé A, l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du procédé $H_2O_2/U.V.$ vis à vis de la dégradation de A pourra être illustrée en étudiant l'incidence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur la vitesse relative de dégradation exprimée par le terme B :

$$B = \frac{1 - \exp(-2,3\epsilon_{H_2O_2} l [H_2O_2])}{k_{H_2O_2} [H_2O_2] + \sum k_i S_i} \quad (IV.21)$$

Si la concentration en peroxyde d'hydrogène est maintenue constante et égale à sa valeur initiale pendant toute la durée de l'irradiation (oxydant en excès), l'équation (IV.20) peut être intégrée sous la forme suivante :

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{2k\phi I_0 r / V [1 - \exp(-2,3\epsilon_{H_2O_2} l [H_2O_2]_0)]}{k_{H_2O_2} [H_2O_2]_0 + \sum k_i S_i} t \quad (IV.22)$$

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{2k\phi I_0 r}{V} B t = k_{app} t \quad \text{avec } k_{app} = \frac{2k\phi I_0 r}{V} B \quad (IV.23)$$

où k_{app} représente la constante cinétique apparente d'ordre 1 de décomposition du composé A.

La mise au point d'un protocole expérimental approprié pour la détermination des valeurs des constantes cinétiques apparentes (k_{app}) pour différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène peut alors permettre le calcul de la valeur de la constante cinétique (k) d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur un composé A.

Pour la plupart des composés organiques, cette valeur est généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Buxton et coll., 1988).

Les résultats expérimentaux concernant l'évolution de la concentration en phénol en fonction du temps de réaction (figure IV.4), ont permis de montrer que la vitesse de dégradation peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en phénol (équation IV.23) car les courbes représentent des droites de pentes égales à k_{app} .

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 (k_{app}) déterminées par régression linéaire pour différentes doses en peroxyde d'hydrogène, sont reportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes pour diverses doses en oxydant

$[H_2O_2]_0$ (mM)	47,5	68,0	81,5	102,0	391,0	488,5
$k_{app} \times 10^3$ (mn ⁻¹)	$3,4 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,5$	$36,5 \pm 1,0$	$41,0 \pm 1,0$

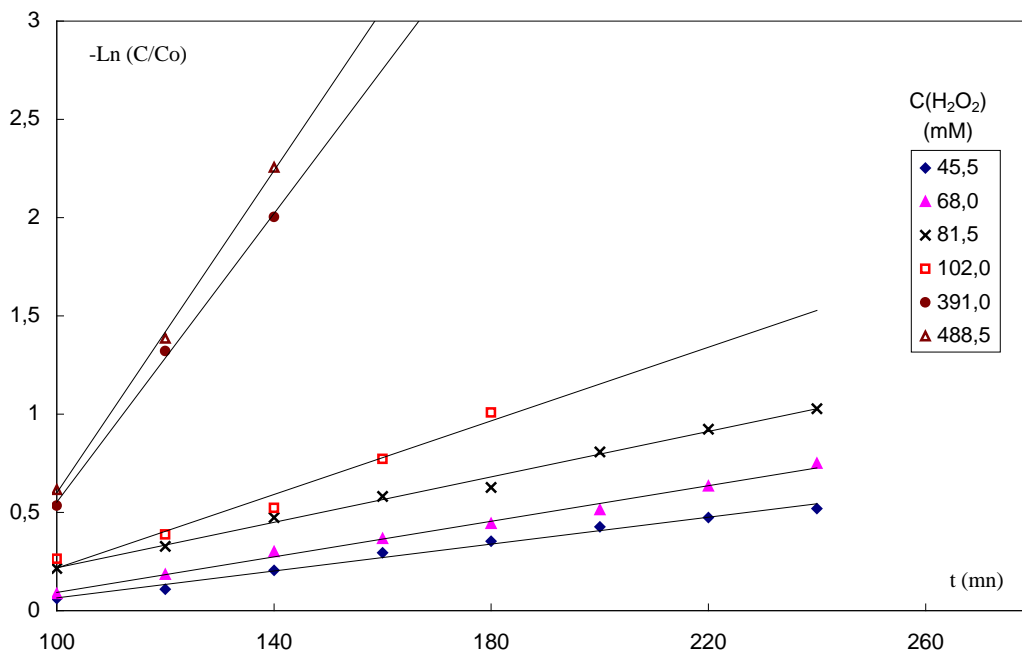


Figure IV.4 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes doses en peroxyde d'hydrogène ($C_0 = 1$ mM, $T = 37^\circ C$, $Q = 0,96$ l/mn)

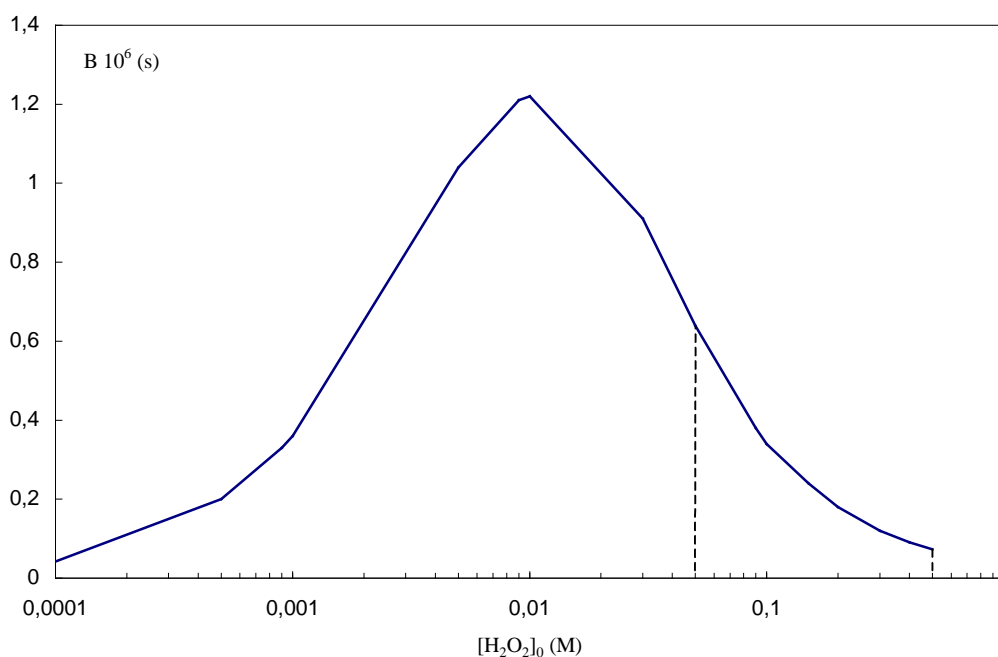


Figure IV.5 : Évolution de la vitesse relative B en fonction de la dose initiale en peroxyde d'hydrogène

Dans le cas de notre réacteur photochimique (I_0 , r , l , V donnés), l'examen de la courbe théorique calculée à partir de l'équation (IV.21) et qui représente l'évolution de la vitesse relative pour diverses concentrations en oxydant (figure IV.5), permet de mettre en évidence l'existence d'une dose optimale en peroxyde d'hydrogène pour l'élimination du phénol ($[H_2O_2]_{0\text{ opt}} = 10^{-2}$ M).

Cependant, dans la gamme des concentrations initiales en H_2O_2 utilisées dans cette étude (0,047 – 0,488 M), la courbe théorique (figure IV.5) montre que la vitesse relative diminue avec l'augmentation de la dose en oxydant alors que les résultats expérimentaux illustrés dans le tableau (IV.2) montrent que la vitesse apparente, caractérisée par la constante cinétique apparente, augmente avec la dose en oxydant.

Nos résultats expérimentaux s'éloignant donc du modèle de De Laat, nous tenterons d'appliquer le modèle de Milano pour déterminer la constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur le phénol.

b- Modèle de Milano

Pour décrire la disparition de la molécule de vert de malachite par le système $H_2O_2/U.V.$, Milano et coll. (1995) ont considéré que les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel au cours de la photolyse de H_2O_2 sont susceptibles de réagir avec le polluant organique et les autres espèces réactives S_i présentes dans le milieu réactionnel.

Cependant, contrairement à De Laat et coll. (1994), ils n'ont pas pris en considération la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène résiduaire.

En considérant que les réactions d'oxydation d'un composé organique A par les radicaux OH^\bullet obéissent à une loi cinétique d'ordre global égal à 2 (ordre 1 par rapport à OH^\bullet et 1 par rapport à M), et en se basant sur les équations cinétiques d'oxydation d'un composé A en compétition avec d'autres espèces réactives vis à vis de OH^\bullet , la vitesse de consommation des radicaux hydroxyles peut s'écrire :

$$-\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = k[A][OH^\bullet] + \sum k_i[S_i][OH^\bullet] \quad (IV.24)$$

La vitesse de production de radicaux OH^\bullet peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = -2 \frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad (IV.25)$$

A l'état stationnaire, la vitesse de consommation de OH^\bullet est égale à la vitesse de formation de OH^\bullet :

$$\left(\frac{d[OH^\bullet]}{dt} \right)_{\text{Consommation}} = \left(\frac{d[OH^\bullet]}{dt} \right)_{\text{Formation}} \quad (IV.26)$$

La concentration de OH^\bullet peut ainsi être définie par la combinaison des équations (IV.24) et (IV.25) :

$$[\text{OH}\cdot] = 2 \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \frac{1}{k[\text{A}] + \sum k_i S_i} \quad (\text{IV.27})$$

L'équation globale de la vitesse de disparition de A par $\text{OH}\cdot$ se traduit par une expression de la forme :

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \frac{k[\text{A}]}{k[\text{A}] + \sum k_i S_i} \quad (\text{IV.28})$$

Après intégration et en posant $k[\text{A}] \ll \sum k_i S_i$, l'équation (IV.28) conduit à l'expression générale de décomposition d'un composé organique A par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$:

$$\text{Ln} \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -2 \frac{k([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2])}{\sum k_i S_i} \quad (\text{IV.29})$$

En tenant compte de l'équation (IV.12), l'équation (IV.29) devient :

$$-\text{Ln} \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{2k[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{\sum k_i S_i} \left[1 - \exp\left(\frac{-2,3\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 \phi t}{V}\right) \right] \quad (\text{IV.30})$$

Si le terme $\frac{2,3\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 \phi t}{V}$ est inférieur à 0,1, l'expression (IV.30) peut se simplifier et s'écrire comme suit :

$$-\text{Ln} \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{2k[\text{H}_2\text{O}_2]_0 2,3\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 \phi t}{V \sum k_i S_i} \quad (\text{IV.31})$$

L'équation (IV.31) permet de calculer la constante cinétique (k) d'ordre 2 de réaction des radicaux $\text{OH}\cdot$ sur le phénol en faisant varier seulement la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

A partir des résultats expérimentaux, la représentation graphique de $\frac{-\ln \frac{C}{C_0}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}$ en fonction du temps pour différentes doses en oxydant (figure IV.6) conduit bien à une droite unique de pente P telle que :

$$P = \frac{2k 2,3\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 \phi}{V \sum k_i S_i} \quad (\text{IV.32})$$

La pente de cette droite, calculée par la méthode des moindres carrés, prend la valeur de $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d'où la constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux $\text{OH}\cdot$ sur le phénol $k = (1,9 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Quelques valeurs de constantes cinétiques globales sont données dans le tableau (IV.3) pour différents polluants.

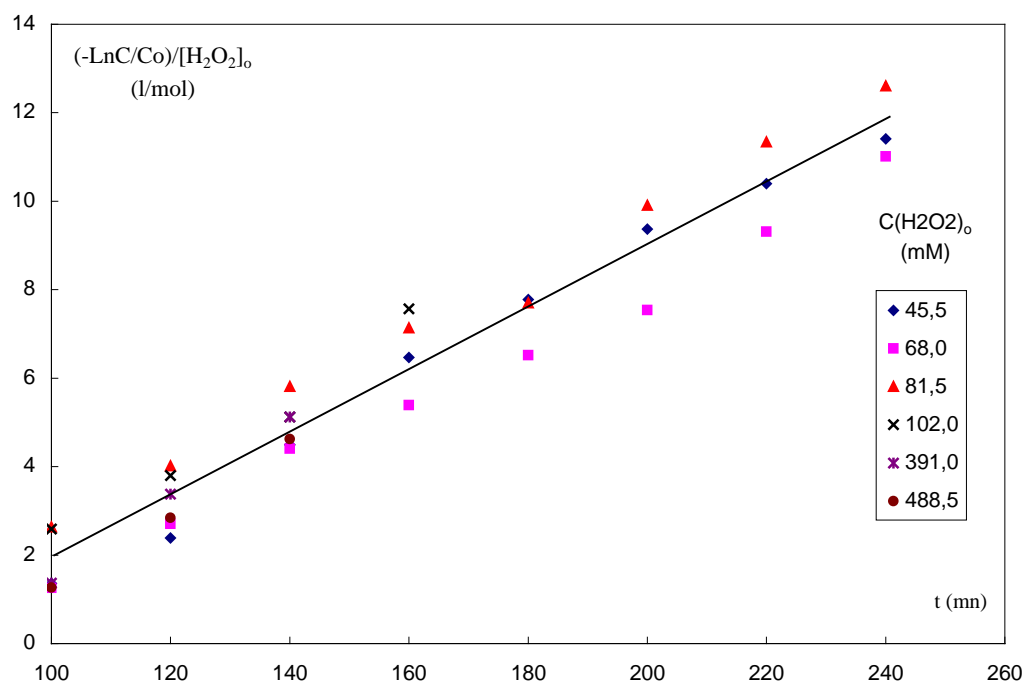


Figure IV.6 : Évolution de $\frac{-\ln \frac{C}{C_0}}{[H_2O_2]_0}$ en fonction du temps pour diverses doses en peroxyde d'hydrogène

Tableau IV.3 : Valeurs de constantes cinétiques d'ordre 2 pour quelques polluants.

Polluant	k (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	référence
Phénol	1,9×10 ⁸	Nos résultats
Phénol	5×10 ⁸	Guittonneau et coll. (1988b)
Chlorobenzène	20×10 ⁸	Guittonneau et coll. (1988b)
Trichloroéthane	1,05×10 ⁸	De Laat et coll. (1994)
Tétrachloroéthane	0,77×10 ⁸	De Laat et coll. (1994)
Trichloroéthylène	40×10 ⁸	Buxton et coll. (1988)
Tétrachloroéthylène	25×10 ⁸	Buxton et coll. (1988)
Vert de malachite	39×10 ⁸	Milano et coll. (1995)

En conclusion, nous pouvons dire que la constante cinétique d'ordre 2 de réaction des radicaux OH[•] sur le phénol déterminée à partir de nos résultats expérimentaux est du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature pour la réactivité de OH[•] sur d'autres substrats organiques (10⁸ à 10¹⁰ l.mol⁻¹.s⁻¹).

Nous étudierons dans le chapitre suivant l'influence des différents paramètres opératoires sur la réaction de dégradation du phénol.

ÉTUDE PARAMÉTRIQUE
SUR LA RÉACTION DE
PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL

CHAPITRE V

ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR LA RÉACTION DE PHOTODÉGRADATION DU PHÉNOL

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du procédé $H_2O_2/U.V.$ vis à vis de la dégradation du phénol, les expériences ont été réalisées en variant la puissance de la lampe U.V., la concentration initiale en polluant, le pH de la solution et le débit de recirculation de la solution.

L'effet de ces paramètres physico-chimiques sur la réaction de photo-élimination du phénol a été étudié en mesurant les concentrations en phénol au cours du temps et en comparant les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la réaction.

V.1. Puissance de la lampe

Deux lampes U.V. de puissances différentes ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la puissance de la lampe sur le procédé $H_2O_2/U.V.$.

La lampe utilisée pour toutes les autres expériences, en l'occurrence la HPA 400 W a été remplacée par une autre lampe U.V., la TL05 15 W. Il est à noter cependant que ces deux lampes ont pratiquement la même distribution spectrale avec un pic à 365 nm (annexe II). Par ailleurs, elles présentent une très faible émission à 254 nm qui est considérée dans la littérature comme le facteur majeur responsable de la grande performance du procédé $H_2O_2/U.V.$.

La comparaison des deux courbes représentant l'évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps d'irradiation pour les deux lampes (figure V.1), nous permet de constater qu'il n'y a qu'un léger décalage en faveur de la lampe à 400 W.

En effet, les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 (tableau V.1) déterminées par régression linéaire à partir des courbes sur les figures (V.2, V.3), montrent lors des temps longs une légère accélération de la réaction de photodégradation du phénol avec l'augmentation de la puissance de la source lumineuse.

Tableau V.1 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différentes puissances de lampe

puissance de la lampe (W)	15	400
$k_{ch} \times 10^3$ (mn ⁻¹) temps courts	2,0 ± 0,3	2,2 ± 0,5
$k_{app} \times 10^3$ (mn ⁻¹) temps longs	9,0 ± 0,5	10,5 ± 0,7

Hager et coll. (1987b) ont montré que le temps de dégradation totale du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$ est inversement proportionnel à la puissance de la lampe.

Les résultats de Symons et coll. (1989) ont montré une dégradation de 40% du 1,1,1 trichloroéthane en 25 minutes d'irradiation à l'aide d'une lampe U.V. à 100 W, contre une dégradation de 93% du même polluant avec une lampe de 400 W et pour un même temps d'irradiation.

La littérature montre que même à faibles puissances, les résultats sont remarquables. Ku et coll. (1990) ont obtenu plus de 85% de conversion du phénol ($C_0 = 28 \text{ mM}$ et $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 42,1 \text{ mM}$) après 85 minutes d'irradiation par une lampe de 5,8 W.

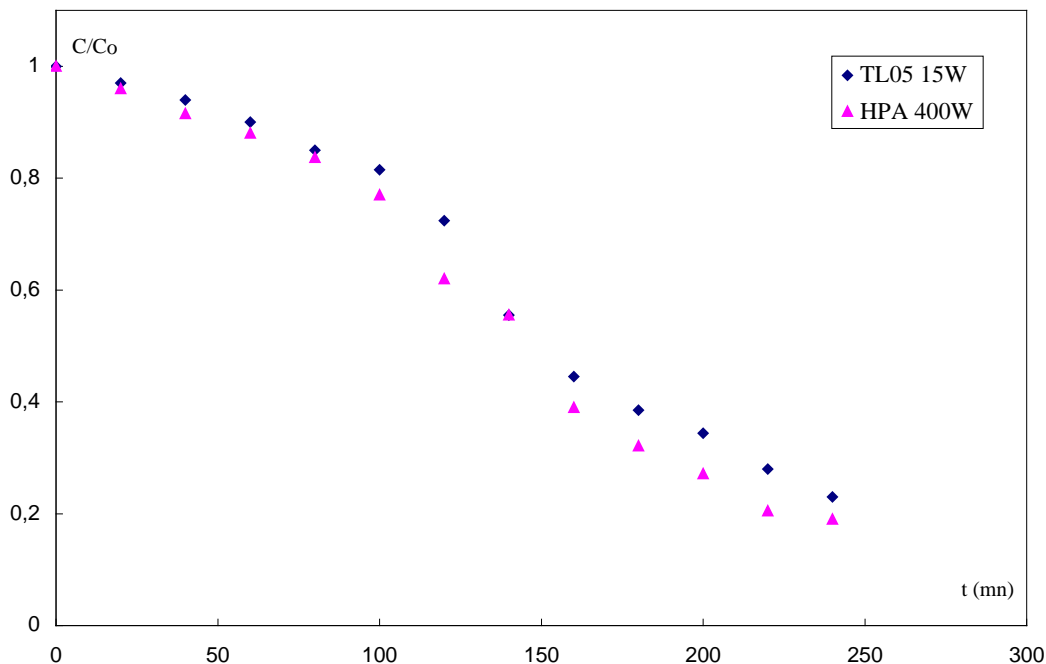


Figure V.1 : Évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour deux lampes de puissances différentes ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 34 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

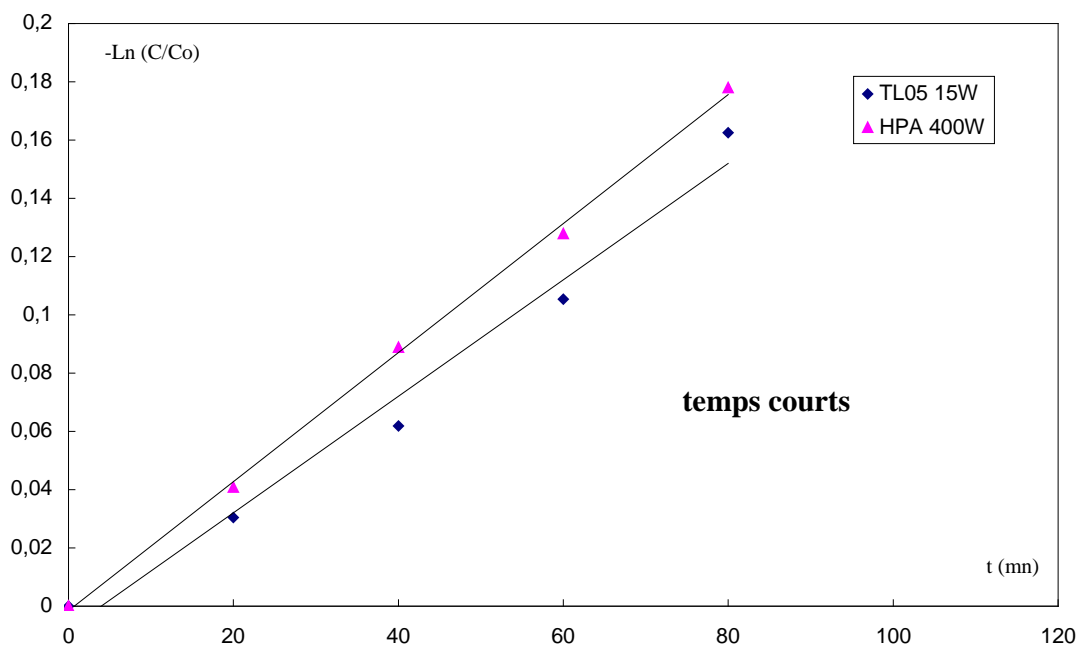


Figure V.2 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour deux puissances de lampe différentes ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 34 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

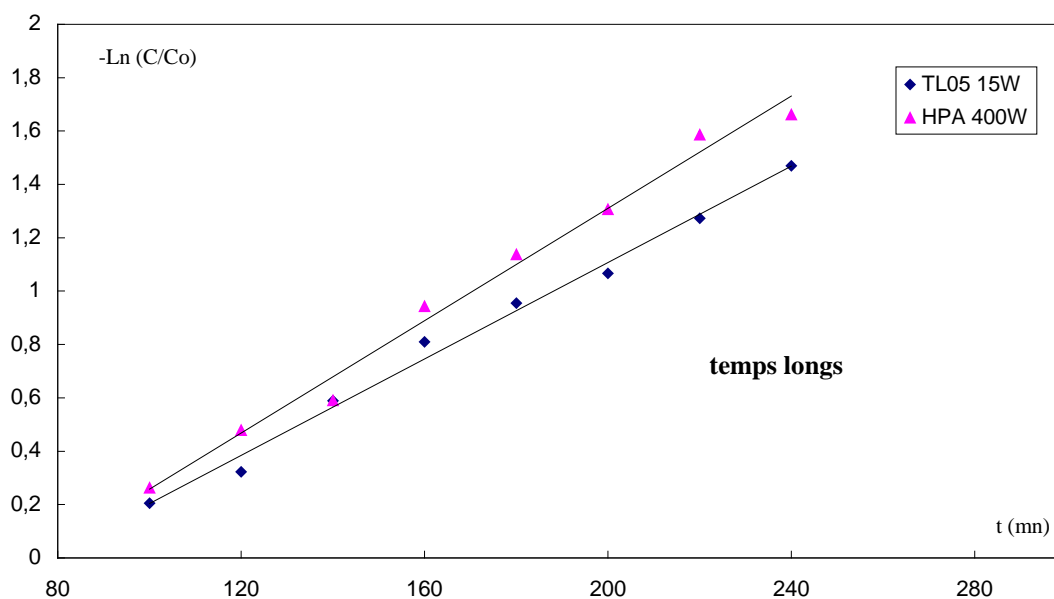


Figure V.3 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour deux puissances de lampe différentes ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 34 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

V.2. Dose initiale en polluant

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en phénol dans un intervalle de concentration de 0,63 à 1,39 mM. La figure (V.4) représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différentes concentrations initiales, montre que l'activité du système s'observe même aux charges polluantes considérées comme fortes dans le domaine de la micropollution (1,4 mM).

Le tableau V.2 résume les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 déterminées par régression linéaire à partir des courbes sur les figures (V.5, V.6). Les tracés de ces constantes cinétiques en fonction de la dose en polluant (figure V.7 et V.8), pour la période des temps courts et celle des temps longs, montrent que l'efficacité photochimique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol.

Pour la période des temps longs (action photochimique), ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'à fortes concentrations, la consommation en OH^\bullet est excessive alors que la dose d'oxydant, l'intensité lumineuse et le temps d'irradiation restent constants. Ceci est en accord avec les travaux de Guittonneau et coll. (1990a), qui ont constaté lors de la photodégradation des nitrobenzènes une accélération à faibles concentrations qui est due, selon ces auteurs, à une quantité d'oxydant et de lumière plus importantes par mole de polluant présent en solution.

Tableau V.2 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différentes doses en polluant

Dose initiale en phénol (mM)	0,64	0,85	1,00	1,13	1,27	1,39
$k_{\text{ch}} \times 10^3 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ temps courts	$8,6 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
$k_{\text{app}} \times 10^3 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$ temps longs	$38,0 \pm 2,0$	$15,4 \pm 0,8$	$14,9 \pm 1,4$	$15,7 \pm 1,6$	$11,3 \pm 1,0$	$5,4 \pm 0,3$

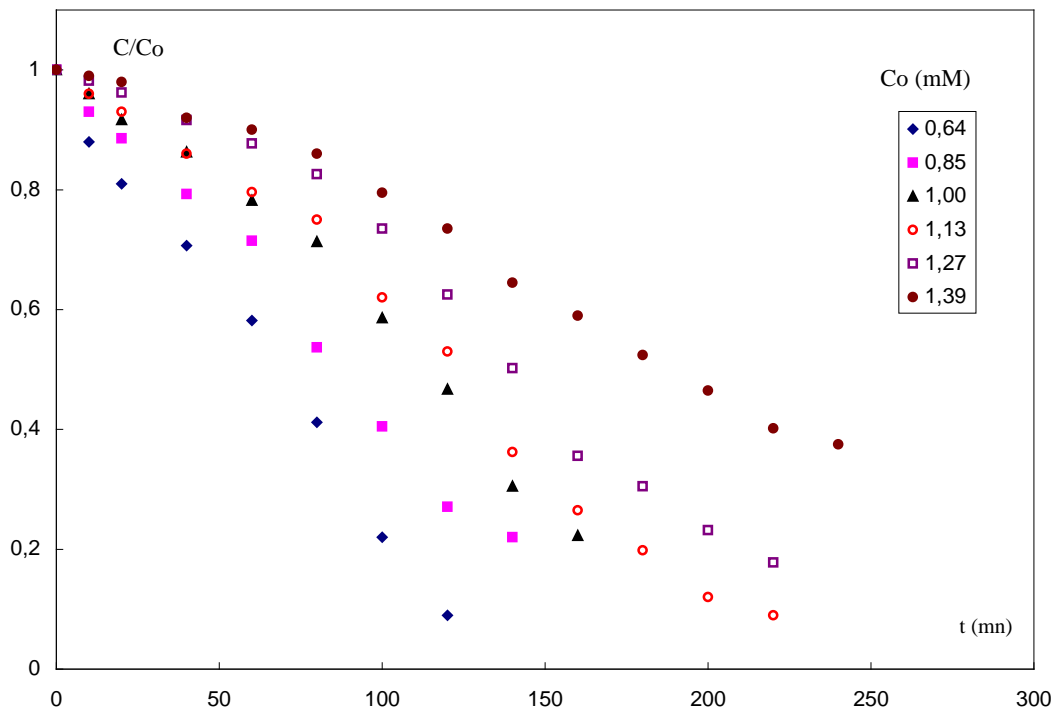


Figure V.4 : Évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en phénol ($C(H_2O_2)_0 = 391\text{mM}$, $Q = 0,96\text{ l/ mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

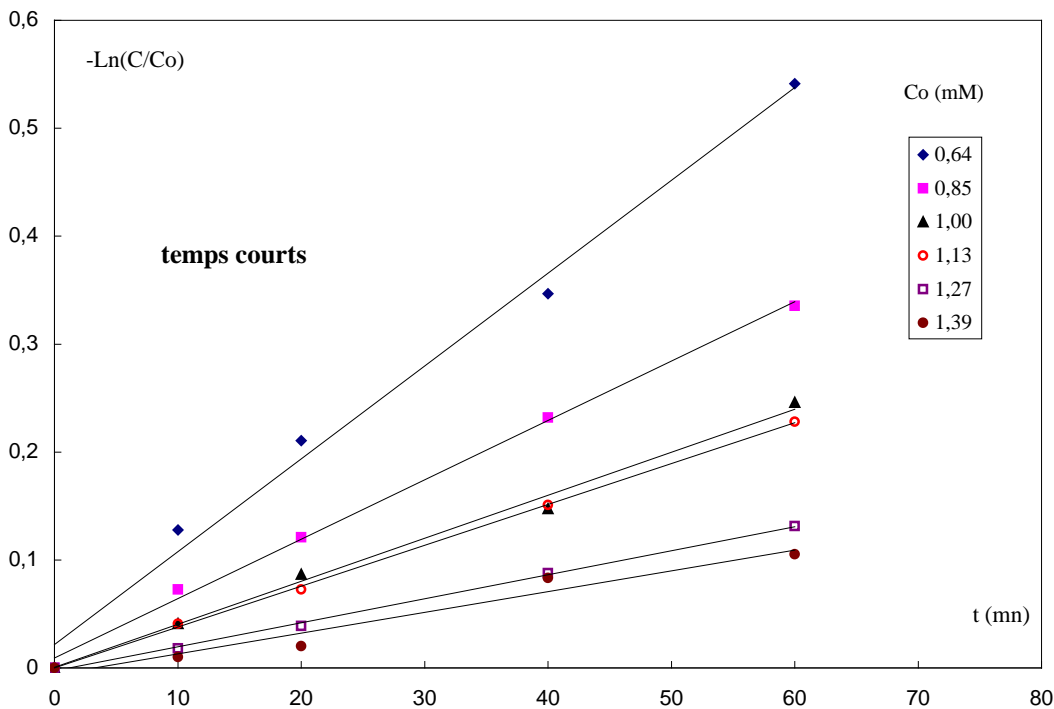


Figure V.5 : Évolution de $-\ln(C/Co)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en phénol ($C(H_2O_2)_0 = 391\text{ mM}$, $Q = 0,96\text{ l/ mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

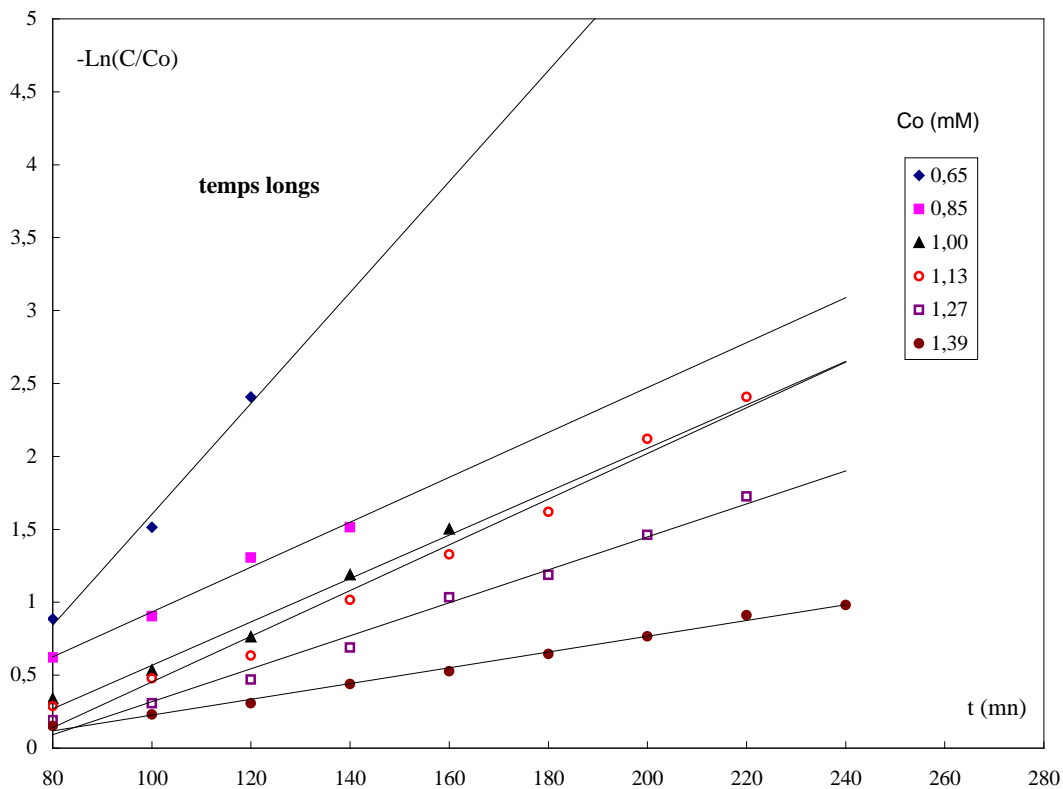


Figure V.6 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en phénol ($C(H_2O_2)_0 = 391\text{mM}$, $Q = 0,96\text{ l/ mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

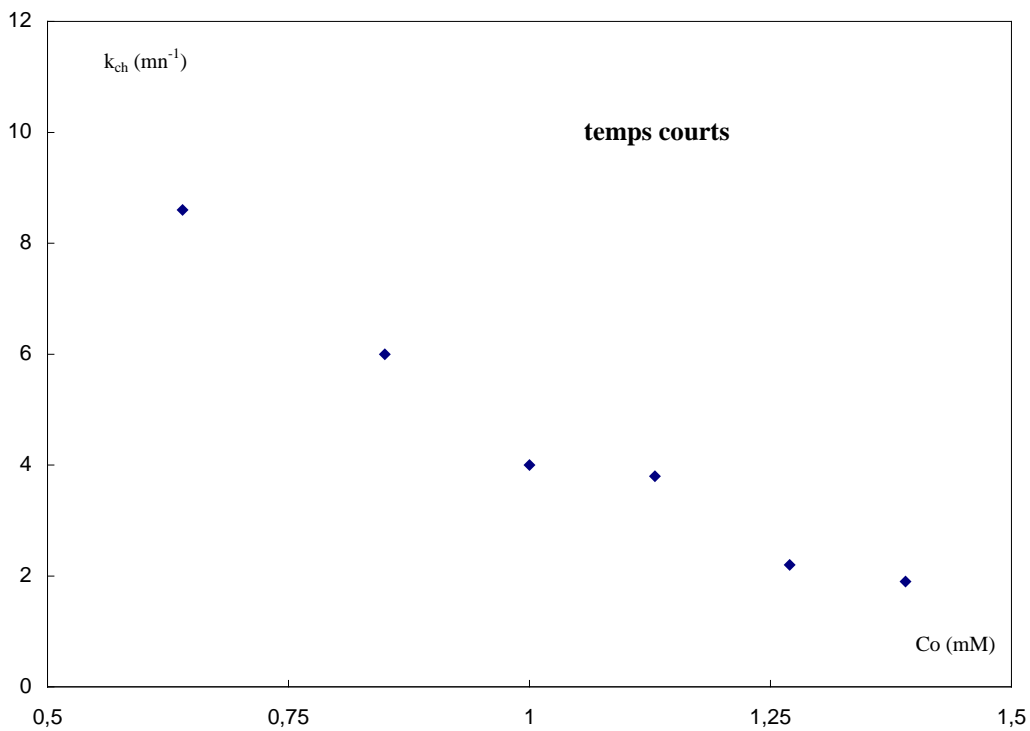


Figure V.7 : Évolution de la constante cinétique avec la dose initiale en phénol

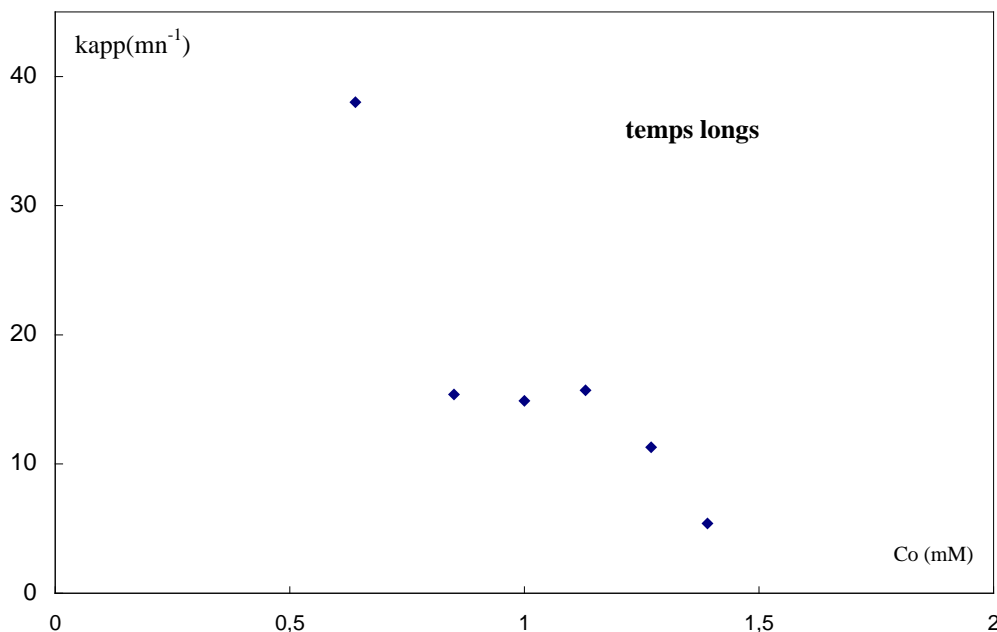


Figure V.8 : Évolution de la constante cinétique avec la dose initiale en phénol

V.3. pH de la solution

L'observation visuelle d'un changement de couleur de la solution lors de la réaction de photodégradation du phénol nous a incité à suivre l'évolution temporelle du pH dans le milieu réactionnel.

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure V.7 montre que le pH de la solution diminue au cours du temps indiquant ainsi la formation de composés acides parmi les produits intermédiaires de la réaction. En effet, Scheck et coll. (1995) ont détecté en plus du 1,2 dihydroxybenzène et 1,4 dihydroxybenzène, de l'acide muconique, de l'acide oxalique, de l'acide fumarique, de l'acide maléique et principalement de l'acide formique parmi les produits intermédiaires de la réaction de photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$.

Le pH de la solution réactionnelle doit avoir donc un effet sur l'efficacité de la réaction photochimique. Les résultats portant sur l'influence du pH sur les réactions de photodégradation sont relativement nombreux dans la littérature mais souvent très controversés. Certains auteurs révèlent l'existence d'un pH optimum.

Les travaux de Hager et coll. (1987a) ont révélé que la vitesse de photolyse du H_2O_2 était dépendante du pH et qu'elle augmentait lorsque les conditions alcalines sont utilisées.

En ce qui concerne la dégradation photochimique des chloroéthanes, De Laat et coll. (1994) ont trouvé un pH optimum de 10,5 pour l'élimination de ces composés organiques.

Shuen et coll. (1995) ont observé une amélioration de la performance de la dégradation du 2-chlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol en milieu acide (pH = 3), ainsi qu'un ralentissement de la vitesse de réaction en milieu basique (pH > 9).

Andreozzi et coll. (1998) ont comparé les rendements de la vitesse de photodégradation du benzotriazole à des pH allant de 3 à 11. Le meilleur rendement a été obtenu à pH égal à 3.

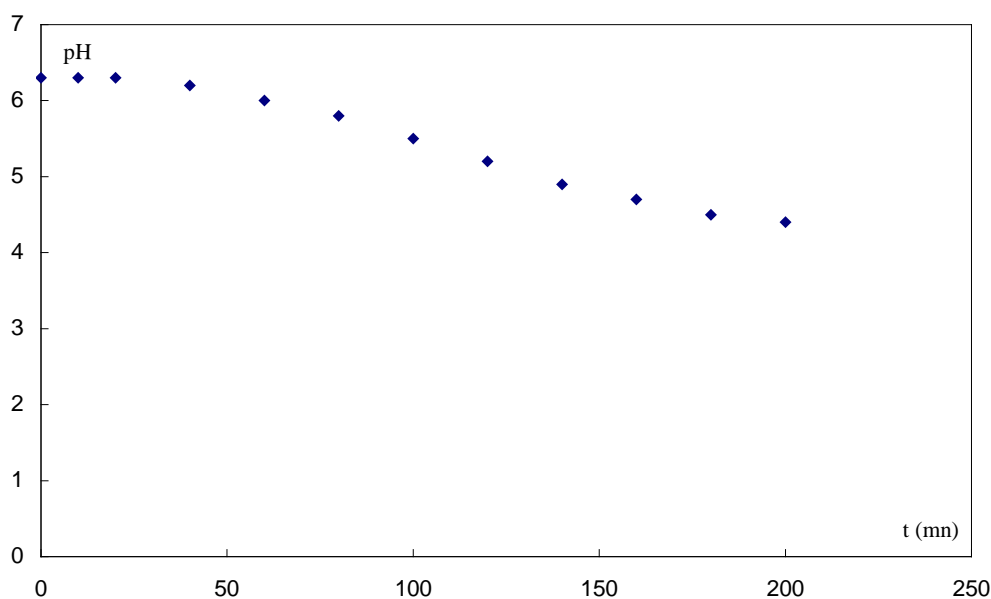


Figure V.7 : Évolution du pH au cours du temps
($C_0 = 0,85$ mM, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 102$ mM, $T = 37$ °C, $Q = 0,96$ l/mn)

L'influence du pH de la solution de phénol sur les performances du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ a été examinée dans un intervalle de pH compris entre 4 et 12.

Le pH de la solution est ajusté par ajout d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de potassium.

Une couleur spécifique de la solution réactionnelle a été observée pour chaque valeur de pH employé :

pH de la solution	4	7	10	11	12
couleur de la solution	jaune	rose-orangé	transparente	orange	orange

La figure V.8 qui représente l'évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour différentes valeurs de pH, montre qu'une augmentation du pH peut se traduire par une augmentation ou une diminution de l'efficacité de la réaction.

En effet, les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 (tableau V.3) déterminées par régression linéaire à partir des courbes sur les figures (V.9, V.10) montrent que la vitesse de réaction est plus faible dans les solutions alcalines que dans les solutions acides et elle est peu sensible dans la gamme de pH neutre.

Nos résultats ont montré donc que l'efficacité de la réaction d'élimination du phénol varie comme suit : $\text{pH } 4 > \text{pH } 10 > \text{pH } 11 > \text{pH } 12 > \text{pH } 7$.

Toutefois, l'acidification du milieu est certes favorable du point de vue de la vitesse mais l'est moins du point de vue de la pollution.

Tableau V.3 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différents pH de la solution.

pH	4	7	10	11	12
$k_{\text{ch}} \times 10^3$ (mn ⁻¹) temps courts	$20,0 \pm 1,4$	$1,8 \pm 0,2$	$11,3 \pm 1,1$	$10,5 \pm 0,8$	$7,0 \pm 0,5$
$k_{\text{app}} \times 10^3$ (mn ⁻¹) temps longs	$114,3 \pm 2,0$	$1,4 \pm 0,1$	$28,9 \pm 1,6$	$22,1 \pm 1,3$	$16,4 \pm 1,5$

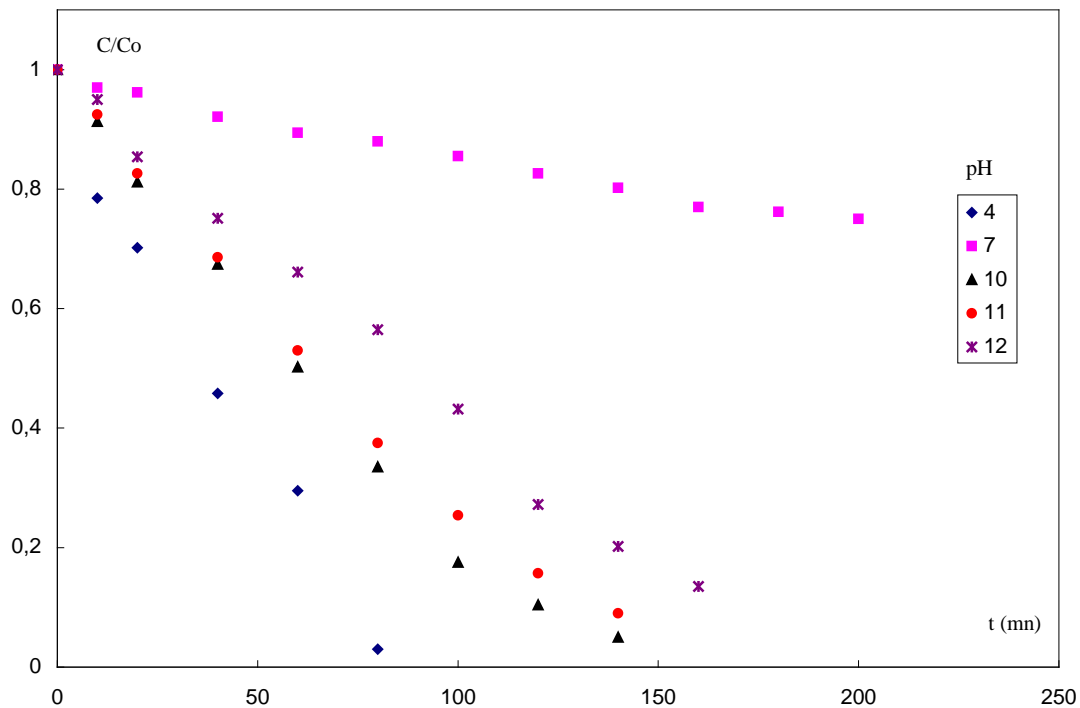


Figure V.8 : Évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour différentes valeurs de pH ($C_0 = 0,85$ mM, $C(H_2O_2)_0 = 391$ mM, $T = 37^\circ C$, $Q = 0,96$ l/mn)

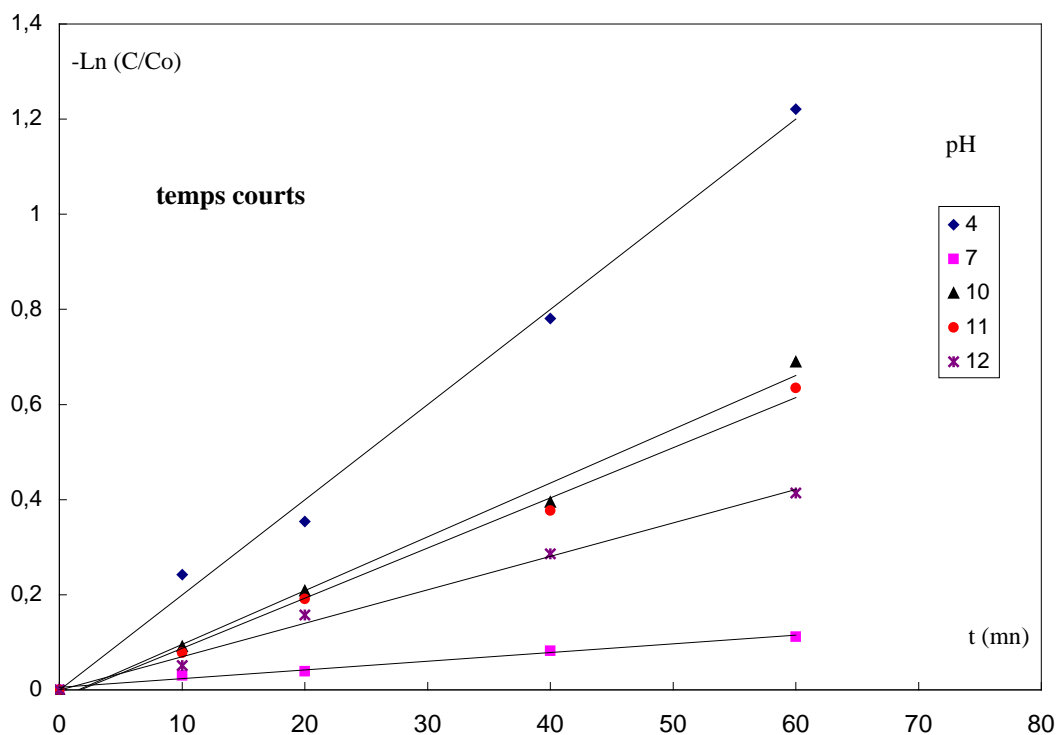


Figure V.9 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de pH ($C_0 = 0,85$ mM, $C(H_2O_2)_0 = 391$ mM, $T = 37^\circ C$, $Q = 0,96$ l/mn)

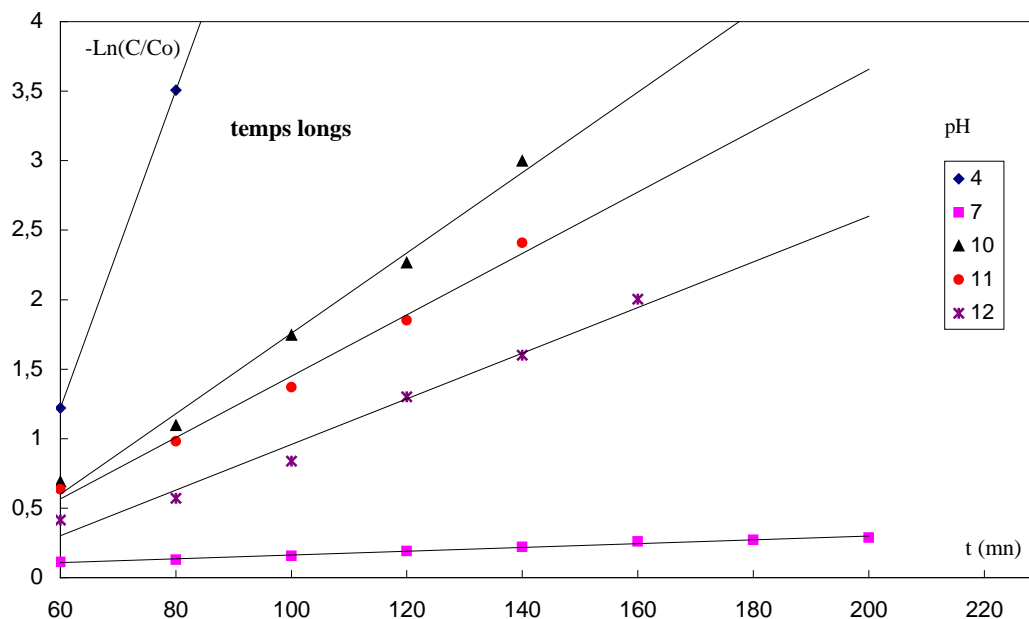


Figure V.10 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de pH ($C_0 = 0,85$ mM, $C(H_2O_2)_0 = 391$ mM, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96$ l/mn)

V.4. Débit de recirculation

Dans cette étude, la variation du débit de recirculation a une influence considérable sur la vitesse de réaction. Pour un débit nul, le volume de la solution est égal au volume du réacteur photochimique (1,8 l).

L'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différents débits allant de 0 à 0,96 l/mn (figure V.11) et la comparaison des valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 (tableau V.4) déterminées par régression linéaire à partir des courbes sur les figures (V.12, V.13), montrent une augmentation de l'efficacité du procédé pour le plus faible débit de recirculation, ce qui signifie que la vitesse de dégradation du phénol augmente avec le temps de passage dans le réacteur photochimique. Ce résultat est illustré par les tracés des constantes cinétiques apparentes en fonction des débits de recirculation utilisés (figure V.14 et V.15). Pendant la période des temps longs, la courbe montre une évolution linéaire des constantes cinétiques avec le débit de recirculation.

Selon Guittonneau et coll. (1990a) qui ont étudié la photodégradation des chloronitrobenzènes, l'augmentation du temps d'exposition aux rayonnements U.V. se traduit par un accroissement de la production des entités radicalaires hydroxyles (OH^\bullet) responsables de la photooxydation des composés organiques, ce qui provoque par voie de conséquence l'amélioration de l'efficacité du procédé photochimique.

Tableau V.4: Valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différents débits de recirculation

débit de recirculation (l/mn)	0,00	0,35	0,62	0,96
$k_{\text{ch}} \times 10^3$ (mn^{-1}) temps courts	$12,0 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,1$
$k_{\text{app}} \times 10^3$ (mn^{-1}) temps longs	$15,6 \pm 0,3$	$12,1 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$

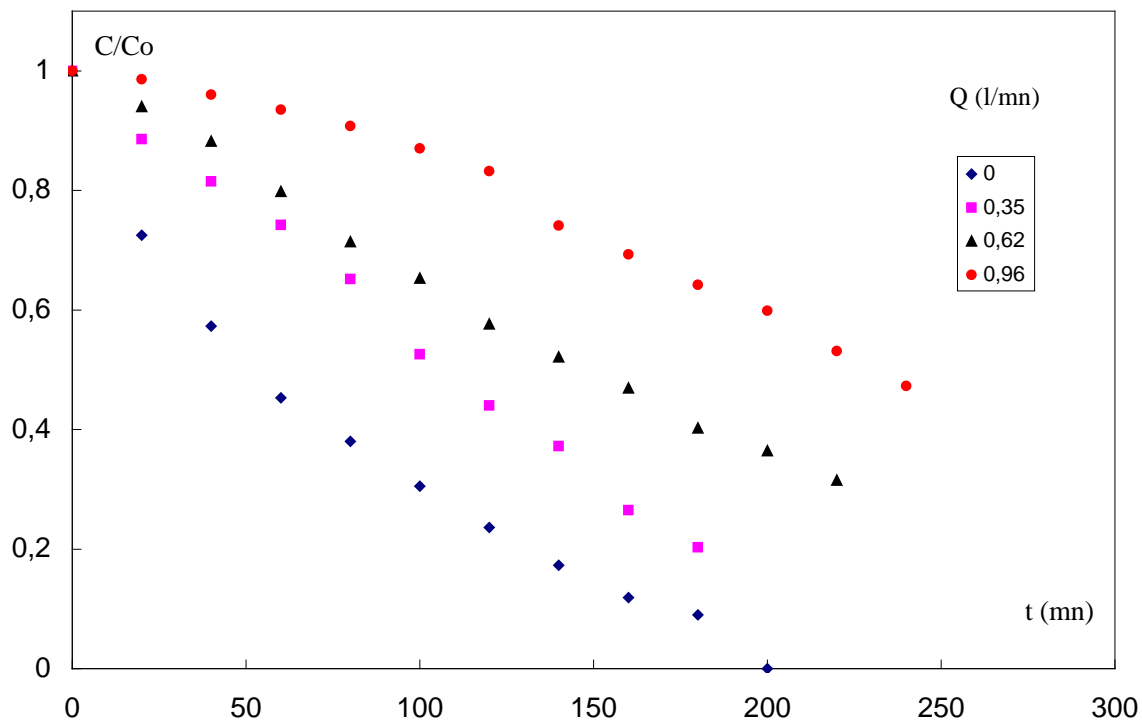


Figure V.11 : Évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différents débits de recirculation ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 68 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

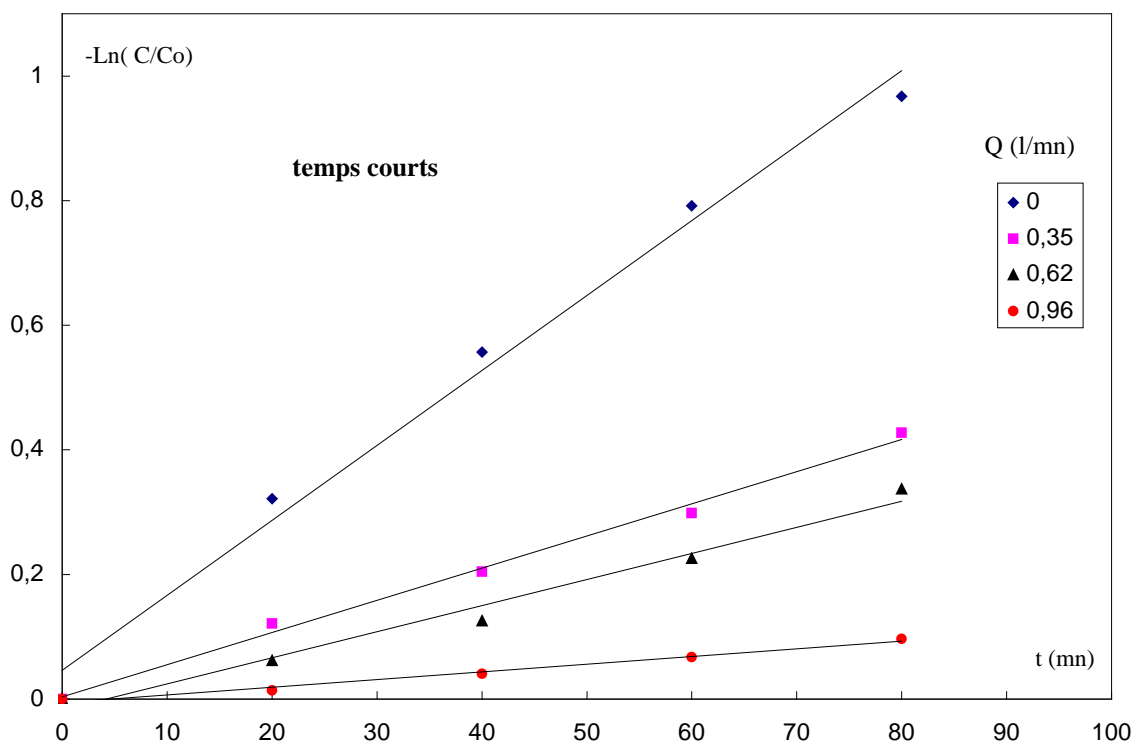


Figure V.12 : Évolution de $-\ln(C/Co)$ en fonction du temps pour différents débits de recirculation. ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 68 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

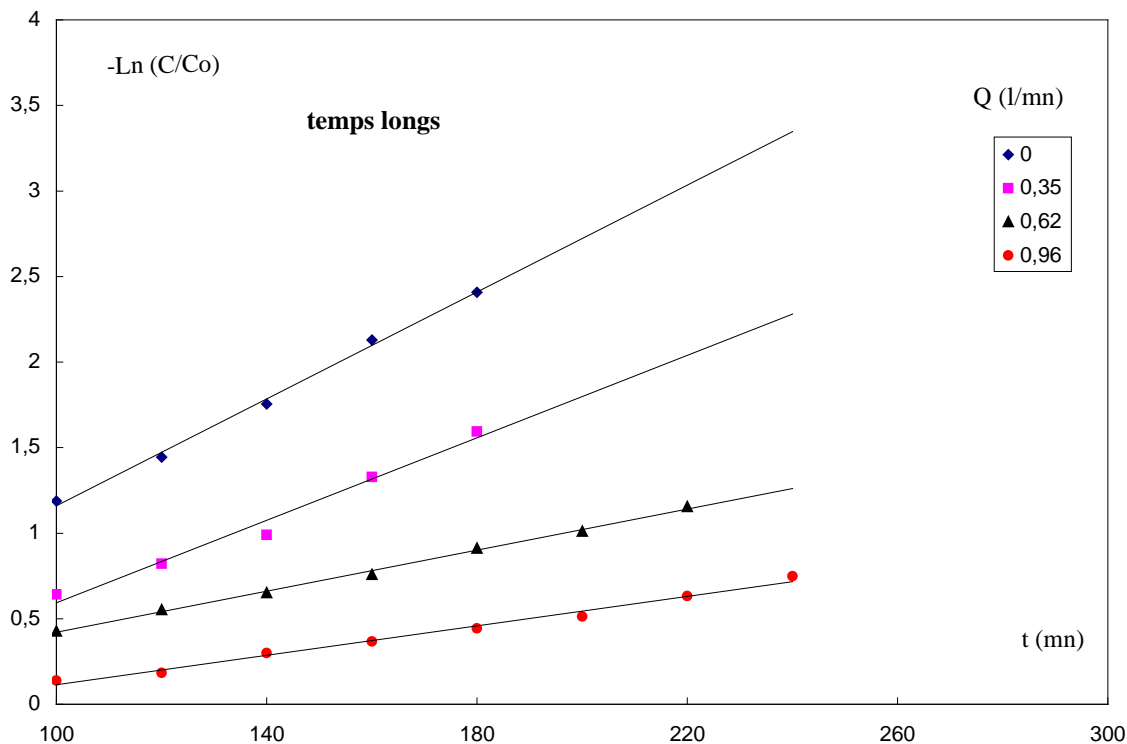


Figure V.13 : Évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différents débits de recirculation ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 68 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

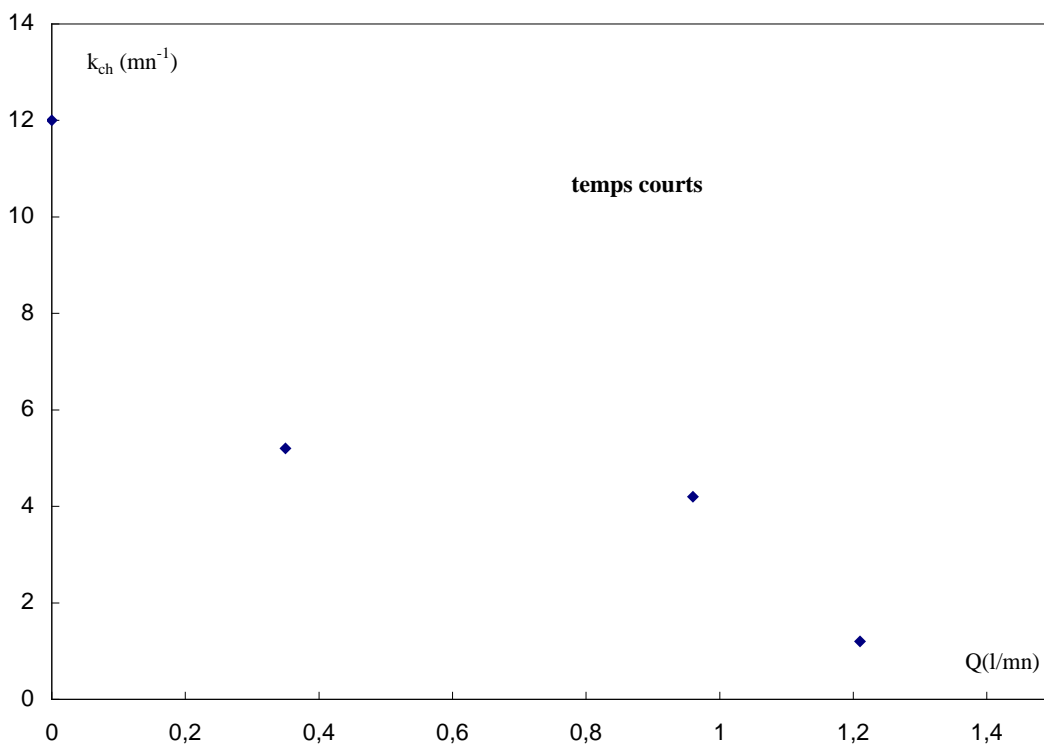


Figure V.14 : Évolution de la constante cinétique apparente en fonction du débit de recirculation

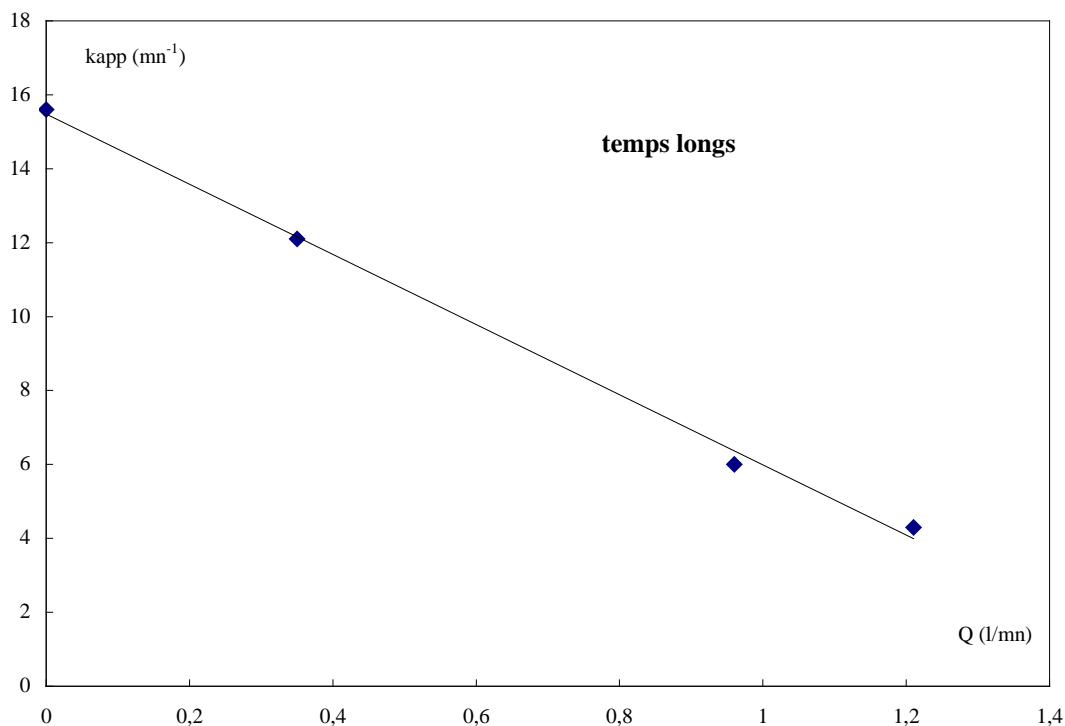


Figure V.15 : Évolution de la constante cinétique apparente en fonction du débit de recirculation

A l'issue de cette étude paramétrique, il en ressort que la puissance de la lampe n'a pratiquement aucun effet sur la réaction de photodégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ et qu'il est préférable d'opérer dans un milieu acide. Par ailleurs, l'efficacité photochimique du procédé diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol et du débit de recirculation.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a permis de concevoir et de réaliser un réacteur photochimique et de contribuer à l'étude de la dégradation du phénol par le système H_2O_2 /U.V. en milieu aqueux et dilué. Ce procédé présente l'avantage de détruire et de minéraliser complètement le polluant contrairement aux autres méthodes classiques de traitement de l'eau.

L'étude bibliographique nous a permis de cerner les avantages et les inconvénients des différents systèmes de traitements photochimiques utilisés pour la dépollution et la potabilisation de l'eau et de montrer l'évolution des systèmes photochimiques ainsi que les différents problèmes rencontrés lors du développement et de la mise en application de ces procédés.

Les résultats obtenus ont montré que la photolyse directe est inefficace pour l'élimination du phénol, alors que l'oxydation chimique par le peroxyde d'hydrogène permet une faible réduction de la concentration qui ne nous permet cependant pas de considérer ce procédé comme une méthode efficace pour la dégradation du phénol.

La combinaison des rayons ultraviolets avec le peroxyde d'hydrogène a permis une élimination totale du phénol quelles que soient les conditions opératoires utilisées. La réaction passe par deux périodes principales qui semblent correspondre durant les temps courts à l'attaque chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène et durant les temps longs à l'attaque du phénol par les radicaux hydroxyles formés par la photolyse du peroxyde d'hydrogène.

Les performances de ce procédé sont améliorées par l'addition de l'oxygène, toutefois, la réaction est inhibée par la présence de doses croissantes de persulfates. Par ailleurs, les ions permanganates n'ont pratiquement aucun effet sur la réaction de dégradation du phénol par le procédé H_2O_2 /U.V..

Lors de notre étude, la photolyse du peroxyde d'hydrogène n'ayant pas été suivie expérimentalement, nous avons pu calculer la valeur de la constante cinétique apparente à partir de l'équation qui relie la vitesse de photolyse de H_2O_2 aux caractéristiques du réacteur photochimique et de la lampe U.V..

La constante cinétique apparente est estimée dans notre cas à $k_{\text{app}} = (6,2 \pm 0,5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

L'analyse de nos résultats a permis une approche cinétique au moyen de modèles établis dans la littérature.

Pour la première phase où la dégradation a lieu par action chimique du peroxyde d'hydrogène, la réaction est d'ordre 1 par rapport au phénol et au peroxyde d'hydrogène. La constante cinétique globale d'ordre 2 est estimée à $k = (1,90 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour la deuxième phase où le phénol se dégrade par action photochimique, c'est à dire par l'attaque des radicaux OH^\bullet , la vitesse de réaction des radicaux OH^\bullet sur le phénol présent dans le milieu réactionnel obéit à une loi cinétique d'ordre global égal à 2, ordre 1 par rapport à la concentration en radicaux hydroxyles et en phénol.

Le modèle de De Laat qui considère l'action des radicaux hydroxyles sur le peroxyde d'hydrogène résiduaire n'est pas en accord avec nos résultats expérimentaux, par contre celui de Milano nous permet d'estimer la constante cinétique globale d'ordre 2 de réaction des radicaux OH^\bullet sur le phénol à $k = (1,9 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

A l'issue de l'étude paramétrique, il en ressort que la puissance de la lampe n'a pratiquement aucun effet sur la réaction de photodégradation du phénol par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ et qu'il est préférable d'opérer dans un milieu acide. Par ailleurs, l'efficacité photochimique du procédé diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol et du débit de recirculation.

PERSPECTIVES

L'étude de la réaction de photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ a révélé l'existence de deux périodes durant lesquelles nous avons supposé que le phénol était éliminé par action chimique du peroxyde d'hydrogène durant la première période, et par attaque des radicaux hydroxyles durant la deuxième période.

Afin de vérifier ces hypothèses, il serait judicieux de rajouter l'oxydant à la solution réactionnelle avant de l'exposer à l'irradiation U.V. et ce afin que le peroxyde d'hydrogène agisse directement sur le phénol et atteigne ces limites de réaction.

Si les deux périodes subsistent, il faudrait dans ce cas là introduire dans la solution un piège à radicaux hydroxyles (les ions bicarbonates) et suivre la réaction afin de déterminer la contribution de cette dégradation par rapport à l'action des radicaux OH^\bullet .

Il faudrait également procéder à des analyses chromatographiques qui de par leurs précisions permettront d'identifier les composés intermédiaires et de proposer un mécanisme de dégradation du phénol.

Il serait intéressant également de connaître l'efficacité du procédé vis à vis des faibles concentrations en phénol telles qu'on les trouve dans les eaux à traiter (de l'ordre des ppm), de balayer une plus grande gamme de paramètres physico-chimiques et de faire varier les concentrations en oxydants ajoutés et ce afin de pouvoir proposer un modèle en fonction de ces paramètres.

Finalement, l'influence de la présence d'autres polluants (les pesticides, les chlorophénols, etc.) dans la solution de phénol à photodégrader peut être étudiée afin de connaître l'effet compétitif et le degré d'efficacité du système photochimique dans l'élimination simultanée de plusieurs polluants organiques.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdullah M., Low G.K-C., Matthews R.W., "Effects of common inorganic anion on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide". *J. Phys. Chem.*, 94 (17), 6820-6825, 1990.

Ahmed S., Jones C., Kemp T. J., Unwin P. R., " The role of mass transfer in solution photolysis at a supported titanium dioxide surface ", *Phys. Chem.*, 1, 5229-5233, 1999.

Alfano O.M., Romero R.L., Cassano A.E., "Radiation field modelling in photoreactors. Homogeneous media", *Chem. Ener. Sci.*, 41, 421-444, 1986.

Aleman L. J., Banares M., Pardo E., Martin F., Blasco J. M., " Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts ", *Applied Catalysis B, Environmental* 13, 289-297, 1997.

Alpert D., Sprung J.L., Pacheco J.E., Prairie M.R., Reilly H.E., Milne T.A., Nimlos M.R., IEA'S., 5th Symp. On Solar High Temperature Technologies. Davos (CH), 27-31, 1990.

André J.C., Villermaux J., "Photochimie industrielle et génie de la réaction photochimique", *Entropie*, 12, 1986.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Longo G., "Photochemical degradation of aqueous solution", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 93-98, 1998.

Assabane A., Ait Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Hermann J. M., " Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in U.V.-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid) ", *Applied Catalysis B: Environmental* 24, 71-87, 2000.

Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E., Borgarello N., Gratzel M., Serpone N., "Photodegradation of 4-chlorophenol catalyzed by titanium dioxide particles" *Nouv. J. Chim.*, 8, 547-550, 1984.

Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E., Borgarello N., Serpone N., "Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles", *Chemosphere*, 14, 195-208, 1985.

Bartlett P. D., Cotman J. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1419, 71, 1949.

Bideau M., Claudel B., Otterbein M., "Photocatalysis of formic acid oxidation by oxygen in air aqueous medium", *J. Photochem.*, 14, 291-302, 1980.

Bolton J.R., Cater S.R., Safarzadeh S., Amiri A., "The use of reduction reactions in the photodegradation of organic pollutants in waste streams", In book of abstracts of American Chemical Society National Meeting, San Francisco, 1992.

Bolton J.R., Cater S.R., "Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water : an introduction", dans *Aquatic and surface photochemistry*, American Chemical Society Conference, eds. Helz, Zepp and Crosby, Boca Raton, 467-490, 1994.

- Braun A.M., " Industrial Photochemistry ", Eds CPIC-ENSIC Nancy France, vol A, 413-422, 1990.
- Braun A.M., Maurette M.T., Oliveros E., "Photochemical Technology", Wiley, Chichester, 1991.
- Bruce B., Legrini O., Yue P.L., "Destruction of pesticides by U.V. light and ozone". Rapport, Universtiy of Bath, Bath, England, 1991.
- Burns R. A., Crittenden J. C., Hand D. W., "Effects of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE", J. Env. Eng., 77-85, 1999.
- Buxton G. U., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons. Hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution", J. Phys. Chem., 17, 513-586, 1988.
- Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., Bull. Environ. Contam. Toxicol., 16, 697-701, 1976.
- Castrantas H.M., Gibilisco R.D., ACS symp. Ser., 77(99), 422-439, 1990.
- Cater S. R., Brown P. M., Buckley J. A., Stevens R., U.S. Patent, 5, 043, 080, 1991.
- Cesareo D., Domenico A., Marchini S., Environmental Photochemistry of chlorinated Aromatics in aqueous Media., A review of Data, In Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, Pelizzeti Serpone Eds, Reidel Publishing Comp., Dordrecht, 593-627, 1986.
- Chang H. T., Wu N., Zhu F., " A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst ", Wat. Res. Vol. 34, No 2, 407-416, 2000.
- Chemat. S, " La matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface : fractionnement, caractérisation et dégradation", mémoire de magister, Université de Blida, 1999.
- Chen J., Ollis F., Rulkins W. H., " Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide " Wat. Res., Vol. 33, No 5, 1173-1180, 1999.
- Christensen H. S., Sehested K., Corftizan H., "Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxyde at ambient and elevated temperatures", J. Phys. Chem., 86, 15-88, 1982.
- Cornish B., Lawton L., Robertson P., " Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide ", Applied Catalysis B: Environmental 25, 59-67, 2000.
- Crittenden J.C., Suri R.P., Perram D.L., Hand D.W., "Decontamination of water using adsorption and photocatalysis", Wat. Res., vol 31, n°3, 411-418, 1997a.
- Crittenden J.C., Liu J., Hand D.W., Perram D.L., "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water", Wat. Res., 31(3), 429-438, 1997b.
- Cunningham J., Doyle B., Morrissey D.J., 5th International Symposium of dynamic mass spectrometry. 1977.
- Dégrémont, "Mémento technique de l'eau", Edition Dégrémont, France, 1978.

De Laat J., Tac E., Dore M., "Etude de l'oxydation de chloroéthane en milieu aqueux dilué par $H_2O_2/U.V.$ ", *Wat. Res.*, 28, 2507-2519, 1994.

Doré M., "Chimie des oxydants et traitement des eaux", Technique et documentation-Lavoisier édition, Paris, 1989.

Esmel A., "Dégradation par oxydation photocatalytique des composés phénolés : Application à la lutte contre la micropollution des eaux de surface", Thèse de Doctorat, Poitiers, 1985.

Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V. M., Ait Ichou Y., "Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz, and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification", *Applied Catalysis B, Environmental* 7, 49-63, 1995.

Fox M.A., *Acc. Chem. Res.*, 16, 314-321, 1983.

Fox M.A., Ogawa H., Pichat P., *J. Org. Chem.*, 54, 1989.

Francis P., Oxidation by UV and Ozone of contaminants dissolved in deionised and raw mains water. Report M2058, Electricity Council Research Center, Capenhurst, Chester, England, 1986.

Frank S.N., Bard A.J., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO_2 powder", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 303-304, 1977.

Glaze W., Kang J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1573-1580, 1989.

Grabowski Z., *Phys. Chem.*, 27, 329, 1961.

Green K.J., Rudham R., "Photocatalytic oxidation of propan-2-ol by cadmium sulfite", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 88 (24), 3599-3603, 1992.

Guittonneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., "Etude de la dégradation de quelques composés organiques volatils par photolyse du H_2O_2 en milieu aqueux", *Rev. Sci. Eau*, 2, 35-54, 1988a.

Guittonneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., "Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatique simples en solution aqueuse par photolyse U.V. et par photolyse du peroxyde d'hydrogène". *Environmental Technology letters*, 9, 1119-1128, 1988b.

Guittonneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Suty H., "Modélisation de la cinétique de dégradation du parachloronitrobenzene par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux et en réacteur dynamique", *Environmental Technology*, 11, 57-70, 1990a.

Guittonneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., Dore M., *Ozone Sci. Eng.*, 12, 73-94, 1990b.

Guittonneau S., De Laat J., Doré M., "Etude cinétique de la photodécomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation U.V. à 253,7 nm", *Environmental Technology*, vol 11, 477-490, 1990c.

- Gurol M.D., Vatistas R., "Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+U.V. radiation" *Water Res.*, 21(8), 895-900, 1987.
- Haarstrick A., Kut O.M., Heinzle E., "TiO₂ assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor", *Enviro. Sci. Technol.*, 30, 817-824, 1996.
- Hager D.G., Loven C.G., "One site Destruction of Organic Contamination in Water", *Hazard.wastes Hazard., Mat. .Natl. Conf. Exhib.*, Washington DC, 1987a.
- Hager D.G., Loven C.G., Giggy C.L., "Chemical Oxidation Destruction of Organic Contaminant in Groundwater", *H. M. C. R. I. Mat. Natl. Conf. Exhib.*, Washington DC, 1987b.
- Herrmann J.M., Mozzanega M.N., Pichat P., *J. Photochem.*, 22, 333-343, 1983.
- Hidaka H., Hubota H., Gratzel M., Serpone N., *Nouv. J. Chim.*, 9, 67-69, 1985.
- Ho P.C., " Photooxidation of 2,4 dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide ", *Environ. Sci. Technol.*, 20 (3), 260-267, 1986.
- Hofstadier K., Bauer R., Novalic S., Heisler G., "New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers : photomineralization of 4-chlorophenol", *Enviro. Sci. Technol.*, 28, 670-674, 1994.
- Holland F. A., Chapman F. S., " Liquid mixing and processing in stirred tanks ", Reinhold publishing corporation, New York 1966.
- Hua Z., Manping Z., Zongfleng X., Gary K-C., "Titanium Dioxide Mediated photocatalytic degradation of monocrotophos ", *Wat. Res.*, 29 (12), 2681-2688, 1995.
- Hustert K., Kotzias D., Korte F., *Chemosphere*, 12, 55-58, 1983.
- Ilisz I., Dombi A., " Investigation of the photodecomposition of phenol in near-U.V.-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution ", *Applied Catalysis A:General* 180, 35-45, 1999.
- Jacob L., "Traitement des eaux par photocatalyse et photolyse V-U.V. : dégradation oxydative de polluants organiques", Thèse de doctorat, EPFL, Lausanne, Switzerland, 1992a.
- Jacob L., Hashem T.M., Kantor M.M., Braun A.M., "Oxidative degradation processes by vacuum ultraviolet (V-U.V.) photolysis". *American Chemical Society National Meeting*, Washington, 1992b.
- Jones A. P., Watts R. J., " Dry phase titanium dioxide mediated photocatalysis : basis for in situ surface destruction of hazardous chemicals ", *J. Env. Eng.*, 974-981, 1997.
- Kalyanasundaram K., Graetzel M., Pelizzetti E., *Coord. Chem. Rev.*, 69, 57-125, 1983.
- Khan S.R., Huang C.R., Bozzelli J.W., "Oxidation of 2-chlorophenol using ozone and ultraviolet radiation", *Environmental Progress*, 4 (4), 1985.

- Kottelat J.P., "Contribution au développement d'un réacteur photocatalytique", Thèse de Doctorat, EPFL, Lausanne, 1989.
- Ku Y., Ho S.C., "The effect of oxidants on U.V. destruction of chlorophenols". *Environmental Progress*, 29 (4), 218-221, 1990.
- Kusakabe K., Aso S., Wada T., Hayashi J., Morooka S., Isomura K., *Water Res.*, 25(10), 1199-1203, 1991.
- Legrini O., Olivero E., Braun A.M., "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. rev.*, 93, 671-698, 1993.
- Lewis N., Topudurti K., Foster R., *Hazard Mater Control*, 3(2), 42-55, 1990.
- Lindner M., Theurich J., Bahnemann D., " Photocatalytic degradation of organic compounds: Accelerating the process efficiency ", *Wat. Res. Tech.*, vol 35, No 4, 79-86, 1997.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Curco D., Gimenez J., "Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification. Comparison with a medium concentrating solar collector", *Advanced oxidation processes with heterogeneous catalysis*, Spain, 1995.
- Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R., "Chemical Mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/U.V. Process : Increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons", *Env. Sci. Tech.*, vol 29, n°10, 2567-2573, 1995.
- Matthews R.W., " Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous TiO₂ suspension", *J. Chem.Soc.Faraday Trans.*, 80, 457-471, 1984.
- Matthews R.W., "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspension of TiO₂", *Wat. Res.*, 20, 569-578, 1986.
- Matthews R.W., " Carbon dioxide formation from organic solutes in aqueous suspensions of U.V.-irradiated TiO₂. Effect of solute concentration", *Aust. J. Chem.*, 40, 667-675, 1987a.
- Matthews R.W., " Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide", *J. Phy. Chem.*, 91, 3328- 3333, 1987b.
- Matthews R.W., " Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase ", *Solar Energy*, 38 (6), 405-413, 1987c.
- Matthews R.W., "Environment : photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds ", *photochemical conversion adstorage of solar energy*, Kluwer Academic publishers, Netherlands, 427-449, 1991.
- Mengyue Z., Shifer C., Yaower T., "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO₂ ", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 64, 339-344, 1995.
- Milano J.C., Vernet J.L., *Chemosphere*, 17(5), 963-917, 1988.

- Milano J.C., Loste-Bertot P., Vernet J.L., "Photooxydation du vert de Malachite en milieu aqueux en présence de peroxyde d'hydrogène: Cinétique et mécanisme", Environ. Technol., 16, 329-341, 1995.
- Mills A., Morris S., "Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide. A study of effect of annealing the photocatalyst at different temperatures". J.Photochem.Photobiol .A-Chemistry., 71(3), 285-289, 1993.
- Milviriot A.J.C., Villermaux J., Tournier A., "Pourquoi pas des réactions photochimiques industrielles", Entropie 107-108, 1982.
- Muradov N.Z., "Solar detoxification of nitroglycerine contaminated with using immobilized titania", Solar Energy., 52, 283-288, 1994.
- Nakabayashi S., Fujushima A., Honda K., "Kinetic aspects of highly exothermic electron-transfer reaction in heterogeneous system", J. Pys. Chem., 2(27), 3487-3492, 1983.
- Nicole I., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Suty H., Environ. Technol., 12, 21-31, 1991.
- Okamoto K.L., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Itaya A., " Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder", Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2023-2028, 1985.
- Ollis D.F., Hsiao C. Y., Budiman L., Lee C. L., "Heterogeneous photoassisted catalysis. Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids and chlorobenzenes", J. Catalysis, 88, 89-96, 1984.
- Pacheco J.E., Tyner C.E., "Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water", ASME Solar Energy Division.International Solar Energy, Conference, Floride, 1990.
- Papazian H., Flinn P.A., Trivich D., Electrochem. Soc., 104 (2), 1957.
- Pasquali M., Santarelli F., Porter J.F., Yue P.L., "Radiative Transfer in Photocatalytic Systems", AIChE Journal, vol 42, n°2, 532-537, 1996.
- Peral J., Casado J., Doménech J., J.Photochem. photobiol. Chem.,44, 209, 1988.
- Perry R., Green D. W., " Perry's Chemical Engineers' Handbook ", Mc Graw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 7th Edition, 1997.
- Peyton G.R., Glaze W.H., "Photochemistry of Environmental Aquatic Systems", J. Am. Chem. Soc., 327, 76-88, 1986.
- Peyton G.R., "Oxidative Treatment Methode for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies", dans Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies; N.M. Ram, R.F. Christman, K.P. Cantor; ed. Lewis Publi.: Chelsea, MI, 313-362, 1990.

- Pichat P., Herrmann J.M., Coorbon H., Disdier J., Mozzanega M.N., "Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO_2 and other semiconductor oxides. Mechanistic consideration", *Can. J. Chem. Eng.*, 60(1), 27-32, 1982.
- Pelizzetti E., Barbenni M., Pramauro E., Serpone N., Burgarello E., Jamieson M.A., Hidaka H., *la Chimie et l'industrie.*, 67, 623-625, 1985.
- Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L., Serpone N., "Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique : photooxidation of phenol and atrazine", *Langmuir*, 9, 11, 2995-3001, 1993a.
- Pelizzetti E., Minero C., Pramauro E., "Photocatalytic processes for destruction of organic water contaminants", Hl.de Lasa et al (eds) *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products.* Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 577-608, 1993b.
- Pruden A.L., Ollis D.F., "Heterogeneous photocatalysis : Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3) and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst", *J. Catalysis*, 82, 404-417, 1983.
- Rachimoellah M., "Photooxydation de l'acide formique par l'oxygène en présence de dioxyde de titane et d'ions cuivre dissous en solution aqueuse", Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 1988.
- Rideh L., "Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase", Thèse de doctorat, I.N.P. Lorraine, France, 1997.
- Rothenberger G., Moser J., Graetzel M., Serpone N., Sharma D.K., "Charge carrier trapping and recombinations dynamics in small semiconductor particles", *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8054-8059, 1985.
- Sauvanaud L., "Procédé de décomposition photocatalytique de l'atrazine sur TiO_2 ", Rapport de DEA, ENSIC, Nancy, 1997.
- Scheck C.K., Frimmel F.H., "Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen", *Wat. Res.*, 29, 10, 2346-2352, 1995.
- Schenck G.O., "Ultraviolet Sterilization", *Handbook of Water Purification*, éd. Mc-Graw-Hill, London, 363-426, 1981.
- Schiavello M., "Basis concepts in photocatalysis". dans *photocatalysis and environment, Trends and application : NATO ASI Series*, M.Schiavello, éd., Kluwer Academic Publishers, Boston, 351-360, 1988.
- Sclafani A., Palmisano L., Davi E., "Photocatalytic degradation of phenol by TiO_2 aqueous dispersions : Rutile and Anatase activity", *New. J. Chem.*, 14, 265-268, 1990.
- Sclafani A., Brucato A., Rizzuti L., " Mass transfer limitation in a packed bed photoreactor used for phenol removal", dans *Photocatalytic purification of water and air.* D.F.Ollis, H.Al-Ekabi, éd. Elsevier Science Publishers, 1993.

Selli E., Baglio D., Montanarella L., Bidoglio G., " Role of humic acids in the TiO₂ photocatalyzed degradation of tetrachloroethene in water ", *Wat. Res.* Vol. 33, 1827-1836, 1999.

Serpone N., " Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38, 369-379, 1995.

Shuen Y., Ku Y., Lee K.C., "The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and U.V./H₂O₂ ", *Wat. Res.* ,29(3), 907-914, 1995.

Sierka R.A., Amy J.L., " Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic acid and trihalomethane precursors ", *Ozone Sci. Eng.*, 7, 47-62, 1985.

Stachelin J., Hoigné J., *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1206, 1985.

Sundstrom D.W., Weir B.A., Klei H.E., "Destruction of aromatic pollutants by U.V. light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Envir. Prog.*, 8(1),6-11, 1989.

Symons J. M., Prengle H.W. Belhatche D., *Proc. Ann. Con. Am. Water Works Association*, part. 2, 1403-1418, 1989.

Takahashi N., *Ozone Sci. Eng.*, 12, 1-18, 1990.

Topalov A., Molnar-Gabor D., Csanadi J., " Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂ ", *Wat. Res.*, vol 33, No 6, 1371-1376, 1999.

Toy M. S., Carter M. K., *Environ. Technol.*, 11, 837-842, 1990.

Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi F., " Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water ", *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 259-267, 1999.

Vinodgopal K., Kamat P.V., "Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂ /TiO₂ coupled semiconductor thin films", *Env. Sci. Technol.*, 29 (3), 1995.

Wallace J.L., Vahadi B., Fernandes J.B., Boyden B.H., *Ozone Sci. Eng.*, 10, 103-112, 1988.

Weir B.A., Sundstrom D.W., Klei K.E., " Destruction of benzene by ultraviolet light catalyzed oxidation with hydrogen peroxyde ", *Waste Hazard. Mater*, 4(2), 165-176, 1987.

Weir B.A., Sundshom D.W., *AIChE Natl. Meeting*, San Francisco, 1989.

Xu S., Zhou H., Wei X., Lu J., *Ozone Sci. Eng.*, 218-296, 1989.

Xu N., Shi Z., Fan Y., Dong J., Shi J., Hu M. Z.C., "Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 373-379, 1999.

Yoneyama H., Haga S., Yamanka S., "Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay", *J.Phy.Chem.*, 93, 4833-4837, 1989.

Yue P.L., " Introduction to the modelling and design of photoreactors ". dans Proceedings of Nato Summer School, Erice, Italy, May 1985.

Yue P.L., " Modelling of kinetics and reactor for water purification by photooxidation " , Chem. Eng. Sci., 48, 1, 1-11, 1993.

Zeff J.D., Leitis E., US. Patent., 4, 792, 407, 1988.

Zeff J.D., Leitis E., EUR. Patent Appl. 60, 941, 1990.

ANNEXES

ANNEXE I

ETALONNAGE DES DEBITMETRES

La mesure du débit d'un fluide gazeux ou liquide s'écoulant dans une conduite peut se faire par plusieurs types de débitmètres notamment : tube de Pitot, Venturi, diaphragme, rotamètre.

Nous avons utilisé le débit mètre à flotteur (rotamètre) pour la mesure du débit de recirculation de la solution et du débit d'air arrivant dans la cuve.

Le rotamètre est toujours monté verticalement, sa section est continûment variable et l'équilibre est atteint pour un débit donné lorsque le poids apparent du flotteur équilibre les forces tangentielles de frottement et de pression.

A.1.1. Étalonnage du débitmètre à air

Afin d'étalonner le rotamètre à air, nous avons plongé une éprouvette dans l'eau ensuite nous avons mesuré le temps nécessaire pour remplacer différents volumes d'eau par de l'air

L'équation de la droite de la courbe d'étalonnage du débitmètre à air est de la forme :

$$Q_{\text{air}} = A + B \cdot \text{graduation}$$

Par régression linéaire, nous obtenons :

$$A = 6,096$$

$$B = 5,2374 \text{ avec un coefficient de régression linéaire } R = 0,9968.$$

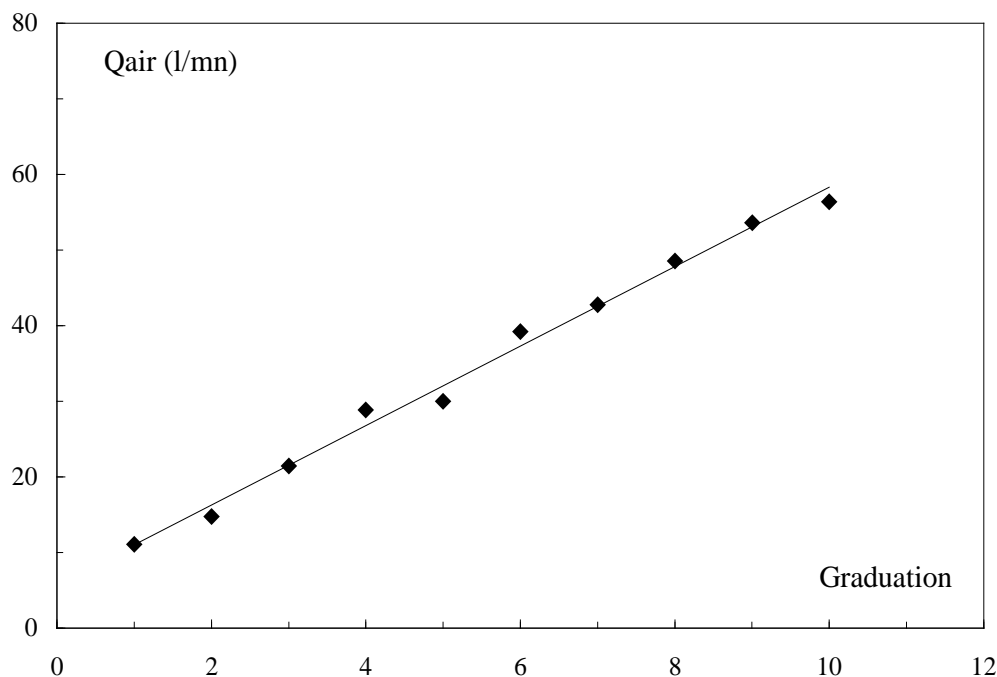


Figure A.1: Courbe d'étalonnage du débitmètre à air

A.I.2. Étalonnage du débitmètre à eau

L'équation de la droite de la courbe d'étalonnage du débitmètre à eau est de la forme :

$$Q = A_1 + B_1 \cdot \text{graduation}$$

Par régression linéaire, nous obtenons :

$$A_1 = -0,0740.$$

$$B_1 = 0,01427 \text{ avec un coefficient de régression linéaire } R = 0,9995.$$

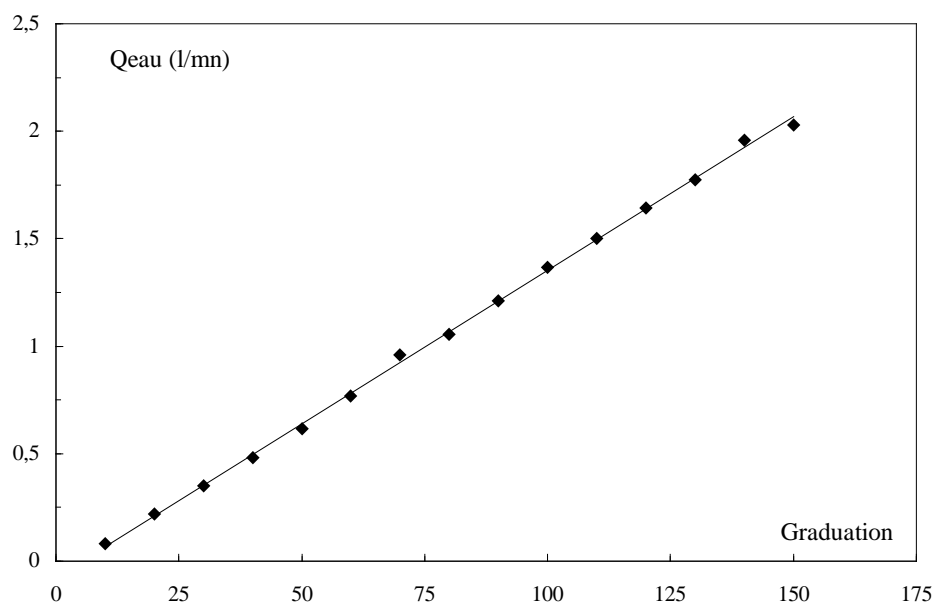


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du débitmètre à eau

ANNEXE II

CIRCUIT ELECTRIQUE ET COURBES SPECTRALES

A.II.1. Circuit électrique

Le montage électrique nécessaire à la mise en marche de la lampe HPA 400W/S comprend :

- Un ballast d'alimentation pour lampes de 50 à 400W ;
- Un amorceur électrique ;
- Deux condensateurs de $32\mu\text{F}$ chacun ;
- Une lampe (U.V.).

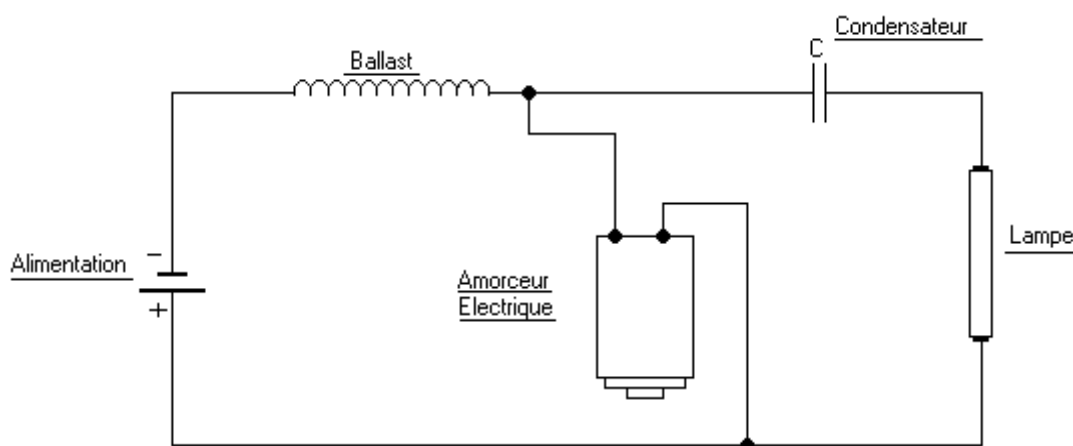


Figure A.3 : Schéma du circuit électrique

A.II.2. Courbes d'émissions spectrales des lampes (U.V.)

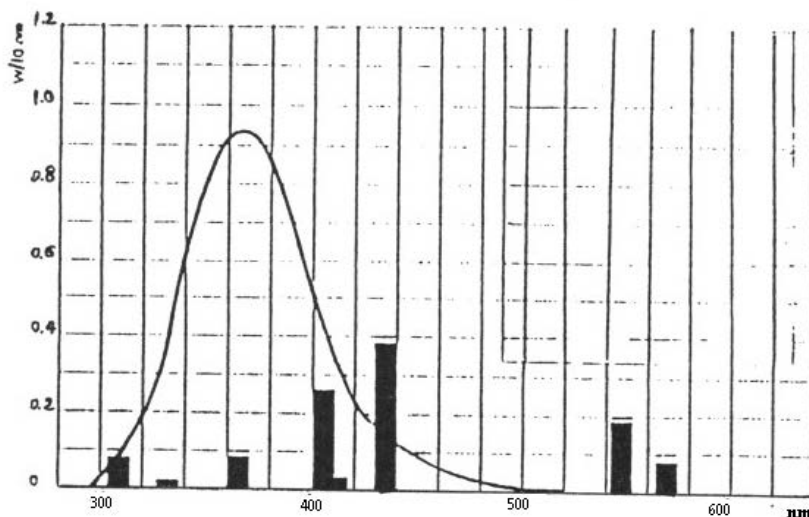


Figure A.4 : Courbe d'émission spectrale de la lampe de type Philips TL 15 W/05

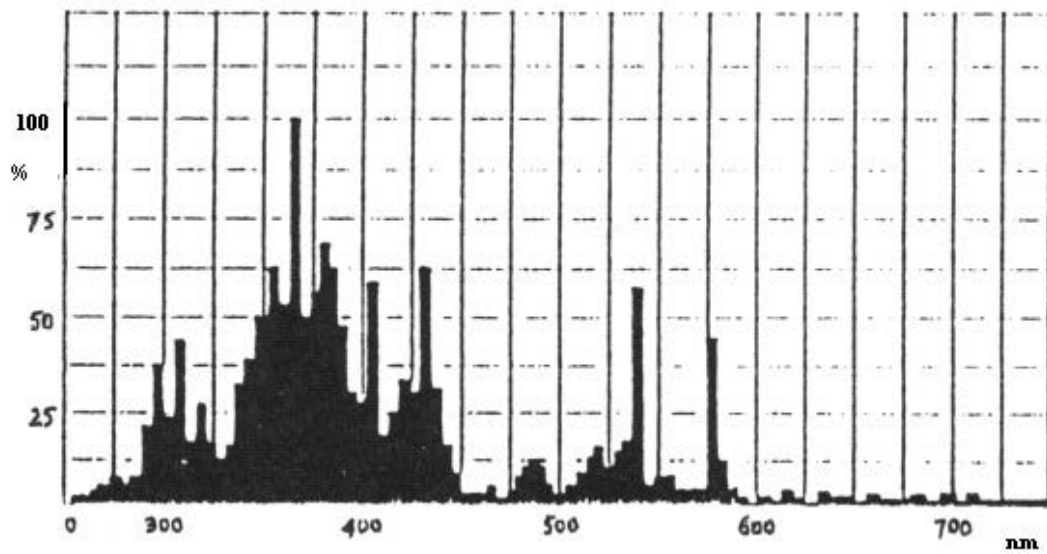


Figure A.5 : Courbe d'émission spectrale de la lampe de type Philips HPA 400 W /S

ANNEXE III

LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE ET ETALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE

A.III.1. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorbance du phénol

La figure A.6 montre que le phénol absorbe à la longueur d'onde maximale de 269 nm.

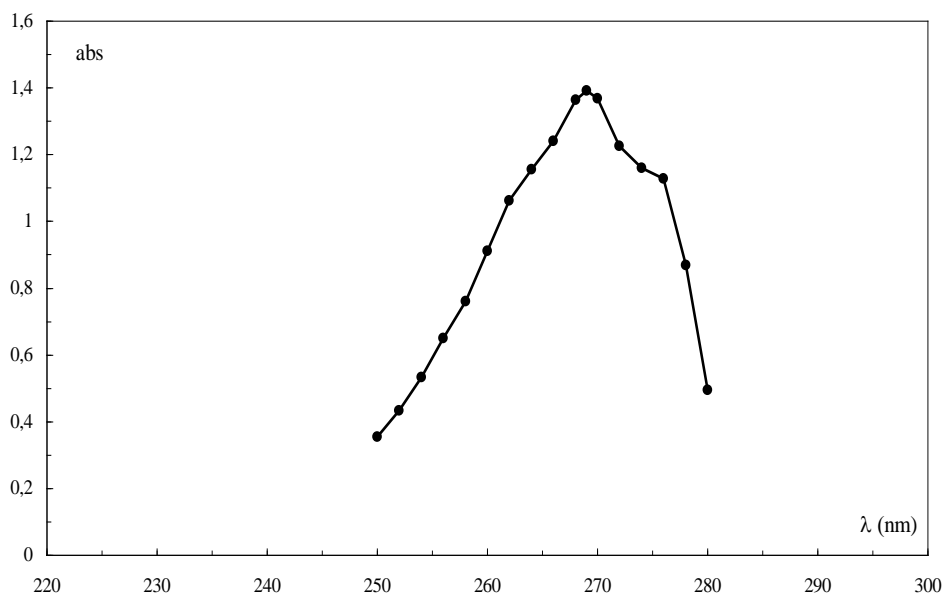


Figure A.6 : Courbe d'absorption du phénol.

A.III.2. Etalonnage du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre utilisé est un PYE-UNICAM SP 8 400W UV/visible. La figure A.7 représente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances notées à $\lambda_{\max} = 269$ nm pour des différentes concentrations en phénol.

L'équation de cette droite est de la forme :

$$\text{Abs} = A + B C_1$$

Par régression linéaire, nous obtenons :

$$A = -0,0033$$

$$B = 14,087 \text{ avec un coefficient de régression linéaire } R = 0,999$$

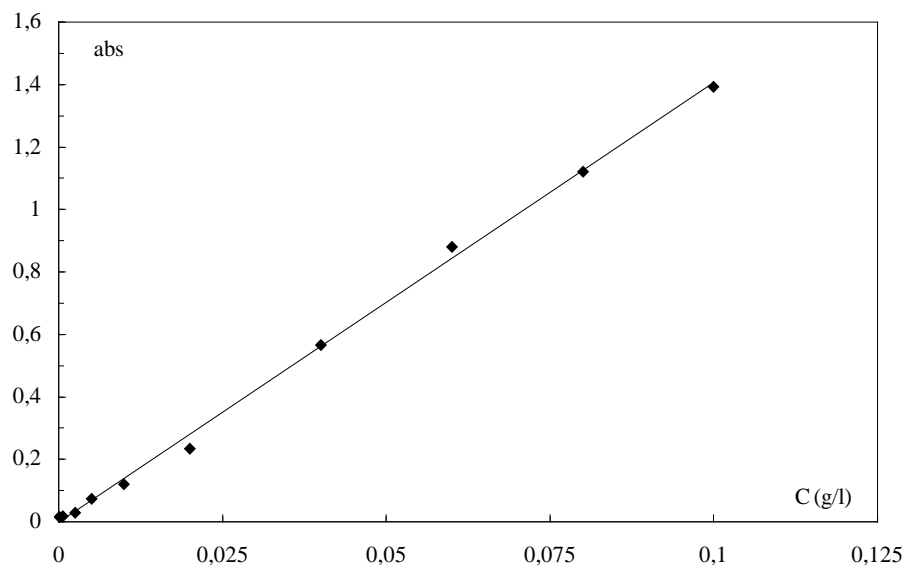


Figure A.7 : Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

ANNEXE IV

COMPARAISON ENTRE LES VITESSES DE RÉACTION
ET LES VITESSES DE RECIRCULATION

Nous schématisons l'installation expérimentale par un réservoir parfaitement agité couplé à un réacteur piston.

Bilans de matière

Réservoir :

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = -Q(C_r - C_p) \quad (\text{A.1})$$

Réacteur piston :

$$-Q dC(V,t) = R dV \quad (\text{A.2})$$

avec les conditions aux limites :

$$V = 0 \quad C = C_r$$

$$V = V_p \quad C = C_p$$

où

C_r : concentration dans le réservoir ;

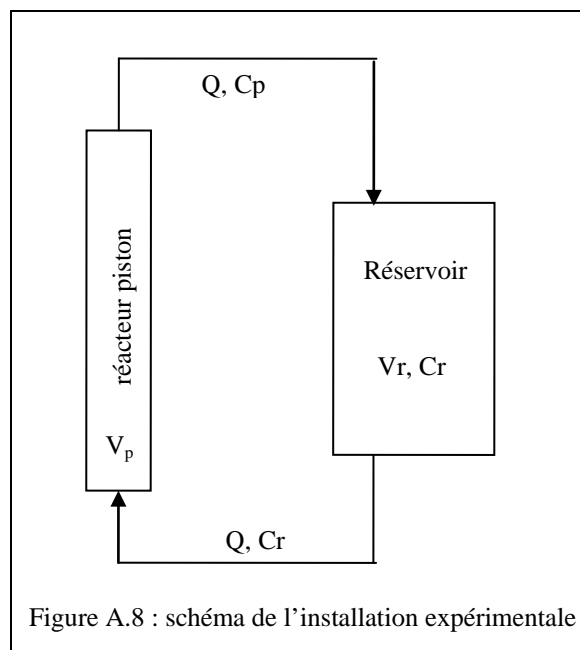
C_p : concentration à la sortie du réacteur piston ;

V_r : volume du réservoir ;

V_p : volume du réacteur piston ;

Q : débit volumique ;

R : vitesse de décomposition du phénol.



Si la vitesse de réaction est très lente par rapport à la vitesse de recirculation, on peut considérer que la concentration est uniforme dans toute l'installation. L'équation A.1 et A.2 peuvent être combinées et modifiées comme suit :

$$(V_r + V_p) dC = -R V_p dt \quad (\text{A.3})$$

avec $(V_r + V_p)$ égal au volume de la solution.

Afin de comparer la vitesse de recirculation et la vitesse de réaction, prenons comme exemple la réaction de dégradation du phénol par le procédé $H_2O_2/U.V.$ citée dans le chapitre III.3

$$\text{La vitesse de réaction (mmol/mn)} = r' \times C_o \times V_p$$

$$\text{La vitesse de recirculation (mmol/mn)} = Q \times C$$

avec $V_p = 1,8 \text{ l}$, $C_o = 0,85 \text{ mM}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$

t (mn)	10	20	30	40	50	60	80	100	110	120	130
C/Co	0,930	0,886	0,835	0,793	0,750	0,715	0,537	0,405	0,330	0,271	0,240
$r' \text{ (mn-1)} \cdot 10^3$	5,33	4,76	4,40	4,00	4,00	3,55	9,36	6,66	5,99	4,55	3,25
$(r' \times Co \times V) \cdot 10^3$ (mmol/mn)	8,15	7,28	6,73	6,12	6,12	5,43	14,32	10,19	9,16	6,96	4,97
$(Q \times C) \cdot 10^3$ (mmol/mn)	758,88	723,98	681,36	647,09	612,00	583,44	438,19	330,48	269,28	221,14	195,84
Rapport des vitesses (recirc./réact.)	93	99	101	106	100	107	31	32	30	32	40

ANNEXE V

REPRODUCTIBILITÉ DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour l'étude de la dégradation photochimique du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$, nous avons effectué trois essais afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Nous avons porté sur la figure A.9 l'évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps d'irradiation à une concentration en oxydant constante et un débit de recirculation constant.

Les concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(H_2O_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$) sont données dans le tableau suivant :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1
10	0,916	0,928	0,92
20	0,886	0,82	0,85
40	0,751	0,724	0,736
60	0,665	0,6	0,612
80	0,576	0,534	0,516
100	0,445	0,405	0,4
120	0,271	0,264	0,258

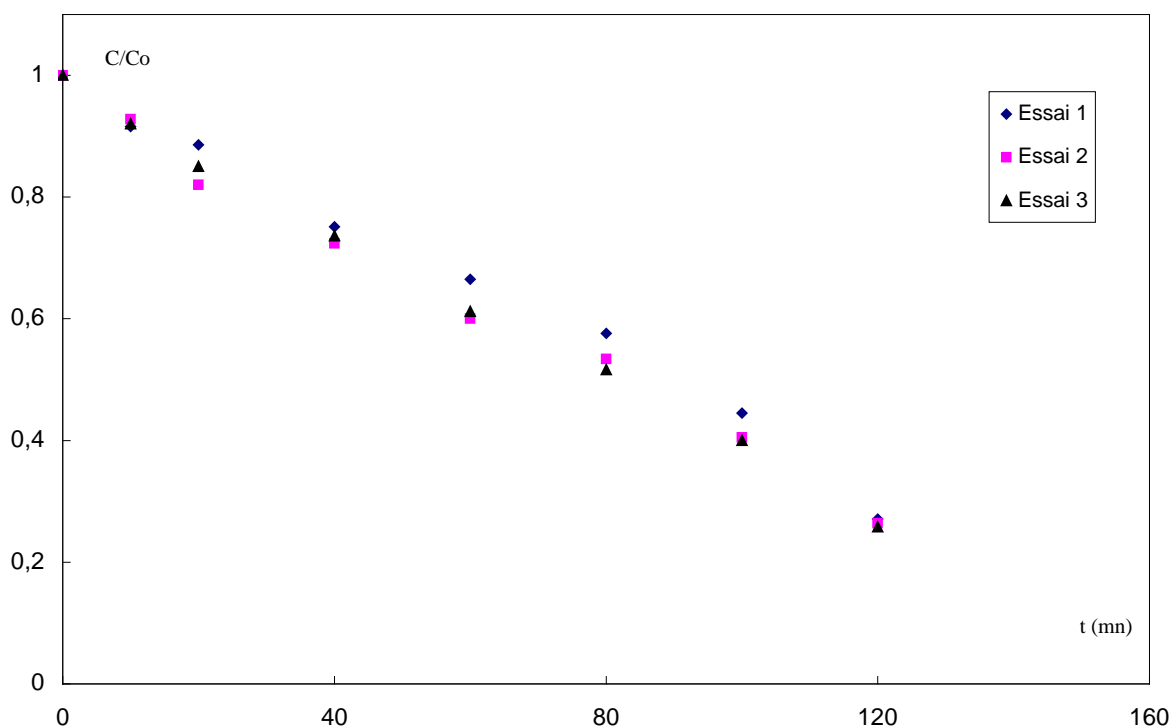


Figure A.9 : Évolution temporelle de la concentration en phénol

ANNEXE VI

DETERMINATION DU FLUX PHOTONIQUE INCIDENT DE LA LAMPE U.V.

Cette détermination peut être faite par une actinométrie à l'aide d'oxalate d'uranyle ou de ferrioxalate de potassium. Cependant, la mise en œuvre est longue et coûteuse. On se contentera d'une estimation de la puissance lumineuse.

D'après les données du constructeur de la lampe (tableau II.1), la puissance lumineuse spécifique dans la région U.V-C est estimée à $P_{lum} = 50 \mu W/cm^2$.

La surface d'échange est égale :

$$S = \pi d L = 678 \text{ cm}^2$$

avec $d = 6 \text{ cm}$ et $L = 36 \text{ cm}$ (longueur utile du réacteur)

Donc 400 W électriques fournissent environ 0,034 W lumineux.

Pour 1 mole de photons, l'énergie émise est :

$$E = N \frac{hC}{\lambda}$$

Avec N : nombre d'Avogadro [$6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$] ;

h : constante de Planck [$6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s.photon}^{-1}$] ;

c : vitesse de la lumière [$3 \times 10^8 \text{ m. s}^{-1}$] ;

λ : longueur d'onde de la radiation [m].

Donc le flux incident à une longueur d'onde de 254 nm est égal à :

$$I_0 = \frac{P_{lum}}{E} = \frac{P_{lum} \lambda}{N h C} = 7,22 \times 10^{-8} \text{ mol. de photons/s.}$$

Or par définition, 1 mole de photons correspond à 1 einstein, donc le flux incident est :

$$I_0 = 7,22 \times 10^{-8} \text{ einstein/s.}$$

ANNEXE VII

PRÉCISIONS DES MESURES

A.VII.1. Incertitude sur la concentration initiale

La concentration initiale C_0 est calculée avec une incertitude ΔC_0 telle que :

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \frac{\Delta(n_0/V)}{n_0/V} = \frac{\Delta n_0}{n_0} + \frac{\Delta V}{V}$$

où $n_0 = m_0 / M$ avec $M = 94,11$ g/mol

$$V = 5 \text{ l,}$$

$$\Delta m_0 = 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Delta V = 5 \times 10^{-2} \text{ l}$$

Pour la dégradation photochimique du phénol dans une solution à 0,85 mM :

$$C_0 = 0,850 \pm 0,008 \text{ mM}$$

A.VII.2. Incertitude sur la concentration

L'erreur relative sur la concentration est :

$$\frac{\Delta\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\frac{C}{C_0}} = \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta C_0}{C_0}$$

L'absorbance est liée à la concentration par la relation suivante :

$$\text{Abs} = A + B C$$

$$\frac{\Delta(\text{Abs})}{\text{Abs}} = \frac{\Delta C}{C}$$

$$\frac{\Delta\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\frac{C}{C_0}} = \frac{\Delta(\text{Abs})}{\text{Abs}} + \frac{\Delta C_0}{C_0}$$

avec $\Delta(\text{Abs}) = 10^{-3}$

A.VII.3. Incertitude sur le flux photonique

$$\frac{\Delta I_0}{I_0} = \frac{\Delta P_{\text{lum}}}{P_{\text{lum}}} = \frac{\Delta S_{\text{utile}}}{S_{\text{utile}}} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta L}{L}$$

avec $d = 6 \text{ cm}$

$L = 36 \text{ cm}$

$\Delta d = 0,1 \text{ cm}$

$\Delta L = 0,1 \text{ cm}$

Le flux photonique incident de la lampe est :

$$I_0 = (7,22 \pm 0,14) \times 10^{-8} \text{ einstein/s}$$

A.VII.4. Incertitude sur la constante de vitesse de photolyse de H_2O_2

La constante de vitesse de photolyse du peroxyde d'hydrogène est calculée à partir de la formule suivante :

$$k_{\text{app}} = \frac{2,3 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \phi I_0 l}{V}$$

$$\frac{\Delta k_{\text{app}}}{k_{\text{app}}} = \frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta V}{V}$$

avec $V = 5 \text{ l}$

$\Delta V = 5 \times 10^{-2} \text{ l}$

$I_0 = 7,22 \times 10^{-8} \text{ einstein/s}$

$\Delta I_0 = 0,14 \times 10^{-8} \text{ einstein/s}$

$l = 2 \text{ cm}$

$\Delta l = 0,1 \text{ cm}$

La valeur de la constante cinétique de photolyse de H_2O_2 est :

$$k_{\text{app}} = (6,2 \pm 0,5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

ANNEXE VIII

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1- Photolyse simple du phénol

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$).

	$C_0 = 0,85 \text{ mM}$	$C_0 = 1 \text{ mM}$	$C_0 = 1,13 \text{ mM}$
t (mn)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1
10	0,915	0,95	0,956
20	0,887	0,924	0,914
40	0,875	0,87	0,865
60	0,887	0,867	0,850
80	0,874	0,87	0,851
100	0,881	0,843	0,830
120	0,872	0,84	0,830
140	0,862	0,852	
160	0,872	0,855	
180	0,855	0,852	

2- Dégradation chimique du phénol par le peroxyde d'hydrogène

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $T = 37^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

	$C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$	$C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 102 \text{ mM}$	$C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 85,5 \text{ mM}$
t (mn)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0	1	1	1
10	0,710	0,850	0,860
20	0,700	0,750	0,710
40	0,646	0,705	0,685
60	0,632	0,630	0,647
80	0,624	0,640	0,635
100	0,620	0,650	0,630
120	0,621	0,570	0,634
140	0,609		
160	0,608		
180	0,608		

3- Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/U.V.$

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(H_2O_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

	Phénol + H_2O_2	Phénol + H_2O_2 + U.V.
t (mn)	C/Co	C/Co
0	1	1
10	0,71	0,93
20	0,7	0,886
40	0,646	0,793
60	0,632	0,715
80	0,624	0,537
100	0,62	0,405
120	0,621	0,271
140	0,609	0,220
160	0,608	
180	0,608	

4- Photodégradation du phénol par le système $H_2O_2/UV/O_2$

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(H_2O_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$,)

	$Q_{\text{air}} = 0 \text{ l/mn}$	$Q_{\text{air}} = 22 \text{ l/mn}$	$Q_{\text{air}} = 30 \text{ l/mn}$
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1
10	0,946	0,825	0,83
20	0,886	0,748	0,712
40	0,793	0,617	0,564
60	0,684	0,485	0,391
80	0,576	0,356	0,223
100	0,445	0,227	0
120	0,271	0	
140	0		

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$.)

	$Q_{\text{air}} = 0 \text{ l/mn}$	$Q_{\text{air}} = 22 \text{ l/mn}$	$Q_{\text{air}} = 30 \text{ l/mn}$
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1
10	0,96	0,962	0,96
20	0,917	0,854	0,91
40	0,863	0,796	0,772
60	0,782	0,643	0,603
80	0,713	0,532	0,431
100	0,586	0,425	0,336
120	0,467	0,304	0,213
140	0,305	0,154	0,07
160	0,135	0	0
180	0		

5- Photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 391 \text{ mM}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

	$C(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0 \text{ mM}$	$C(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0,1 \text{ mM}$	$C(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 1 \text{ mM}$
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1
10	0,946	0,94	0,985
20	0,886	0,898	0,976
40	0,751	0,76	0,962
60	0,665	0,694	0,946
80	0,576	0,63	0,921
100	0,445	0,55	0,895
120	0,271	0,45	0,865
140	0	0,36	0,839
160			0,805
180			0,768

6- Photodégradation du phénol par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}/\text{MnO}_4^-$

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 391 \text{ mM}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

	$C(\text{KMnO}_4) = 0 \text{ mM}$	$C(\text{KMnO}_4) = 0,1\text{mM}$	$C(\text{KMnO}_4) = 1\text{mM}$
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1
10	0,946	0,955	0,94
20	0,886	0,908	0,886
40	0,751	0,82	0,814
60	0,665	0,721	0,73
80	0,576	0,591	0,587
100	0,445	0,419	0,406
120	0,271	0	
140	0		

7- Effet de la variation de la dose initiale en oxydant

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$).

	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 17 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 45,5 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 68 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 81,5 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 102 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 391 \text{ mM}$	$\text{CH}_2\text{O}_2 = 488,5 \text{ mM}$
t(min)	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1	1	1	1	1
20	1		0,999	0,985	0,986	0,917	0,893
40	0,997	0,997	0,997	0,962	0,955	0,863	0,8
60	0,993	0,995	0,995	0,94	0,921	0,782	0,712
80	0,999	0,978	0,96	0,914	0,874	0,713	0,625
100	0,996	0,94	0,918	0,807	0,768	0,586	0,54
120	0,998	0,897	0,832	0,721	0,679	0,467	0,25
140	0,993	0,815	0,741	0,623	0,593	0,135	0,105
160	0,995	0,754	0,693	0,559	0,462		
180	0,997	0,702	0,642	0,534	0,365		
200	0,997	0,653	0,599	0,446			
220	0,994	0,623	0,531	0,397			
240	0,994	0,595	0,473	0,358			

8- Puissance de la lampe

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 34 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

	15 W	400 W
t (mn)	C/Co	C/Co
0	1	1
20	0,97	0,96
40	0,94	0,915
60	0,9	0,88
80	0,85	0,837
100	0,815	0,77
120	0,724	0,62
140	0,555	0,555
160	0,445	0,39
180	0,385	0,321
200	0,344	0,271
220	0,28	0,205
240	0,23	0,19

9- Dose initiale en polluant

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391\text{mM}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

	Co=0,64mM	Co=0,85mM	Co=1mM	Co=1,13mM	Co=1,27mM	Co=1,39mM
t(mn)	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1	1	1	1
10	0,880	0,930	0,96	0,96	0,982	0,99
20	0,810	0,886	0,917	0,93	0,962	0,98
40	0,707	0,793	0,863	0,86	0,916	0,92
60	0,582	0,715	0,782	0,796	0,877	0,9
80	0,412	0,537	0,713	0,75	0,826	0,86
100	0,220	0,405	0,586	0,62	0,735	0,795
120	0,090	0,271	0,467	0,53	0,625	0,735
140	0	0,220	0,305	0,362	0,502	0,645
160			0,223	0,265	0,356	0,59
180			0	0,198	0,305	0,524
200				0,12	0,232	0,465
220				0,09	0,178	0,402
240				0	0	0,375

10- pH de la solution

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 391 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$).

	pH 4	pH 7	pH 10	pH 11	pH 12
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1	1	1
10	0,785	0,97	0,913	0,925	0,95
20	0,702	0,962	0,812	0,826	0,854
40	0,458	0,921	0,674	0,686	0,751
60	0,295	0,894	0,502	0,530	0,661
80	0,03	0,88	0,335	0,375	0,565
100		0,855	0,175	0,254	0,432
120		0,826	0,104	0,157	0,272
140		0,802	0,05	0,09	0,202
160		0,77			0,135
180		0,762			
200		0,75			

Evolution du pH de la solution de phénol au cours du temps ($C_0 = 0,85 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 102 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$, $Q = 0,96 \text{ l/mn}$)

t (mn)	pH
0	6,3
10	6,3
20	6,3
40	6,2
60	6,0
80	5,8
100	5,5
120	5,2
140	4,9
160	4,7
180	4,5
200	4,4

11 - Débit de recirculation

Concentrations réduites de phénol en fonction du temps ($C_0 = 1 \text{ mM}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 68 \text{ mM}$, $T = 37^\circ\text{C}$)

	Q = 0 l/mn	Q = 0,35 l/mn	Q = 0,62 l/mn	Q = 0,96 l/mn
t (mn)	C/Co	C/Co	C/Co	C/Co
0	1	1	1	1
20	0,725	0,886	0,94	0,986
40	0,573	0,815	0,882	0,96
60	0,453	0,742	0,798	0,935
80	0,38	0,652	0,714	0,908
100	0,305	0,526	0,653	0,87
120	0,236	0,44	0,576	0,832
140	0,173	0,372	0,521	0,741
160	0,119	0,265	0,469	0,693
180	0,09	0,203	0,402	0,642
200	0		0,364	0,599
220			0,315	0,531
240				0,473