



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTÉ DE GÉNIE MÉCANIQUE ET DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister
en Energétique des Procédés**

Mme CHERGUI née BOUAFIA Souâd

Sujet

*Dégradation Photocatalytique des Composés Organochlorés
dans un Réacteur à Lit Fixe à Film Tombant*

Soutenu le 15 septembre 2004 devant le jury :

G. NEZZAL

Professeur

Président

H. AIT-AMAR

Professeur

Directeur de thèse

A. BENSMAILI

Professeur

Examineur

Z. SAMEL

Chargé de cours

Examineur

C. CHELGHOUM

Professeur

Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés – environnement, sous la direction de Monsieur le Professeur H. AIT-AMAR. Qu’il me soit permis de lui témoigner ma plus profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, pour m’avoir accueillie dans son laboratoire sans oublier les conseils éclairés et les encouragements qu’il n’a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis très sensible à l’honneur que me fait Madame G. NEZZAL, Professeur à l’USTHB, en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J’exprime mes profonds remerciements à Madame A. BENSMAILI, Professeur à l’USTHB, Madame Z. SAMEL, Chargée de Cours à l’USTHB, et Monsieur C. CHELGHOUM, Professeur à l’USTHB, pour l’honneur qu’ils me font en acceptant de participer à ce jury.

J’exprime mes remerciements à tous mes amis de la post-graduation ainsi qu’à l’équipe du CRAPC, laboratoire d’AOF

Je dédie enfin ce travail à ma chère famille qui m’a soutenue et encouragée, ainsi qu’à mes amis.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

I- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. TRAITEMENTS PHOTOCHEMISTIQUES	3
---	----------

I.1.1. PHOTOLYSE DIRECTE DES POLLUANTS	3
I.1.2. METHODES D'OXYDATION AVANCEES	5
I.1.3. FORMATION DES RADICAUX HYDROXYLES OH°	6
A- DANS LE MILIEU NATUREL	6
B- PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE	7
C- PAR L'OZONE.....	7

I.2. PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	9
---	----------

I.2.1. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	9
I.2.2. ASPECT PHOTOELECTROCHIMIQUE	11
I.2.3. LE DIOXYDE DE TITANE.....	11
I.2.4. MECANISME D'OXYDATION.....	13
I.2.4. CONCLUSION SUR LES PROCES D'OXYDATION AVANCES.....	14

I.3. PARAMETRES GOUVERNANT L'EFFICACITE DU PROCEDURE.....	16
--	-----------

I.3.1. FACTEURS THERMODYNAMIQUES	16
I.3.1.1 POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION.....	16
I.3.1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	16
I.3.2. FACTEURS CINETIQUES	16
I.3.2.1 INFLUENCE DU FLUX LUMINEUX SUR LE RENDEMENT QUANTIQUE.....	18
I.3.2.2 INFLUENCE DE L'OXYGENE DISSOUS	18
I.3.2.3 INFLUENCE DU PH	18
I.3.2.4 FORME DU CATALYSEUR	19
I.3.2.5 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU POLLUANT	19

I.3.3 CONCLUSIONS PRELIMINAIRES.....	20
--------------------------------------	----

I.4 LA CONCEPTION PHOTOCATALYTIQUE - REACTEURS A LIT FIXE.....	21
---	-----------

I.4.1. REACTEUR A LIT FIXE.....	21
I.4.1.1 CHOIX DU SUPPORT	21
I.4.1.2 METHODES DE DEPOSITION	22
I.4.2. LES SOURCES LUMINEUSES	24
I.4.2.1 IRRADIATION SOLAIRE.....	24

I.4.2.2 IRRADIATION ARTIFICIELLE.....	25
I.4.3. LES DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE REACTEURS A LIT FIXE.....	25
I.4.3.1 LES REACTEURS DE LABORATOIRE.....	27
I.4.3.2 LES REACTEURS SEMI-INDUSTRIELS.....	29
I.4.3.3 COMPARAISON ENTRE LES COLLECTEURS PHOTONIQUES ET LE TFFBR.....	33
I.5. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES CHLOROPHENOLS.....	35
II- ETUDE EXPERIMENTALE	
II.1. MATERIEL ET METHODE	40
II.1.1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	40
II.1.2. REACTIFS-PRODUITS	42
II.1.3. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	42
II.1.4. METHODES ANALYTIQUES	42
II.1.5. EXPRESSION DES RESULTATS	42
II.2. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU 2-CHLOROPHENOL	44
II.2.1. OPTIMISATION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE.....	44
II.2.1.1 INFLUENCE DU DEBIT DE LIQUIDE ET DE L'ANGLE D'INCLINAISON	44
II.2.1.2 CHOIX DU CATALYSEUR.....	46
II.2.1.3 CONCLUSION	47
II.2.2. ETUDE PARAMETRIQUE DE LA REACTION DE DEGRADATION DU 2-CHLOROPHENOL.....	47
II.2.2.1 INFLUENCE DU PH INITIAL DE LA SOLUTION	47
II.2.2.2 EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE.....	51
II.2.2.3 INFLUENCE DU FLUX LUMINEUX	55
II.3. ETUDE CINETIQUE DE DEGRADATION DU 2-CHLOROPHENOL	58
II.3.1. MODELE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD.....	58
II.3.1.1 LE TEMPS DE DEMI-REACTION	61
II.3.2. PROCESSUS LIMITANT	66
II.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU 4-CHLOROPHENOL	70
II.4.1. ETUDE CINETIQUE.....	70
II.4.2. ETUDE COMPARATIVE	72
CONCLUSION	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	76
ANNEXES	79

Nomenclature

Symboles Latins

A	Surface de la plaque catalytique (m^2)
A_{ads}	Espèce adsorbée accepteur d'électron
AOPs	Advanced oxidation process
B_C	Bande de conduction
B_v	Bande de valence
B_{iM}	Critère de Biot matériel
c	Vitesse de la lumière ($2,988.108 m.s^{-1}$)
C	Concentration en 2-chlorophenol a l'instant ($mmol.L^{-1}$)
C₀	Concentration en 2-chlorophenol l'instant $t = 0$
COT	Carbone organique total
C_s	Concentration en solvant
D	Diffusivité moléculaire du polluant dans l'eau ($m^2.s^{-1}$)
D_e	Coefficient de diffusivité effective ($m^2.s^{-1}$)
E	Potentiel d'oxydation (ev)
e⁻	Electron
E_a	Energie d'activation
E_c	Energie de la bande de conduction
E_g	Energie de gap
E_v	Energie de la bande de conduction,
f_e	fraction de résistance externe
h	Constante de Planck ($6,626.10^{-34} J.s$)
h⁺	Trou de la bande de valence
I	Flux lumineux incident ($Einstein.s^{-1}.cm^2$) à la longueur d'onde λ
I_a	Flux lumineux absorbé à longueur d'onde λ
K	Constante d'équilibre d'adsorption ($L.mmol^{-1}$)
K_{app}	Constante de vitesse apparente (min^{-1})
k_r	Constante de vitesse spécifique ($mmol.L^{-1}.min^{-1}$)
K_s	Constante d'adsorption du solvant ($L.mmol^{-1}$)
k_D	Conductance de transfert de matière externe ($m.s^{-1}$)
l	Trajet optique de la lumière (cm)
L	Epaisseur du catalyseur (m)

M	Nombre de molécules réagissant par unité de temps,
N_a	Nombre de moles de photons absorbés par unité de temps
Q	Débit volumique (L.h ⁻¹)
r	Vitesse de la réaction de dégradation (mmol.L ⁻¹ min ⁻¹),
\bar{r}	Vitesse moyenne apparente de la réaction (mol..s ⁻¹ .m ⁻³)
t	Temps d'irradiation (min),
t	Température (°C)
t_{1/2}	Temps de demi-réaction (min)
u	Vitesse du fluide en fut vide (m.s ⁻¹).

Symboles grecs

α	Angle d'inclinaison de la plaque catalytique
ϵ	Coefficient d'extinction molaire de la solution a la longueur d'onde λ
Φ	Rendement quantique
λ	Longueur d'onde de la radiation (m)
θ	Fraction de surface recouverte par le compose organique,
φ_s	Critère de Weisz
μ	Viscosité dynamique du fluide (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)
ϵ	Porosité externe du catalyseur
τ	Facteur de tortuosité

INTRODUCTION

L'utilisation intensive des engrais, pesticides et herbicides, les rejets des effluents industriels (même faiblement concentrés en produits toxiques) ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques. Il est évident que si l'on veut avoir une eau qui soit consommable et sans risque pour l'environnement, il faut, soit limiter la pollution à la source, soit la traiter de manière à obtenir la qualité nécessaire à l'utilisation (eau potable ou rejet dans la nature).

Le traitement de l'eau est une combinaison de processus physiques, mécaniques, chimiques et biologiques tels que la filtration, la floculation, la décantation, la stérilisation ou encore l'oxydation chimique des polluants organiques.

Le traitement idéal est celui qui consiste, après filtration et élimination par décantation de toutes les particules en suspension, à éliminer les composés organiques toxiques par voie biologique. En d'autres termes, à faire une élimination naturelle de la pollution. Cependant, certains composés organiques "biologiquement récalcitrants" résistent à ce traitement, soit parce qu'ils se dégradent trop lentement, c'est le cas des macromolécules, soit parce qu'ils empoisonnent les microorganismes, comme le font les molécules actives présentes dans les herbicides ou dans les pesticides.

Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced Oxidation Process) apportent une solution en prouvant leur efficacité. Ces AOP conduisent à la formation de radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$, qui ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V. de l'eau à traiter, en présence d'eau oxygénée ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), d'ozone (O_3/UV) ou d'une combinaison des deux ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Les radicaux hydroxyles peuvent aussi être générés avec un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane qui va absorber les photons émis soit par une lampe UV soit par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau : c'est la **photocatalyse hétérogène**.

Les nombreuses recherches sur la photocatalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques tels que CO_2 , HCl et H_2O .

Pour ces études, la majorité des expériences ont été menées au laboratoire en utilisant des semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane TiO_2 et des lampes UV appropriées, émettant aux environs de 365 nm. Les expériences utilisant de l'énergie solaire comme source d'activation du catalyseur pour la minéralisation des micropolluants organiques en solution aqueuse sont rares, montrant ainsi les perspectives d'avenir que cette technique peut générer.

Dans ce sens, nous nous sommes fixés comme objectif, d'abord la mise en œuvre d'un réacteur solaire à lit fixe et à film tombant (**Thin Film Fixed Bed Reactor**, le **TFFBR**). Ensuite, l'examen de certains paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé TiO_2/UV (soleil). Notre choix a porté sur les composés organochlorés tels que les 2- et 4-chlorophénol comme polluants organiques, qui sont souvent impliqués dans la pollution de l'eau, et que leur destruction par les méthodes classiques de traitement engendre des sous-produits réfractaires à la dégradation.

La présente étude comprend deux parties : La première partie traite des aspects bibliographiques des différents procédés de traitement des eaux d'une manière générale et de la photocatalyse en particulier. Une présentation des mécanismes réactionnels de la photodégradation ainsi que l'influence de divers paramètres physico-chimiques pouvant affecter le déroulement de la photodégradation sont examinés.

La seconde partie est relative à l'étude expérimentale. Elle concerne la dégradation photocatalytique du 2 et du 4-chlorophénol. Nous donnons les étapes fondamentales de la mise en fonctionnement du photoréacteur. Nous présentons les résultats obtenus lors de cette étude et leur interprétation, afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de photodégradation.

I- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les traitements physiques des eaux usées sont des traitements très coûteux, les traitements chimiques par des oxydants comme l'ozone et le chlore sont peu efficaces vis-à-vis de certains polluants organiques et les traitements biologiques produisent des intermédiaires parfois nocifs. Cependant, les procédés photochimiques montrent une meilleure efficacité, leur coût n'est pas élevé par rapport aux procédés précédents. Nous allons illustrer ci-dessous ces procédés tout en relevant leur efficacité.

I.1. TRAITEMENTS PHOTOCHEMISTIQUES

I.1.1. La photolyse directe des polluants

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état électriquement excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

♦ des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence, phosphorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure).

♦ des modifications chimiques : la molécule peut subir une transformation directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

La valeur de l'énergie transportée par un quantum de radiation est donnée par la relation de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) ;
c : vitesse de la lumière ($2,988 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) ;
 λ : longueur d'onde de la radiation (m).

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique ϕ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent et le nombre de photons absorbés en un temps donné.

$$\Phi = \frac{M}{N_a} \quad (2)$$

avec

M : nombre de molécules réagissant par unité de temps,

N_a : nombre de moles de photons absorbés par unité de temps.

$\Phi = 1 \Rightarrow$ chaque photon absorbé produit une transformation chimique.

$\Phi \leq 1 \Rightarrow$ d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique.

$\Phi \geq 1 \Rightarrow$ réaction en chaîne à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques et les radiations de longueur d'onde inférieures à 200 nm sont difficiles à employer d'un point de vue technique^[1].

La photolyse directe des molécules nécessite une absorption de lumière, ce qui est difficile à obtenir dans certains conditions, par exemple pour des polluants qui absorbent faiblement la lumière ou qui ne sont présents qu'en faible concentration.

L'absorption suit la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I}{I - I_a}\right) = \varepsilon.C.l \quad (3)$$

où :

I : flux lumineux incident (Einstein.s⁻¹.cm²) à la longueur d'onde λ ;

I_a : flux lumineux absorbé à la longueur d'onde λ ;

ε : coefficient d'extinction molaire de la solution à la longueur d'onde λ ;

l : trajet optique de la lumière (cm) ;

C : concentration de la solution (mmol.L⁻¹).

Le flux lumineux absorbé I_a par une solution de concentration C, sur le chemin optique l est donc :

$$I_a = I (1 - e^{-2,3,\varepsilon.C.l}) \quad (4)$$

On peut considérer deux cas, suivant la valeur de la densité optique du milieu irradié $D = \varepsilon.C.l$.

- à de forte concentration d'adsorbant $D > 2$ (soit $I_a > 0,99I$), on a donc $I_a = I$

- lorsque la concentration et l'absorption sont faibles, on peut écrire la loi de Beer-Lambert sous forme développée de premier ordre :

$$I_a = I_0(1 - 2,3 \cdot \epsilon \cdot C \cdot l + \dots)$$

$$\text{soit } I_a = 2,3 \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot C \cdot l$$

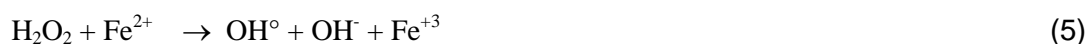
Cependant, la photodégradation est lente. Par exemple, il faut 10 jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7,3, est décomposée de moitié en 48 heures [2].

I.1.2. Méthodes d'oxydation avancées

La lumière UV seule n'est pas suffisante et un oxydant seul ne produit qu'une décontamination partielle. Il faut donc le couplage de l'action de la lumière et de l'oxydant ou de deux oxydants pour une minéralisation totale de la matière organique en dioxyde de carbone. Cette minéralisation totale est le principal avantage des méthodes avancées d'oxydation pour le traitement des eaux usées, méthodes qui emploient des radicaux hydroxyles OH° .

Le radical OH° se distingue par sa propriété d'oxydant puissant. Il est capable de dégrader un grand nombre de polluants organiques. Contrairement aux autres agents oxydants, il conduit à des attaques moins sélectives sur les composés organiques, ce qui permet la transformation totale du carbone organique en CO_2 .

Les radicaux OH° ont d'abord été générés par une méthode chimique utilisant le réactif de Fenton, qui est le mélange d'eau oxygénée et de sels ferreux :



Ces radicaux sont également générés par photolyse ou photosensibilisation de certaines substances dans l'air ou dans l'eau. Le rayonnement solaire peut également produire spontanément des radicaux OH° dans le milieu naturel.

On peut distinguer trois types d'attaque des radicaux OH° :

- Elimination d'un hydrogène :



- Addition électrophile :



- Transfert électronique :



Les radicaux hydroxydes peuvent également disparaître en donnant de l'eau oxygénée par réaction de recombinaison :



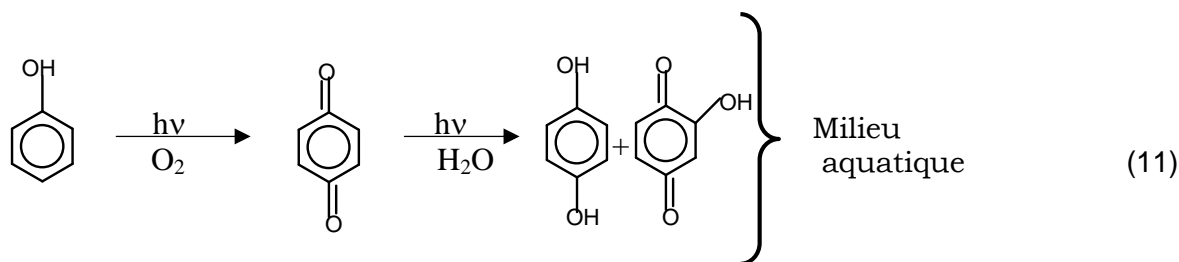
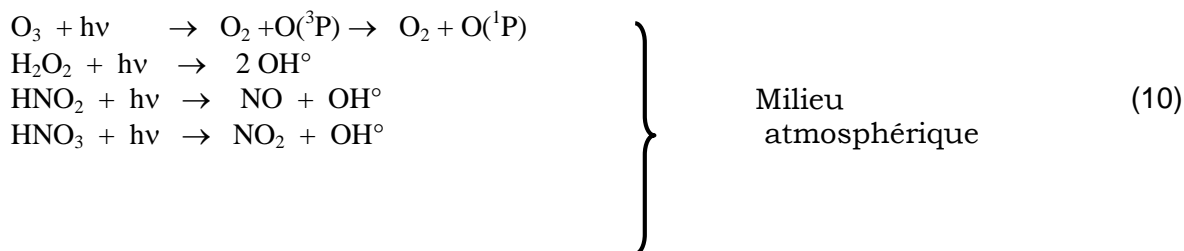
Nous allons considérer dans les paragraphes suivants les méthodes de production des radicaux hydroxydes.

I.1.3. Formation des radicaux hydroxydes OH°

A- dans le milieu naturel

Des réactions photochimiques, qui se produisent spontanément dans la nature (eau, air), sont sensibilisées par le rayonnement solaire, contribuent à l'autoépuration du milieu naturel [3].

Photolyse directe :



Des polluants organiques de structures particulières permettent de sensibiliser leur photodégradation en absorbant des rayons solaires. Par contre, la photodégradation de la majorité des polluants organiques est induite par l'excitation d'autres espèces :

- les oxydes minéraux hydratés ;
- les substances humiques ;
- les ions nitrates ou nitrites.

Ces procédés contribuent largement à la purification naturelle des eaux, en particulier dans les lagunes.

B- par le peroxyde d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles (OH°) se forment par photolyse de H_2O_2 dans l'ultraviolet. En effet, l'irradiation de H_2O_2 en solution, à une longueur d'onde inférieure à 360 nm, conduit à la coupure de la liaison O-O :



L'absorption de la lumière nécessite une grande concentration de peroxyde d'hydrogène car le rendement quantique est inférieur à 1. La photolyse de H_2O_2 , qui requiert une grande quantité de cette substance coûteuse, ne présente pas une solution économique pour le problème de traitement des eaux usées [4].

C- par l'ozone

L'ozone est un gaz, qui est peu soluble et instable dans l'eau, à température ambiante. Il absorbe des radiations UV, en particulier à 254 nm (lampe à vapeur de mercure). Cette absorption implique la formation des radicaux hydroxyles en deux étapes, avec production d'un oxygène singulier qui réagit avec l'eau [4]. Cette formation de radicaux OH° est montrée dans le mécanisme suivant :



La photolyse de O_3 en solution conduit, par recombinaison des radicaux OH° , à la formation de H_2O_2 qui, elle, peut se décomposer photochimiquement pour donner OH° . Le schéma réactionnel a été établi par Peyton [5]. L'utilisation de l'ozone seul comme oxydant est relativement lente et peu efficace. Certains processus radicalaires conduisent à un ralentissement de la réaction, qui s'achève après quelques étapes sans dégrader totalement de tous les composés organiques mis en jeu.

Une recombinaison $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a été utilisée. Cette méthode d'activation est efficace mais coûteuse, car elle réclame une grande quantité de réactifs. Par ailleurs, on trouve des résidus importants de ces réactifs dans les eaux traitées.

Ces traitements photochimiques sont pour la plupart coûteux et pas toujours efficaces. Ceci conduit à la recherche d'un procédé plus fiable et efficace tel que la photocatalyse qui fait l'objet de cette étude.

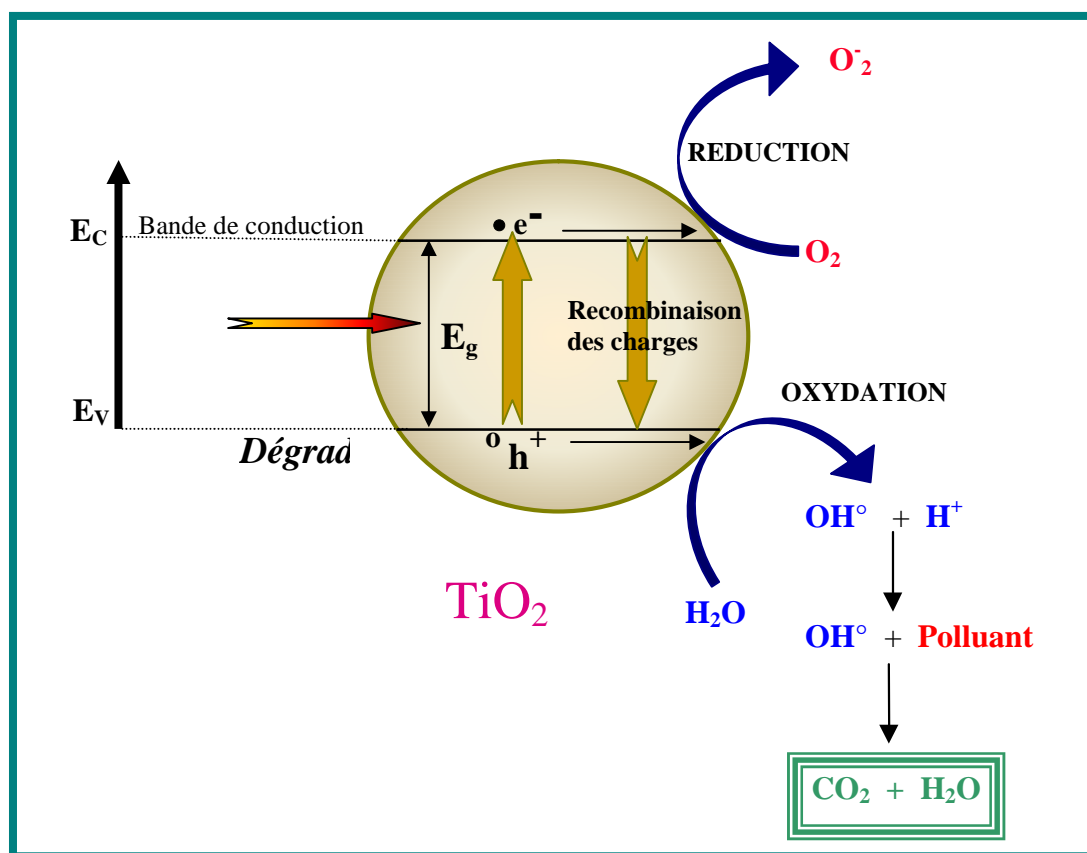


Figure 1 : Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieu aqueux ^[1].

I.2. PHOTOCATALYSE HETEROGENE

L'utilisation du pouvoir oxydant par la photosensibilisation d'un semi-conducteur est un processus qui retient l'attention de nombreux équipes de recherche activant dans le traitement de l'eau et de l'air.

Depuis plusieurs années, la chimie de l'environnement s'est intéressée à la photocatalyse afin de dégrader les contaminants organiques dans l'eau [6-8]. Ces derniers temps, plusieurs publications et congrès sont consacrés à ce sujet. De nombreuses équipes de recherche [9-11] se sont intéressées à ce procédé photocatalytique en phase hétérogène, dans le but d'une minéralisation des polluants de l'eau.

I.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de ce procédé est l'excitation par la lumière ultraviolette d'un semi-conducteur se présentant sous la forme de particules solides en contact avec l'eau à traiter.

En effet, lorsque le semi-conducteur absorbe une quantité d'énergie plus grande ou égale à l'écart énergétique entre sa bande de valence et sa bande de conduction, un électron (e^-) se libère pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ce passage d'électron libère un site oxydant (lacune positive h^+), dans la bande de valence, il constitue également un site réducteur (e^-).



La paire e^-/h^+ formée par excitation lumineuse du semi-conducteur peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur.

Les lacunes positives h^+ peuvent, par exemple, recevoir un électron provenant d'une espèce adsorbée sur la surface du semi-conducteur. Si cette espèce est une molécule d'eau ou un groupe OH^- , il se forme le radical OH° , le même que par la photolyse de O_3 ou H_2O_2 .

Dans ce procédé on utilise le pouvoir oxydant des radicaux OH° sans introduire de réactifs dans l'eau à traiter. De plus, les électrons délocalisés peuvent être piégés par les molécules d'oxygène pour donner l'anion peroxyde O_2^- , qui conduit à la formation de l'hydroperoxyde, puis du peroxyde d'hydrogène et enfin du radical hydroxyle.

Le schéma de la figure 1 résume les phénomènes qui se produisent au niveau d'un cristal élémentaire de semi-conducteur soumis à une radiation lumineuse [1].

Que ce soit par transfert électronique direct ou par l'intermédiaire du radical OH° , l'irradiation d'un semi-conducteur en milieu aqueux et en présence d'oxygène peut donc amorcer des réactions d'oxydation des polluants.

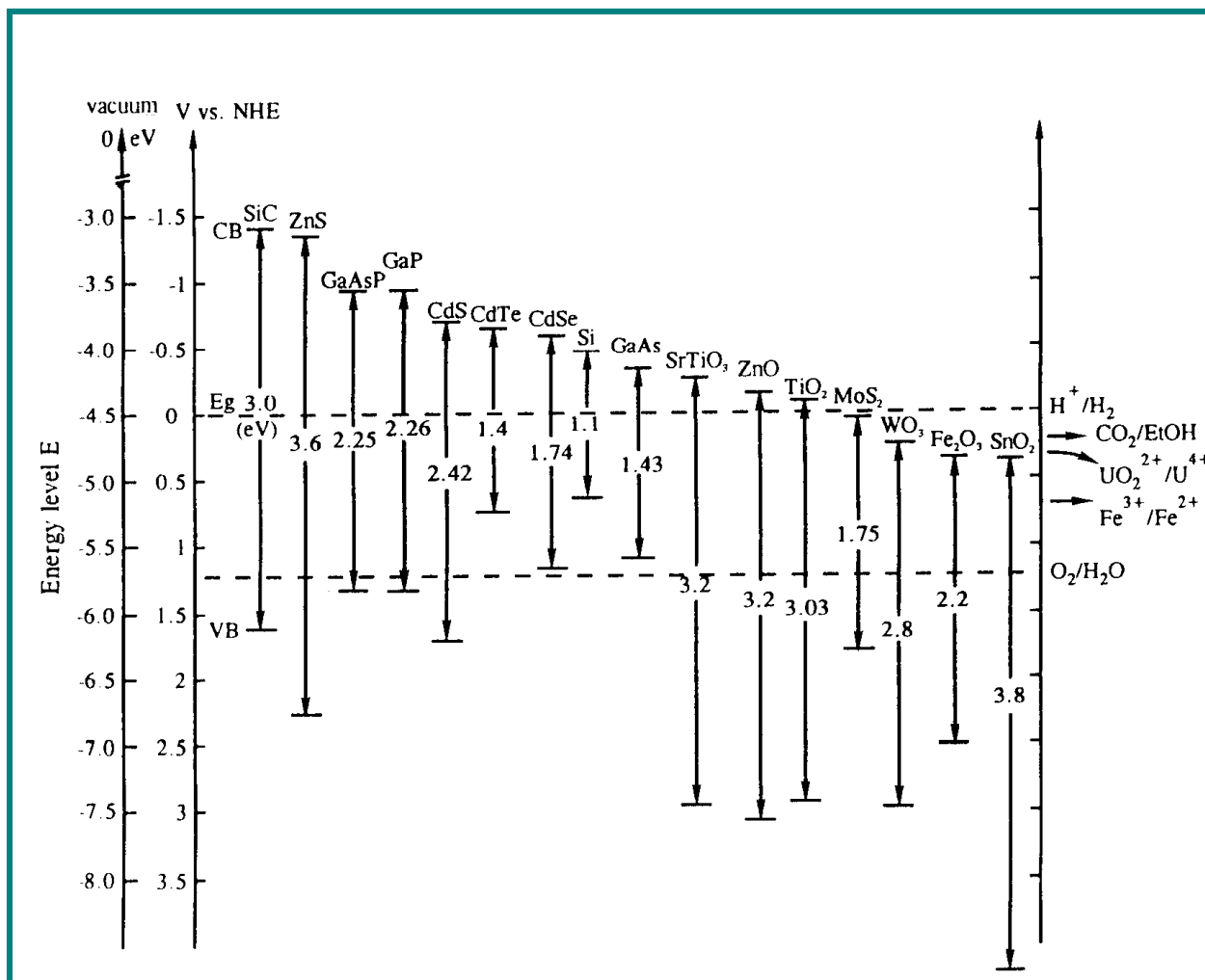


Figure 2 : Position des bandes de différents semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse et les potentiels redox des couples H₂/H⁺ et H₂O/O₂ [1].

a condition préliminaire de toute réaction de photocatalyse hétérogène est l'adsorption à la surface du semi-conducteur de substances capables de capter les e^- et h^+ photogénérés afin d'éviter leur recombinaison.

1.2.2. Aspect photoélectrochimique

Les phénomènes électrochimiques, se produisant au niveau d'une particule de semi-conducteur soumise à un rayonnement ultraviolet et en contact avec un électrolyte, sont complexes. La particule TiO_2 se comporte comme une cellule électrochimique, des réactions anodiques (transfert d'une lacune h^+ par un donneur d'électron) et cathodique (transfert d'un électron vers une espèce adsorbée accepteur d'électron) prennent place.

La paire e^-/h^+ formée par l'excitation du semi-conducteur se trouve à un certain niveau d'énergie, $E \geq E_c$ (E_c : limite inférieure de la bande de conduction) pour e^- et $E \leq E_v$ (E_v : limite supérieure de la bande de valence) pour h^+ et leur réactivité vis-à-vis d'un électrolyte peut être exprimée en terme de potentiels d'oxydoréduction.

Pour qu'un semi-conducteur excité par la lumière puisse sensibiliser une réaction de dégradation photocatalytique, le potentiel redox des lacunes h^+ de la bande de valence photogénérées doit être suffisamment positif pour conduire à la formation des radicaux OH^\bullet adsorbés, et le potentiel redox de la bande de conduction des électrons doit être suffisamment négatif pour pouvoir réduire l'oxygène adsorbé. Le schéma de la figure 2 donne les positions des bandes des différents semi-conducteurs et les potentiels redox des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O . On remarque que TiO_2 a les propriétés qui lui permettent de former des radicaux OH^\bullet et de réduire l'oxygène ^[1].

Mills et al. ^[12] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et les ont classés, par efficacité photocatalytique, selon l'ordre décroissant suivant : TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 et SnO_2 .

Le choix du semi-conducteur se porte généralement sur le dioxyde de titane, du fait de sa grande activité photocatalytique, de sa stabilité thermodynamique dans les conditions expérimentales et de son coût raisonnable par rapport à celui des autres semi-conducteurs ^[13].

1.2.3. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est le matériau dont l'activité photocatalytique a été largement étudiée pendant cette dernière décennie. Sa large utilisation dans les procédés catalytiques est expliquée par sa non toxicité, sa facilité de préparation, sa stabilité dans les suspensions aqueuses et son prix bas de revient ^[14].

Ce photocatalyseur existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. La figure 3 donne ces trois structures respectives.

Figure 3 : Différentes structures cristallines du dioxyde de titane^[15].

- Le rutile possède une structure tétragonale, dont la coordinence 6 :3.
- L'anatase renferme des molécules linéaires de TiO₂.
- La brookite a une forme orthorhombique.

Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique : l'anatase et le rutile. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm). L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase.

L'inconvénient majeur que présente le TiO₂ est la largeur de sa bande interdite (3.2 eV), qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Ce domaine de longueur d'onde représente une faible partie (5%) du spectre solaire, il est indispensable de concentrer cette énergie pour avoir une absorption efficace de la lumière incidente [16].

L'activité photocatalytique du TiO₂ est influencée par sa structure cristalline (anatase et/ou rutile), sa surface spécifique, sa granulométrie, sa porosité et la densité de surface des groupes hydroxyles. Ces paramètres ont une influence sur la production des paires e⁻/trou, le processus adsorption-désorption à la surface et enfin le processus redox [2].

1.2.4. Mécanisme d'oxydation

Le mécanisme réactionnel suit plusieurs étapes [1] :

- Un équilibre d'adsorption s'établit entre les différentes espèces en solution et les sites d'adsorption *S* à la surface du TiO₂, soit *M* la molécule de polluant :



- l'excitation du semi-conducteur conduit à la formation des paires h⁺/e⁻



- Les charges formées diffusent jusqu'à la surface, puis réagissent avec les différentes espèces adsorbées (l'oxygène, l'eau et les molécules organiques).

- Formation de radicaux OH^o :





- Piégeage des électrons par l'oxygène :



- Les radicaux OH° formés peuvent amorcer une réaction d'oxydation du polluant organique :

- Réaction entre espèces adsorbées :



- Réaction entre un radical libre OH° et une molécule adsorbée :



- Réaction entre un radical adsorbé OH° et une molécule en solution :



- Réaction entre un radical libre OH° et une molécule en solution :



I.2.4. Conclusion sur les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés, utilisant le radical hydroxyle OH° comme agent oxydant, semblent constituer une voie prometteuse pour la dépollution de l'air et de l'eau, car ils permettent de décomposer totalement et de manière non sélective une grande variété de polluants organiques pour aboutir à une minéralisation complète en CO_2 et H_2O .

Ces procédés s'inspirent des phénomènes naturels d'auto-purification du milieu aquatique et de l'atmosphère, où des radicaux OH° sont spontanément produits grâce à la photolyse ou la photosensibilisation de certaines substances induites par le rayonnement solaire.

Par rapport aux autres A.O.P., la photocatalyse hétérogène présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter. La production des OH° se fait ici en deux étapes. L'excitation lumineuse d'un semi-conducteur (le catalyseur solide) par une longueur d'onde d'énergie suffisante (au moins égale à la largeur de la bande interdite) permet de générer des paires électrons-trous. Le transfert d'électrons depuis des molécules d'eau ou de groupements hydroxydes adsorbés à la surface du semi-conducteur vers ces trous électroniques permet ensuite d'obtenir les radicaux hydroxyles.

L'objet de notre travail est d'étudier la possibilité de mettre en œuvre la photocatalyse hétérogène à des fins d'épuration des eaux usées.

Le choix du semi-conducteur servant de catalyseur se porte généralement sur le TiO_2 du fait de sa forte activité photocatalytique et de sa stabilité dans les conditions d'utilisation. Son inconvénient est sa largeur de bande interdite (3.2 eV) qui restreint les possibilités d'utilisation de la lumière solaire comme source lumineuse (seulement 5 % du spectre solaire, soit les longueurs d'onde inférieures à 400 nm sont utiles).

I.3. PARAMETRES GOUVERNANT L'EFFICACITE DU PROCEDE

I.3.1. facteurs thermodynamiques

I.3.1.1 Potentiel d'oxydo-réduction

Dans les réactions de dégradation des polluants organiques, l'espèce active est le radical OH° qui est une espèce très oxydante en milieu aqueux. Le potentiel redox standard du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\circ$) ou ($\text{OH}^\cdot/\text{OH}^\circ$) par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est compris entre 2 et 2.8 volts suivant le pH. Seul le couple fluor/fluorure est plus oxydant avec un potentiel normal de 3.03 volts ^[1].

Ainsi, le traitement photocatalytique permet théoriquement d'oxyder la plupart des molécules organiques dissoutes dans l'eau. Hermann et al. ^[17] ont mis en évidence la dégradation photocatalytique et la minéralisation de nombreux polluants (hydrocarbures halogénés, aromatiques, composés nitrés, colorants, surfactants, insecticides, herbicides, etc.) ; les seuls composés n'ayant pas été totalement minéralisés sont les herbicides comportant le noyau s-triasine, qui sont dégradés en 1,3,5-triasine-2,4,6-trihydroxy (acide cyanurique), qui n'est pas toxique. Ceci démontre la stabilité du noyau triasine vis-à-vis de l'oxydation.

I.3.1.2 Influence de la température

Grâce à l'activation photonique, le procédé ne nécessite pas de chauffage. L'énergie d'activation E_a est très faible, de l'ordre de quelques kilojoules par moles ^[18]. Lorsque la température est faible ($T < 0^\circ\text{C}$) l'énergie d'activation augmente et devient équivalente à l'énergie de désorption des produits de réaction. L'étape limitante est alors la désorption des produits. Lorsque la température est plus élevée ($T > 70^\circ\text{C}$), l'énergie d'activation diminue et devient négative. L'étape limitante est alors l'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est élevée, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs (dilatables), et la concentration en oxygène dans l'eau va diminuer. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20-80°C. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale, car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique ^[19].

I.3.2 Facteurs cinétiques

Sans entrer dans les détails de l'analyse cinétique, il est évident que le problème clé gouvernant l'efficacité de tout le procédé est de minimiser la recombinaison des charges h^+ et e^- photogénérées ^[1]. De nombreux paramètres peuvent influencer le taux de recombinaison des charges, et ils doivent être pris en compte lors de la conception d'un réacteur photocatalytique.

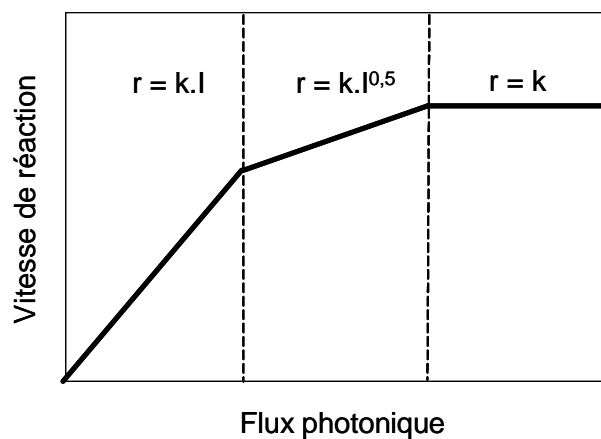


Figure 4 : Influence du flux lumineux I sur la cinétique r de photodégradation [2].

I.3.2.1 Influence du flux lumineux sur le rendement quantique

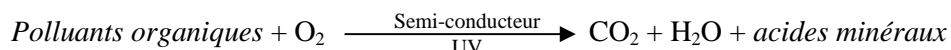
Depuis 1990, l'intérêt pour les technologies solaires, qui permettent la dépollution, n'a cessé d'augmenter. Les premières expériences effectuées avec un réacteur parabolique, permettant la dépollution de l'eau et des fumées pour le traitement en phase gazeuse, ont évolué vers des systèmes à flux faibles. L'utilisation d'un système solaire pour le traitement de l'eau est très avantageuse car l'ordre de la vitesse de dégradation est peu influencé par l'intensité lumineuse.

En effet, Ollis ^[1] a présenté un modèle général pour décrire l'influence du flux lumineux sur le rendement de photodégradation dans un réacteur solaire muni d'un système parabolique de concentration de la lumière. Il a montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Cette transition est due à une augmentation du taux de recombinaison entre les électrons et les trous électroniques. Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de l'ordre 0,5 à l'ordre 0 est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente. Il existe alors une utilisation optimale de la puissance lumineuse qui correspond à la région où r est proportionnelle à I (figure 4).

De ce fait, il apparaît que le procédé ne nécessite pas d'opérer à flux très élevé et que les systèmes de concentration de la lumière, très onéreux, n'auront pas d'effet appréciable sur le rendement.

I.3.2.2 Influence de l'oxygène dissous

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



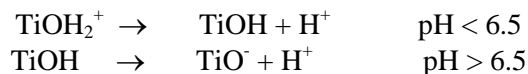
L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition d'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le TiO_2 . L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces O_2^{-2} très réactives.

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (p_{O_2}) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$) et l'oxygène pur ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) n'est pas drastique. Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable ^[2].

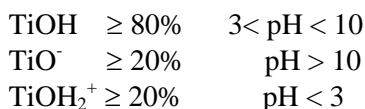
I.3.2.3 Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément le TiO_2 sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde

est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Il est de 6,5 pour le Degussa P25 et 3 pour le Hombikat-UV100 [20]. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée:



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al. [21], $pK_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $pK_{\text{TiOH}} = 8$. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

1.3.2.4 Forme du catalyseur

Nous avons déjà évoqué les critères qui conduisent au choix du dioxyde de titane TiO_2 à d'autres oxydes semi-conducteurs, à savoir : sa forte activité photocatalytique et sa stabilité dans les conditions d'expérience.

Il a été observé que la phase cristallographique anatase du dioxyde de titane est beaucoup plus active que la phase rutile. Cette différence d'activité est expliquée par un plus fort taux de recombinaison et une plus faible densité des groupes hydroxyles à la surface du rutile [2,22].

1.3.2.5 Influence de la concentration initiale du polluant

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H soit utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et l'ordre de la réaction sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ne peuvent l'être pour identifier les réactions de surface, car ils n'ont pas de réalité physique [20].

I.3.3 conclusions préliminaires

Compte tenu des observations précédentes, on peut tirer quelques conclusions préliminaires :

- l'aspect thermodynamique est largement favorable à l'oxydation de la majorité des polluants organiques.
- Nous pouvons opérer à température ambiante, ce qui présente un grand avantage économique.
- Une légère agitation de la solution en contact avec l'air suffit pour assurer la quantité d'oxygène dissous requise (réacteur ouvert).
- Le choix du TiO_2 implique que la longueur d'onde maximale des radiations utile est de 400 nm (radiations d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite de TiO_2 , qui est de 3.2 eV), ce qui correspond à environ 5 % du spectre solaire. La conception d'un réacteur solaire est donc envisageable.

I.4. LA CONCEPTION PHOTOCATALYTIQUE - REACTEURS A LIT FIXE.

Généralement les photocatalyseurs sont utilisés sous forme de poudre en suspension colloïdale. Cette simple disposition est avantageuse lorsque le réacteur est parfaitement agité car il n'y a pas de ségrégation de phases. De plus, si les particules de catalyseur sont assez fines, le système, bien que fondamentalement hétérogène, est au niveau microscopique d'une nature pseudo-homogène [23].

Cependant, quel que soit le champ d'application, le réacteur n'est qu'une partie du procédé de traitement, il ne peut pas permettre la purification d'eau sans contenir également des particules de catalyseur solide (TiO_2). Par conséquent le réacteur est suivi d'un séparateur liquide solide. Cette installation augmente le coût du procédé de traitement. Pour cela, les chercheurs s'intéressent à la fixation du catalyseur sur des supports inertes [19,20]. Mais, lors de la fixation du catalyseur, des problèmes sont rencontrés :

- l'accessibilité de la surface catalytique aux photons et aux réactifs. La solution de ce problème dépend de l'ensemble du réacteur.
- la possibilité d'existence d'une limitation due au transfert de masse interne qui est négligeable habituellement dans le cas du réacteur en suspension.

I.4.1. Réacteur à lit fixe

L'utilisation de catalyseur supporté dans l'oxydation photochimique apporte un avantage majeur pour la séparation des particules catalytiques de l'eau traitée. Différents réacteurs à catalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film de catalyseur sur le support approprié.

Plusieurs travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant, d'une part, l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques) et, d'autre part, le développement des méthodes de dépôt du catalyseur [2].

I.4.1.1 choix du support

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur pour le traitement photocatalytique de l'eau. La plupart des supports sont à base de silice sous forme de plaque de verre, de granulés ou de gel. D'autres études ont été réalisées avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des billes de verre, etc. Des matériaux composites, tels que des céramiques sous forme de membranes, des monolithes, des zéolithes ou des films en polyéthylène ont également été étudiés [2].

Un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes^[1] :

- être transparent aux U.V. ;

- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules de catalyseur, sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradées ;
- avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

I.4.1.2 Méthodes de déposition

Concernant le dépôt, deux conditions sont impératives :

- il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

La première qualité est essentielle, la jonction catalyseur/support doit résister à la fatigue engendrée par les interactions fluide/particules au sein du réacteur sous peine d'avoir un détachement de particules du support. En d'autres termes, le matériau support/catalyseur doit résister à une certaine abrasion de l'eau qui circule dans le réacteur.

Lorsqu'on essaye de fixer le dioxyde de titane sur un support, l'activité photocatalytique peut être affectée par plusieurs facteurs :

- le changement de la bande interdite de TiO_2 par des liaisons chimiques avec le support et/ou par la taille des particules du film ;
- une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique pour le fixer ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur par formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et aussi à cause du traitement thermique ;
- le catalyseur est caché dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer le TiO_2 sur les différents supports. La première consiste en une fixation directe de TiO_2 commercial. La seconde consiste à générer le catalyseur *in-situ* par un processus sol-gel [2].

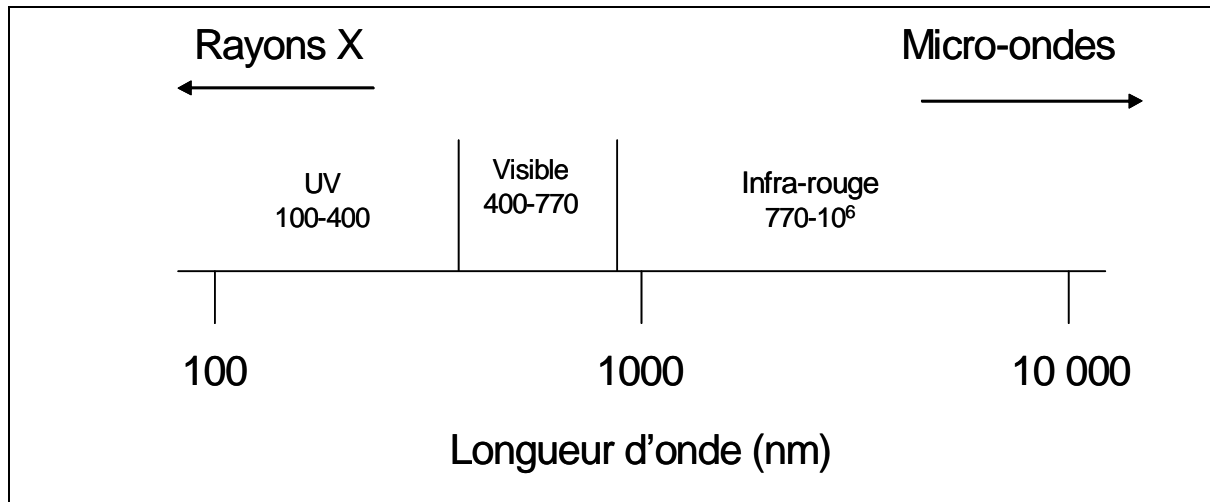


Figure 5 : Domaines de rayonnement classés par longueur d'onde.

Dorion et al. [24] ont étudié la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du phénol dans un réacteur à lit fixe. Ils ont utilisé des dépôts à partir de TiO_2 commercial ainsi que par une méthode sol-gel. Ils ont trouvé que l'adhérence est meilleure pour la méthode sol-gel mais l'efficacité photocatalytique est supérieure pour l'échantillon commercial.

I.4.2. Les sources lumineuses

I.4.2.1 Irradiation solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm, qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, etc.). Les radiations qui atteignent la terre, sans être absorbées ou dispersées, sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

La figure 5 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, la photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V.. Le rayonnement U.V. possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infrarouge. La lumière ultraviolette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit.

La région UV-A (315-400 nm), est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire et elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents afin d'émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.

La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructrice, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

La région UV-C (100-280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau, car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

I.4.2.2 Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteurs photochimiques. Différentes lampes permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de sources de radiation ^[2] :

- les lampes à arc : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon ;
- lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W ;
- les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique ;
- les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.4.3 Les différentes configurations de réacteurs à lit fixe

Le problème de traitement des eaux par le procédé de dégradation photocatalytique a été abordé par différents auteurs au cours de ces dernières années. De nombreuses configurations de réacteurs photocatalytiques ont été testées, celles utilisant un réacteur à lit fixe sont résumées ci-dessous.

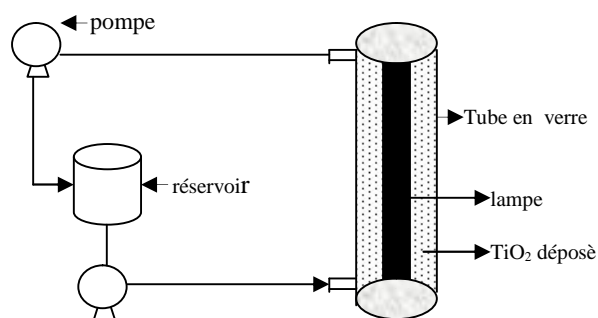


Figure 6 : réacteur annulaire à lit fixe¹².

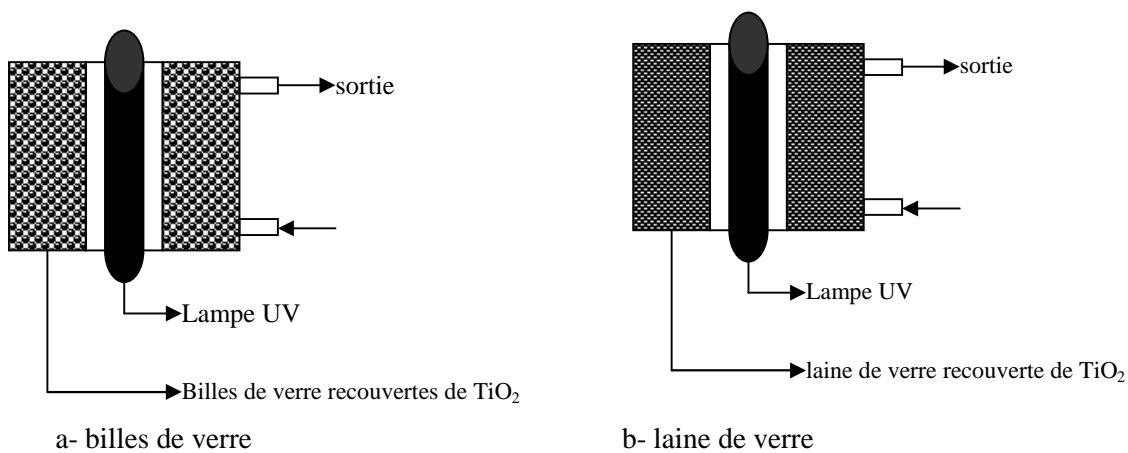


Figure 7 : réacteur annulaire de billes de verres servant de support au TiO₂.

I.4.3.1 Les réacteurs de laboratoire

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour que la source lumineuse irradie l'échantillon dans des conditions optimales [2]. L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. En sélectionnant une configuration géométrique, il est nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui est obtenu dans le réacteur car c'est un des facteurs les plus importants affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel.

Les formes les plus courantes de photoréacteurs à lit fixe sont les suivantes :

- **Réacteur annulaire** : Dans ce type de réacteur, on peut utiliser tout le flux émis par la lampe et on peut ajuster la concentration du catalyseur afin que le flux soit régulièrement réparti de façon optimale dans le réacteur et entièrement absorbé. Cette configuration a été proposée par Mills [22] (figure 6) ; cependant, il existe un problème, qui est la non homogénéité du dépôt et la répartition inégale de la lumière sur la surface. En revanche, pour une installation industrielle, c'est le réacteur où on perd le minimum d'énergie lumineuse.

- **Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre** : Le catalyseur est supporté sur des billes de verre de 12 mm de diamètre. Dans ce cas, on suppose que la partie interne est irradiée alors que les parties du milieu et externe ne seront pas irradiées. Ce réacteur a été utilisé par Sclafani et al. [2], afin de mettre en évidence l'influence du transfert de matière sur la dégradation photocatalytique (figure 7.a).

- **Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre** : Ce type de réacteur (figure 7.b), présente une bonne répartition de l'énergie lumineuse ainsi qu'une grande surface de contact entre l'eau polluée et le catalyseur. Il a été commercialisé par Matrix Photocatalytic Inc. principalement pour une utilisation domestique et le traitement des petits débits [2]. Le constructeur indique une durée de vie du catalyseur de l'ordre de 5000 heures.

- **Réacteur continu** : Ce réacteur est constitué d'une série de tubes en plastique supportant TiO_2 , la longueur de chaque tube est de 25 cm, la transmission de ces tubes est d'environ 90% du flux lumineux incident. Il a été utilisé par Zhang [13], dans le cas de la dégradation photocatalytique du tétrachloroéthylène sur TiO_2 supporté. Beaucoup d'énergie est perdue et une grande surface du dépôt n'est pas irradiée (figure 8).

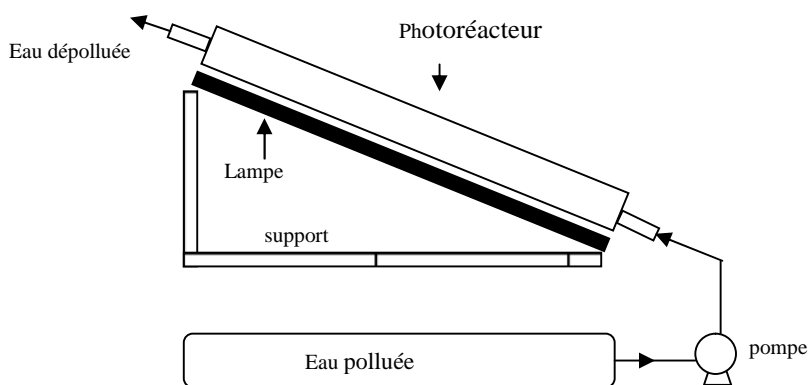


Figure 8 : réacteur continu à catalyseur déposé sur une série de tubes¹³.

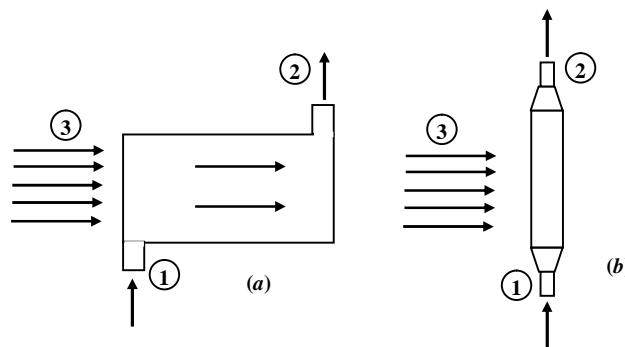


Figure 9 : Photoréacteur à plaques. (a) vue de face. (b) vue de côté, 1) entrée de la solution, 2) sortie de la solution, 3) irradiation lumineuse

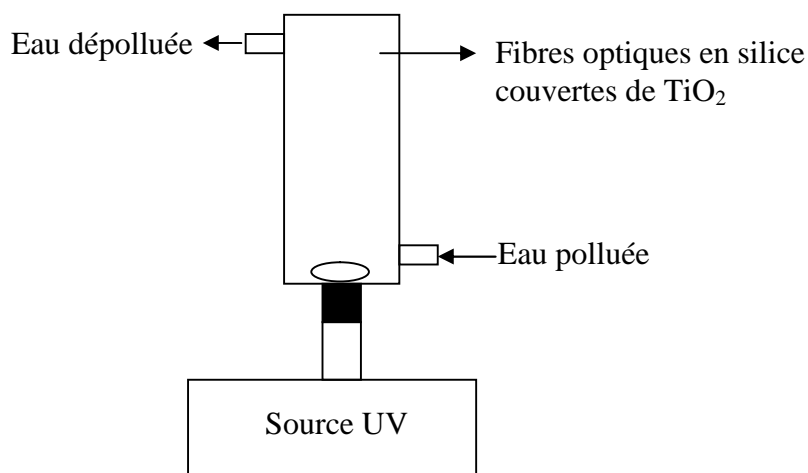


Figure 10 : réacteur à fibres optique.

- **Réacteurs à plaques** : Le réacteur est constitué de deux plaques parallèles (figure 9), l'entrée et la sortie de la solution se font perpendiculairement au sens de déplacement du liquide. L'irradiation lumineuse se fait face aux plaques [2].

- **Réacteur à fibres optiques** : Dans ce type de réacteur, l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparente aux ultraviolets. Elles sont couvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice. En utilisant ce système, on limite la perte d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du TiO_2 sur ces fibres (figure 10).

I.4.3.2 Les réacteurs semi-industriels

Les différents collecteurs solaires ont été classés suivant le niveau de concentration des photons obtenus à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur. L'aire d'ouverture est celle interceptant les radiations et l'aire absorbante, celle recevant les radiations solaires concentrées [25].

Quatre catégories sont ainsi définies :

- collecteur solaire de concentration photonique faible ou faible température : jusqu'à 150°C ;
- collecteur solaire de concentration photonique moyenne ou température moyenne : entre 150 et 400°C ;
- collecteur solaire de concentration photonique forte ou forte température : au-delà de 400°C .
- collecteur solaire plat.



a- faible concentration
photonique^[25]



b- moyenne concentration
photonique^[25]



c- forte concentration
photonique^[25]

Figure 11 : Collecteurs solaires

- **Les collecteurs faible concentration** photoniques sont statiques (figure 11-a). Généralement, ce sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. L'avantage d'un tel système est son faible coût pour la mise en place.

- **Les collecteurs moyenne concentration** (figure 11-b), le rapport de concentration est compris entre 5 et 50. De plus, ils nécessitent un système qui suit le soleil durant la journée. Les collecteurs paraboliques et les collecteurs holographiques (collecteurs de Fresnel) font partie de cette catégorie. Le premier a une surface de réflexion parabolique qui concentre les rayons solaires dans un tube au centre de la parabole. Le collecteur de Fresnel consiste à dévier les radiations solaires par des surfaces réfléchissantes (similaires à des lentilles de Fresnel).

- **Les collecteurs forte concentration** (figure 11-c) ont un point focal à l'intérieur d'une ligne focale et sont placés sur une parabole suivant le soleil. Le rapport de concentration est compris entre 100 et 10000 et une très grande précision optique est nécessaire. Cette catégorie inclut les fours solaires.

- **les collecteurs solaires plats** : Réacteur à lit fixe et à film tombant

Les photons solaires sont aussi utilisés sans être concentrés dans un système de réacteur à lit fixe. Le design de ce réacteur (figure 12) a été développé par I.S.F.H. (Institut fuer Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Germany) en collaboration avec l'université de Clausthal ^[26], pour entamer des études semi-techniques en raison des avantages que ce système apporte par rapport aux collecteurs et aux réacteurs en suspension.

L'utilisation des catalyseurs fixés évite les problèmes de séparation après traitement de l'eau usée. Le réacteur à lit fixe et à film tombant (TFFBR) utilise les parties directes et diffusées des radiations solaires, il mène à de bons taux de dégradation, même lorsque le ciel est couvert par des nuages. En outre, l'intensité de la lumière n'augmente pas les taux de dégradation de manière linéaire, en raison d'une recombinaison croissante des électrons, qui mène à une diminution de l'efficacité photonique.

Le TFFBR (figure 12) est constitué essentiellement d'une plaque inclinable couverte de catalyseur (TiO_2), sur laquelle circule un débit d'eau qui, en brassant la plaque catalytique, forme un film d'eau très mince (100 μm).

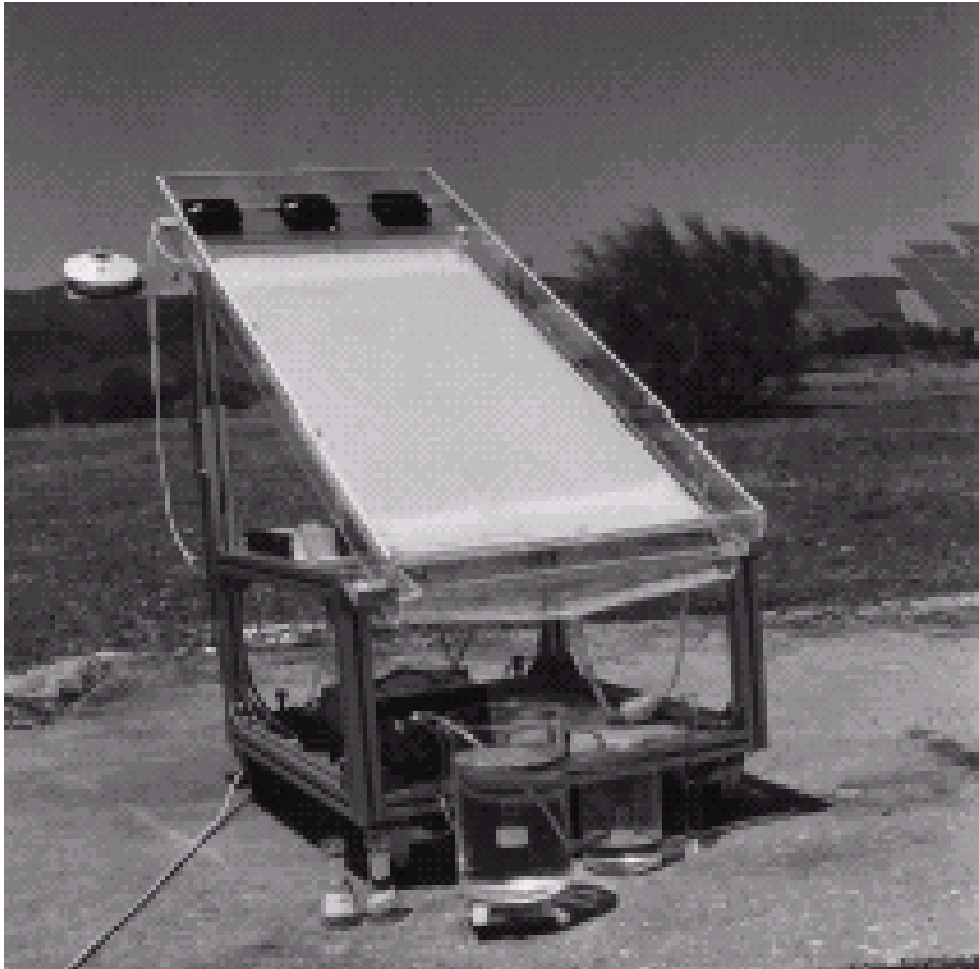


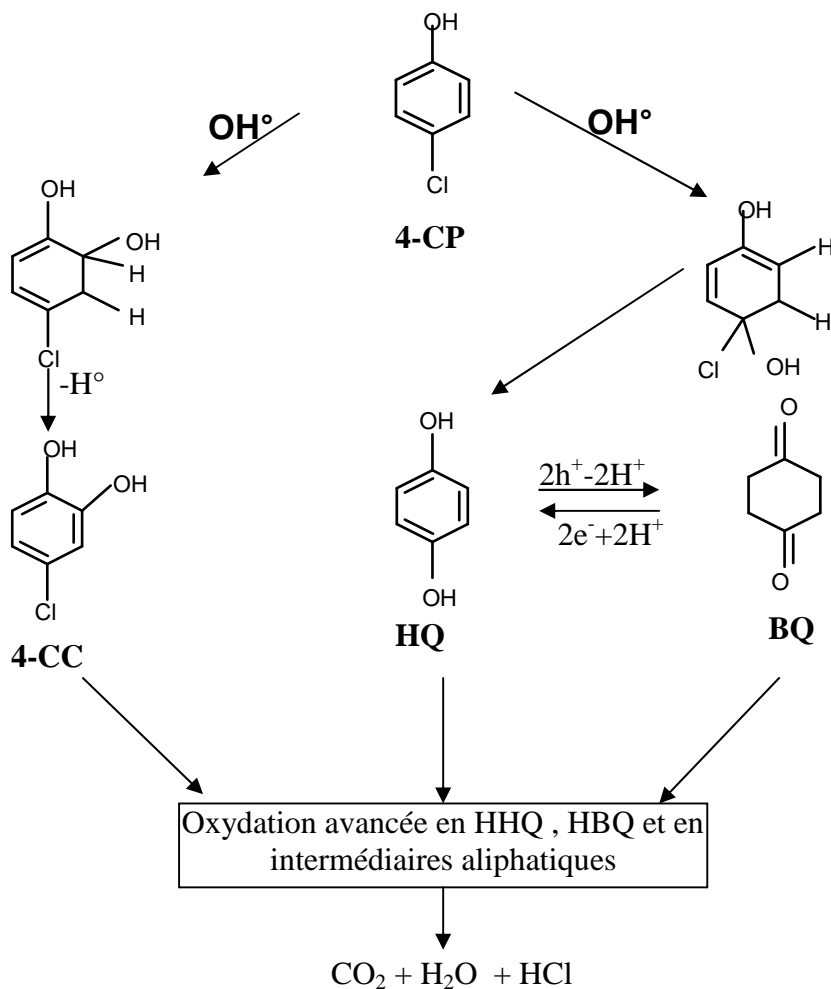
Figure 12 : le réacteur à lit fixe et à film tombant TFFBR

I.4.3.3 Comparaison entre les collecteurs photoniques et le TFFBR.

Une étude, menée par Banhenamet al. [19], a permis de comparer la dégradation photocatalytique d'une molécule modèle, l'acide dichloroacétique, dans un collecteur de photons PTR (parabolic trough reactor) et le TFFBR en PSA (plataforma solar de almeria en Espagne).

Les deux réacteurs montrent des avantages et des inconvénients qui sont récapitulés dans le tableau suivant :

Réacteur TFFBR	Collecteur photonique
avantages	avantages
<ul style="list-style-type: none"> + Utilise la globalité des radiations UV ; + grande efficacité optique ; + transfert efficace de l'oxygène dans le film liquide ; + pas de filtration enfin de traitement ; + simple construction ; + faible coût de revient. 	<ul style="list-style-type: none"> + écoulement turbulent ⇒ pas de limitation de transfert de masse externe; + réacteur fermé ⇒ pas de vaporisation des composés volatils.
inconvénients	inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - écoulement laminaire ⇒ limitation par le transfert de masse ; - vaporisation des composés volatils ; - de grandes surfaces catalytiques pour la purification de grands volumes d'eaux usées. 	<ul style="list-style-type: none"> - seulement la partie directe des radiations UV utilisée (max. ≈ 50% des radiations solaires) ; - faible efficacité optique (transmission, réflectivité, etc.) ; - nécessite la séparation de TiO₂ de l'eau traitée ; - nécessite l'injection de l'O₂ ⇒ formation de bulles ; - surchauffe ⇒ sources de corrosion ; - coût de revient élevé.



- 4-CC : 4-Chlorocatéchol ;
- HQ : Hydroquinone ;
- BQ : Benzoquinone.

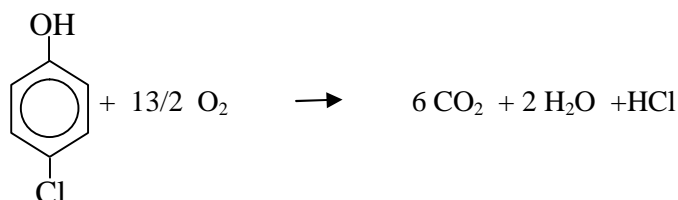
Figure 13 : schéma de réactions illustrant les mécanismes probables de la formation des principaux intermédiaires produits lors de la photominéralisation du 4-CP, par Degussa P-25 à pH acide.

1.5. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES CHLOROPHENOLS

Les effluents industriels de certaines industries (pétrochimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, tanneries, etc.) contiennent des dérivés phénoliques. Les monochlorophénols, tels que le 2- et le 4-chlorophénol constituent une catégorie importante dans la pollution des eaux. Ces produits sont susceptibles d'être responsables de nuisances du fait de leurs propriétés organoleptiques (goût et odeur), même à des teneurs très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$).

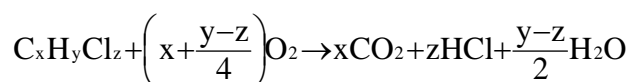
Plusieurs auteurs ont montré l'efficacité de la photocatalyse hétérogène vis-à-vis de la dégradation des composés organiques aromatiques. Généralement l'hydroxylation du noyau benzénique serait la première étape de l'oxydation. Cependant, des désaccords apparaissent sur le mécanisme réactionnel conduisant à la minéralisation.

Le premier polluant aromatique chloré dont la minéralisation a été établie, fut le 4-chlorophénol par Barbeni et al. [30] :



Ces auteurs ont montré lors de cette étude que l'eau et l'oxygène sont essentiels à l'accomplissement rapide de ce processus de minéralisation. Les expériences effectuées sous lumière solaire illustre le potentiel du procédé dans le traitement des eaux.

Par la suite, la dégradation photocatalytique des chlorophénols a été étudiée sous différentes conditions opératoires. En partant de concentrations initiales comprises entre 1 et 100ppm, la totale minéralisation du polluant est obtenue dans tous les cas, en accord avec La stœchiométrie globale suivante[34] :



L'étude photocatalytique du 4-chlorophénol par Mills et al. [22] a mis en évidence la formation de trois photoproduits, la benzoquinone, l'hydroquinone et le 4-chlorocatéchol. Les étapes intermédiaires de l'oxydation du 4-chlorophénol proposées sont schématisées sur la figure 13. L'influence du pH, la concentration du polluant et celle de TiO_2 ont été examinées.

Mills a également montré que la formation des produits intermédiaires dépend fortement du pH. Dans les conditions alcalines, le 4-chlorophénol se décompose en d'autres produits intermédiaires tels que l'hydroxyhydroquinone (HHQ), l'hydroxybenzoquinone (HBQ) et le trihydroxybiphényl (TBP), en plus de HQ et de BQ et de plusieurs composés hydroxylés. Ces espèces sont plus stables et moins adsorbant dans des conditions fortement alcalines. Pour des pH acides, moins de produits intermédiaires sont formés.

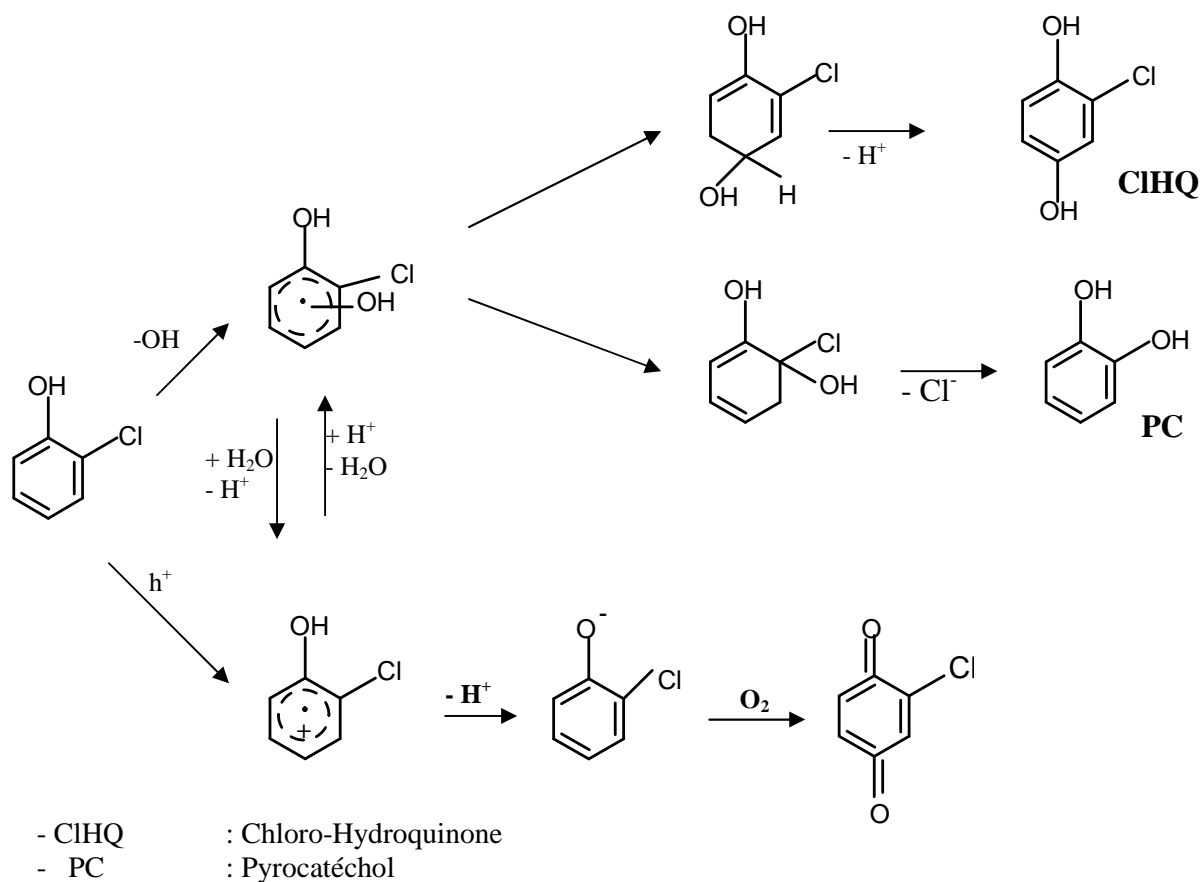


Figure 13 : le mécanisme de dégradation photocatalytique de 2-chlorophénol^[29].

En étudiant la photocatalyse du 2-chlorophénol en présence de TiO_2 , plusieurs auteurs [29,30,32] ont observé la formation de la chloro-hydroquinone (ClHQ) et du pyrocatechol comme photoproduits majoritaires. Ilisz et al. [29] ont proposé un mécanisme simplifié pour la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol (figure 14).

L'oxydation des intermédiaires aromatiques donne, après l'ouverture du noyau benzénique, la formation de produits aliphatiques comme l'acide carboxylique. Une plus longue irradiation permet une minéralisation totale produisant l'eau, le dioxyde de carbone et l'acide chlorhydrique comme produits finals.

La dégradation photocatalytique des chlorophénols a été étudiée par différentes équipes [27-34]. Divers semi-conducteurs ont été utilisés ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 et CdS . L'oxyde de zinc, bien que certains échantillons soient très actifs, est peu intéressant, puisqu'il est instable dans l'eau. Le photocatalyseur, le plus stable à l'air et à l'eau sous irradiation UV, est le dioxyde de titane.

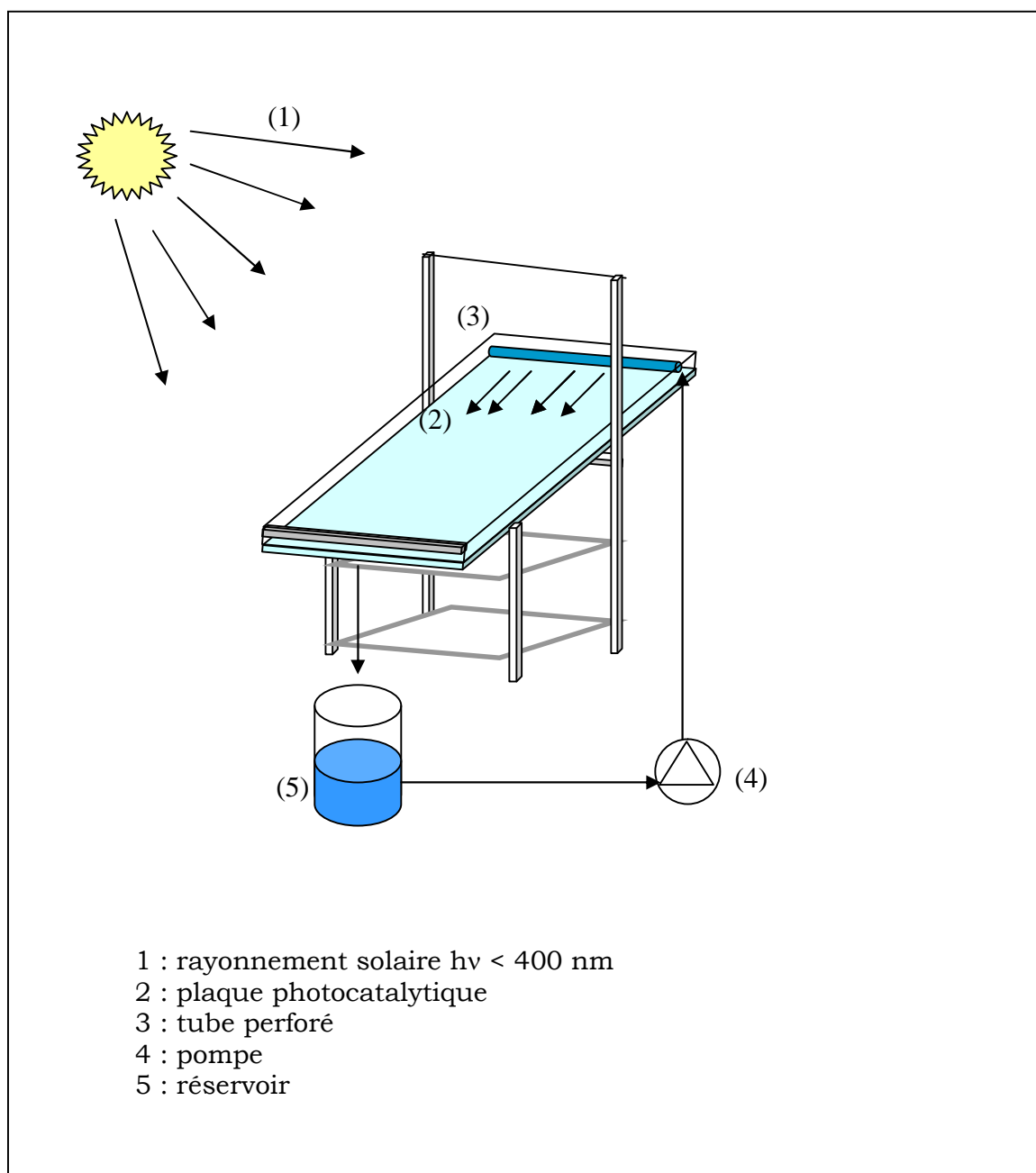


Figure 1 : Schéma illustrant l'installation expérimentale utilisée.

II- ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. MATERIEL ET METHODE

II.1.1 Description du dispositif expérimental

Le réacteur est représenté par la figure 1. Il comprend :

- Une plaque en verre servant de support pour le catalyseur, de dimension (137 x 70 cm) soit $0,959 \text{ m}^2$ de surface réactionnelle, soit à peu près 1 m^2 .
- Un tube perforé, en Plexiglas, est placé en haut de la plaque catalytique. L'effluent va ainsi s'écouler à travers ces trous de 2 mm de diamètre. Il se forme alors un film liquide à la surface de la plaque, qui sera directement exposée aux rayonnements solaires.
- Un support métallique pour fixer la plaque catalytique. Ce support permet de positionner la plaque selon des angles d'inclinaison différents par rapport à l'horizontale.
- Un bac en Plexiglas, de forme cylindrique, muni de deux vannes : l'une de sortie et l'autre d'entrée, servant de réservoir pour l'effluent.
- Une deuxième plaque, en Plexiglas spécial, sert de couvercle. Son rôle majeur est de filtrer le flux lumineux, et ne laisser passer que les radiations UV-A. La distance entre le couvercle et la plaque photocatalytique est assez étroite, environ 5 cm. Le couvercle permet également de protéger le film liquide lors des essais, contre le vent et certains corps étrangers (poussières, insectes, etc.).
- Une pompe à piston dont l'entrée est reliée à la sortie du réservoir. L'eau polluée est ainsi aspirée par la pompe, refoulée dans le tube perforé, et enfin étalée sur la plaque sous forme d'un film liquide. Le débit d'eau est fixé à l'aide d'un bouton gradué, après avoir procédé à l'étalonnage de la pompe.

Le réacteur à lit fixe et à film tombant peut fonctionner selon deux modes :

- Mode sans recyclage : le fluide n'effectue qu'un seul passage sur la plaque catalytique, puis il est collecté dans un réservoir. C'est un système continu ouvert.
- Mode avec recirculation : le liquide effectuera plusieurs passages sur la plaque catalytique ; l'eau collectée dans le réservoir sert d'alimentation pour le second passage. C'est un système discontinu fermé.

Tableau 1 : les conditions opératoires pour l'analyse de 2-chlorophénol par HPLC

Pompe	HP1100-Quart G1311A
Détecteur	UV-absorbance (Hewlett Packard G1314A)
Longueur d'onde	280 nm pour les chlorophénols
Intégrateur	Imprimante laser Jet(Hewlett Packard)
Colonne	C-18
Eluent	acetonitrile et acide phosphorique
Débit	0.1 ml/min

II.1.2. Réactifs-Produits

Le photocatalyseur employé est le dioxyde de titane. Deux variétés commerciales sont utilisées : l'Hombikat UV-100 et le Rutile, fournis par IFSH «Institute Für Solarenergieforschung GmbH, Germany». La préparation de la suspension du catalyseur et sa fixation sur la plaque catalytique sont effectuées selon la procédure développée à l'ISFH [35].

Les substances modèles à dégrader sont le 2- et le 4-chlorophénol, d'Aldrich, de pureté 99%.

II.1.3. Procédure expérimentale

A chaque expérience, on oriente le réacteur de manière à ce qu'il soit exposé au maximum du rayonnement solaire. Cette position est maintenue tout au long de l'expérience. Au début, il faut rincer la couche de catalyseur avec de l'eau distillée pour éliminer d'éventuelles poussières et ajuster l'angle d'inclinaison et le débit voulus. Nous remplissons le réservoir avec de l'eau contenant le 2-CP, puis nous amorçons la pompe qui renvoie l'eau du réservoir vers la plaque photocatalytique où se produit la minéralisation. Nous mesurons l'intensité de la lumière au cours de l'expérience.

Il est difficile de mesurer une différence de concentration entre l'entrée et la sortie pour un seul passage dans le réacteur à cause du temps de séjour très court. Plus faibles sont les concentrations, et plus grandes seront les erreurs sur les mesures. Pour cela, nous avons opté pour le mode avec recirculation. Une prise d'échantillons s'effectue à l'entrée, à des intervalles de temps différents, qu'on conserve à l'abri de la lumière et au frais pour analyse.

Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires, à savoir : le même mode de préparation du catalyseur, la même concentration du catalyseur et même ordre de grandeur d'intensité lumineuse. Pour toutes ces expériences, nous nous intéressons uniquement à la disparition du polluant (2-CP et 4-CP) en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte des produits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation. Ces deux polluants sont considérés comme résistants à la biodégradation.

II.1.4. Méthodes analytiques

L'évolution de la concentration en 2-chlorophénol est mesurée au cours de temps par chromatographie en phase liquide HPLC munie d'un détecteur UV. Les conditions d'analyse sont données dans le tableau 1. L'intensité lumineuse est évaluée par un luxmètre numérique, de type Roline RO 1332.

Pour le suivi de la minéralisation, un analyseur C.O.T. type CA-10 TOC ANALYSER a été utilisé, dont les conditions sont rapportées en annexe 1.

II.1.5. Expression des résultats

Les résultats expérimentaux, figurant dans les parties suivantes, seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront d'étudier l'influence des différentes variables et paramètres opérationnels sur le déroulement des expériences d'oxydation photocatalytique.

a)- Taux de dégradation :

Le taux de dégradation représente le degré d'avancement de la réaction par rapport à la conversion du substrat. Il est défini par l'expression suivante :

$$T = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

où :

C_0 : concentration initiale du 2-CP dans l'eau en mmol.L⁻¹.

C_t : concentration du 2-CP dans l'échantillon en sortie du réacteur à l'instant (t) en mmol.L⁻¹.

b)- Vitesse de dégradation :

La vitesse de dégradation photocatalytique sur un lit catalytique doit être exprimée en terme spécifique selon :

$$r_L = \frac{dC}{dt} \cdot S^{-1} \quad (2)$$

où :

r_L : vitesse de dégradation photocatalytique spécifique à la surface du lit catalytique (mmol.L⁻¹.min⁻¹.m⁻¹) ;

C : concentration du 2-CP à l'instant t (mmol.L⁻¹) ;

S : surface du lit catalytique (surface de la plaque photocatalytique) = 1 m²;

Toutes les expériences sont effectuées sur le même support, nous utilisons une vitesse globale relative à toute la surface du dépôt soit :

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}) \quad (3)$$

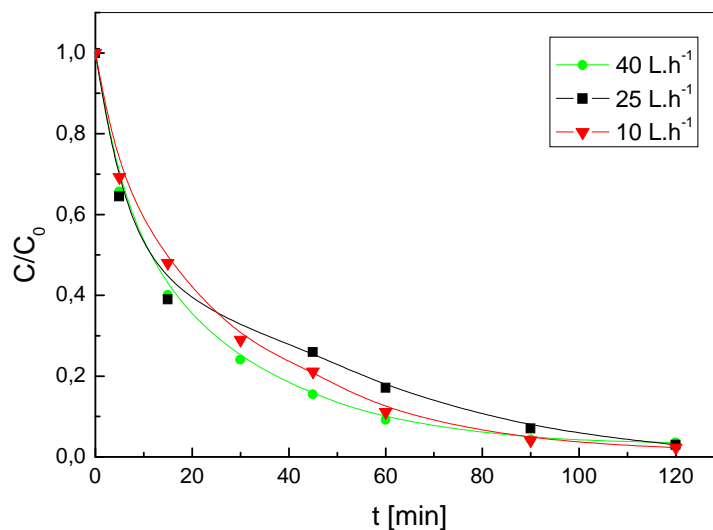


Figure 2 : Influence du débit sur la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol; $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $\alpha = 20^\circ$.

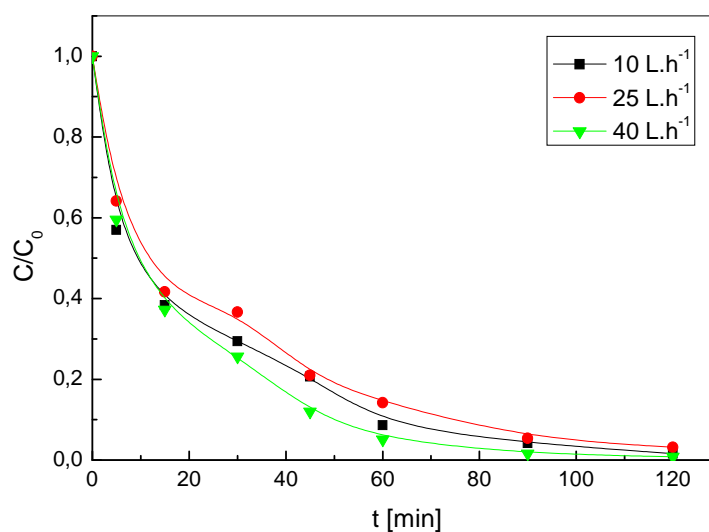


Figure 3 : Influence du débit sur la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol; $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$.

II.2. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU 2-CHLOROPHENOL

Cette étude expérimentale concerne la dégradation du 2-chlorophénol par le procédé TiO_2/UV (soleil), et pour montrer l'efficacité et la performance de ce système, nous étudierons l'influence des divers paramètres gouvernant la réaction sur la vitesse de dégradation.

Dans un premier temps, nous avons procédé à la détermination des caractéristiques opératoires optimales du photoréacteur, à savoir : l'angle d'inclinaison, le débit de recirculation et le choix du photocatalyseur.

II.2.1 Optimisation de l'installation expérimentale

II.2.1.1 Influence du débit de liquide et de l'angle d'inclinaison

Nous examinons l'influence de ces deux paramètres sur la vitesse de dégradation.

Alik ^[36] a étudié l'influence de l'hydrodynamique (débit de liquide, d'air et inclinaison de la plaque) sur le transfert de masse dans un réacteur TFFBR, a montré que pour de faibles débits (inférieur à 50 L.h^{-1}) et angles d'inclinaison, la dégradation est meilleure et le système est contrôlé par la réaction du fait que le temps de séjour est très élevé puisqu'il est inversement proportionnel au débit.

Les conditions opératoires selon lesquelles les expériences ont été menées sont comme suit :

- Débits : $10\text{-}25$ et 40 L.h^{-1} ;
- Angle d'inclinaison 10 et 20° par rapport à l'horizontale ;
- Concentration en TiO_2 : 10 g.L^{-1} ;
- Concentrations initiales en 2-chlorophénol de 15 mmol.L^{-1} .
- Flux lumineux ($10 \cdot 10^4\text{-}12 \cdot 10^4 \text{ Lux}$).

Lors de l'étude de la dégradation du 2-chlorophénol, nous avons observé que son oxydation s'accompagnait d'un changement de coloration de la solution, passant du rose au marron, puis se terminant par une décoloration en fin d'expérience. Ce changement de couleur met en évidence la formation de produits intermédiaires.

Les résultats d'analyse sont portés sur les figures 2-4, elles donnent la variation de la concentration réduite (C/C_0) du 2-chlorophénol en fonction du temps d'irradiation pour différents inclinaisons et débits. L'examen de ces courbes montre que pendant les premières 20 minutes la dégradation est plus rapide par rapport au reste du temps. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au départ l'adsorption des molécules du polluant est rapide vu la disponibilité du nombre de sites actifs libres sur le catalyseur, avec le temps ce nombre se réduit surtout que c'est la réaction qui contrôle le système.

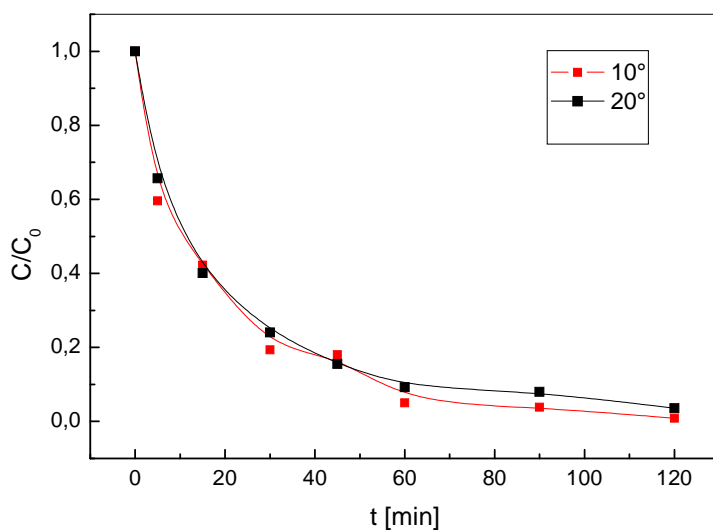


Figure 4: Influence de l'inclinaison sur la dégradation du 2-chlorophénol, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3$ et $Q = 40\text{L.h}^{-1}$.

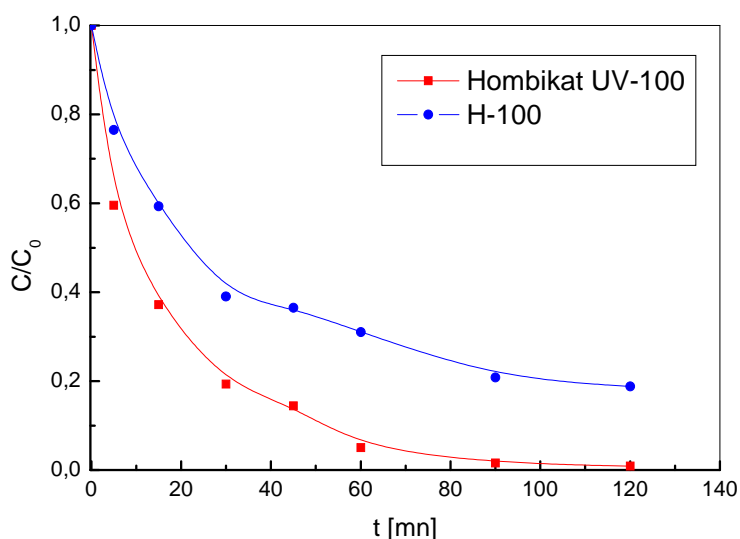


Figure 5 : Effet de la forme cristalline sur la dégradation de 2-chlorophénol, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3$ et $Q = 40\text{L.h}^{-1}$.

Comme nous pouvons le constater, ces courbes montrent le même profil que celui d'une réaction du premier ordre, la concentration réduite en 2-CP diminue en fonction du temps d'irradiation.

Nous notons d'après ces mêmes figures que la meilleure dégradation du 2-chlorophénol est obtenue pour un débit de 40 L.h⁻¹ et un angle de $\alpha = 10^\circ$, elle est de 80,7% à 15 min. Pour un angle d'inclinaison plus important $\alpha = 20^\circ$, le taux de dégradation n'est que de 75 %, et pour le même angle et un débit de 25 L.h⁻¹, le taux de dégradation est de 63,4%.

A la lumière de ces résultats, nos essais seront réalisés à un débit de **40 L.h⁻¹** et un angle d'inclinaison de **10°**, par rapport à l'horizontale.

II.2.1.2 Choix du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ et des conditions expérimentales [31]. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

Dans nos essais, nous avons utilisé deux catalyseurs commerciaux : le rutile pur (H-100), l'Anatase pur (Hombikat UV-100). Les caractéristiques de ces catalyseurs commerciaux sont données au tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des deux catalyseurs TiO₂.

TiO ₂	forme cristalline	Taille des particules (µm)	Surface spécifique (m ² /g)
Hombikat UV-100	anatase	0,15	250
H100	rutile	1,3	3.3

La figure 5 montre l'effet de la forme cristalline sur la dégradation du 2-chlorophénol. Ces résultats indiquent que le meilleur rendement de dégradation est obtenu avec l'Anatase pur (99,1 %), comparativement au Rutile (91,2 %).

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui montrent que la forme Anatase donne de meilleurs résultats contrairement au Rutile [2,30].

La différence de photoactivité entre l'Anatase et le Rutile est difficile à expliquer. Des études ont montré que les vitesses de recombinaison des paires trou/électron sont significativement différentes entre l'Anatase et le rutile, la vitesse est nettement plus élevée avec le rutile [32]. Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la photodégradation des polluants, car il limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés : la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important [2], car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de ces groupements à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits.

La surface spécifique du catalyseur : la surface de l'Hombikat est plus importante que celle du H-100 (Tableau 2), et celle-ci joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et ainsi réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 [32].

II.2.1.3 Conclusion

A la lumière des résultats obtenus, nous avons pu déterminer les conditions optimales de fonctionnement du photoréacteur ainsi que le choix du catalyseur le plus actif.

Dans la suite de notre travail, nous conserverons ces paramètres à savoir : un débit d'écoulement de **40 L.h⁻¹**, un angle d'inclinaison de **10°** par rapport à l'horizontale et le dioxyde de titane **Hombikat UV-100** comme catalyseur.

II.2.2. Etude paramétrique de la réaction de dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur l'efficacité du procédé TiO_2/UV sur la dégradation du 2-chlorophénol, les expériences ont été menées en variant le pH de la solution, la concentration initiale en polluant et le flux lumineux.

L'effet de ces paramètres sur la réaction de photodégradation du 2-chlorophénol a été étudié en mesurant l'évolution de la concentration du 2-CP au cours du temps et en comparant les constantes cinétiques apparentes de la réaction.

II.2.2.1 Influence du pH initial de la solution

Nous avons étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol dans une gamme comprise entre 3 et 11. L'ajustement de la solution se fait par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou de soude (NaOH), en gardant les mêmes conditions opératoires, à savoir :

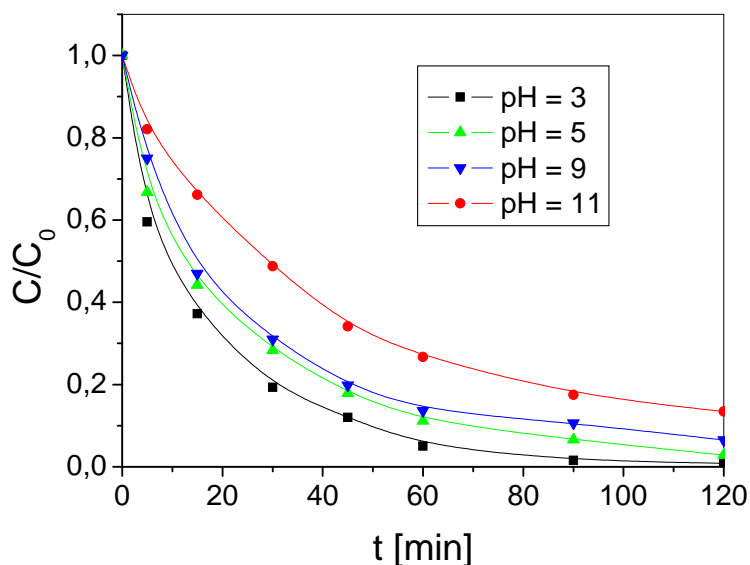


Figure 6 : Evolution de la concentration réduite du 2-CP au cours du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH ; $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$

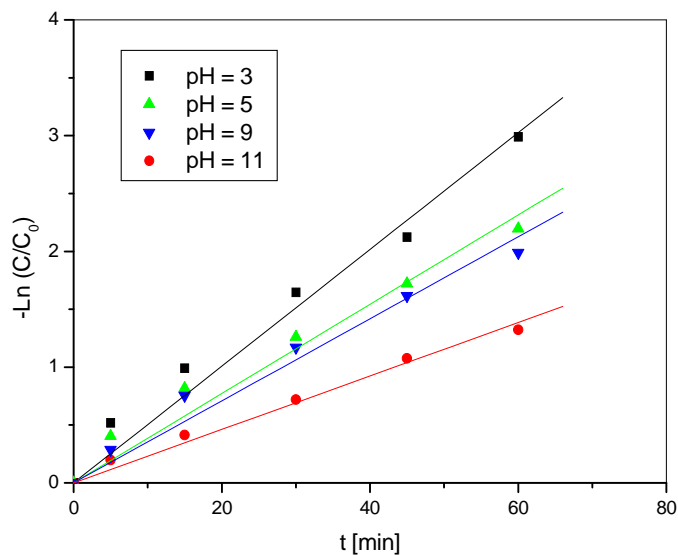


Figure 7 : Evolution de $-\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour différent pH, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$

- Débit : 40 L.h⁻¹ ;
- Angle : 10°;
- Concentration en TiO₂ : 10 g.L⁻¹.
- Concentration initiale en 2-chlorophénol : 15 mmol.L⁻¹ ;
- Flux lumineux (10.10⁴-12.10⁴ Lux).

Les résultats expérimentaux sont portés par la figure 6. Ces courbes obtenues représentent l'évolution de la concentration réduite du 2-chlorophénol en fonction du temps d'irradiation pour différents pH, nous constatons que la meilleure dégradation est obtenue à des pH acides. En effet, elle est de 99,1% à pH 3 et diminue vers les pH alcalins, pour atteindre 86% à pH 11.

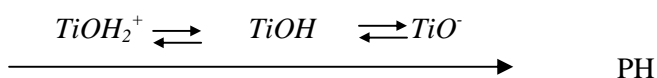
Les valeurs des constantes cinétiques apparentes (tableau 3) déterminées par régression linéaire à partir des courbes de la figure 7, sont représentées sur la figure 8, celle-ci montrent que la vitesse de dégradation est plus faible dans les solutions alcalines que dans les solutions acides.

Plusieurs études antérieures, portant sur l'effet du pH sur la photodégradation, ont montré que la vitesse de réaction augmentait en milieu acide.

Young KU et al. [30], en étudiant la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol en présence de TiO₂ en suspension, ont observé l'amélioration de l'efficacité du procédé TiO₂/UV à pH compris entre 3 et 5, par rapport au pH 7-11. Ils ont montré que la quantité de 2-CP adsorbée diminue remarquablement avec l'augmentation du pH.

Kuo-Hua Wang et al. [32] se sont intéressés à l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 2-chloro et 2-nitrophénol. Leurs résultats ont montré que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du pH, et ainsi montré que la réaction de dégradation est favorable en milieu acide.

En effet, les particules de TiO₂, en présence d'eau, sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH^o sont capables de donner ou d'arracher des protons :



Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

Pour des pH supérieurs au pH_{pzc} de TiO₂, dans notre cas pH_{pzc} = 3 (Hombikat UV-100) [34], la charge de surface du TiO₂ est négative et, si le pH est supérieur au pKa du 2-CP (8,49), nous avons la forme ionisée. Il y a alors une répulsion entre la surface du catalyseur et le 2-CP-, ce qui engendre une mauvaise adsorption.

Tableau 3 : valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différents pH

pH	3	5	9	11
$k_{app} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$5,04 \pm 0,22$	$3,86 \pm 0,19$	$3,54 \pm 0,07$	$2,308 \pm 0,17$

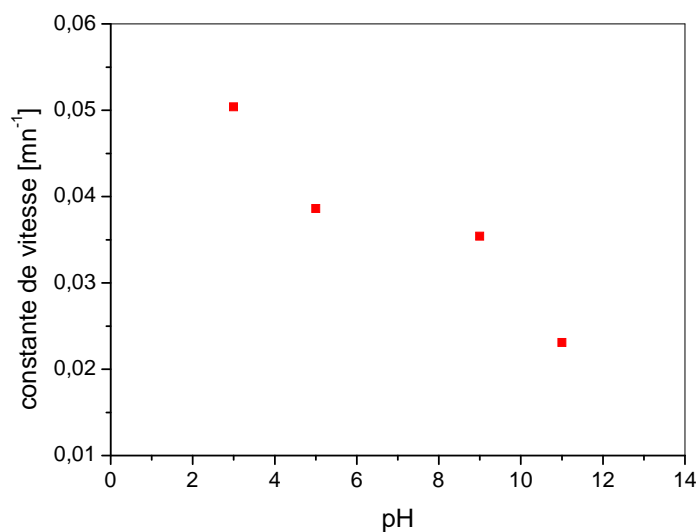


Figure 8 : Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction du pH initial de la solution, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Sur la figure 8, nous avons présenté l'évolution de la constante de vitesse apparente en fonction du pH (pour une solution de 15 mmol.L⁻¹ de 2-CP). Cette diminution de la cinétique de dégradation du 2-CP en milieu basique peut s'expliquer par la diminution de l'adsorption du 2-CP sur la surface du catalyseur.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, la dégradation est initiée par l'attaque des radicaux libres OH° sur la molécule adsorbée, or les OH° proviennent par la photoexcitation du catalyseur en milieu alcalin (réactions 22 et 23). Les radicaux OH° peuvent également se former à partir du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), qui est généré par le mécanisme suivant^[32] :



Quand le pH est supérieur au pK_a (= 4,88), la réaction (2) se produit dans le sens inverse et le mécanisme précédent n'aura pas lieu. Mais pour des pH moins faibles que le pK_a (4,88) de HO₂[°], la quantité de HO₂[°] augmente. Ainsi, la production de radicaux OH° sera relativement accélérée, ce qui accroît la vitesse de dégradation des substances organiques.

II.2.2.2. Effet de la concentration initiale

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en 2-chlorophénol dans un intervalle de concentration 5 - 40 mmol.L⁻¹, tout en opérant dans les mêmes conditions :

- Débit : 40 L.h⁻¹;
- Angle : 10°
- Concentration en TiO₂ : 10 g.L⁻¹ ;
- Concentrations en 2-chlorophénol de 5 à 40 mmol.L⁻¹.
- Flux lumineux (10.10⁴-12.10⁴ Lux).

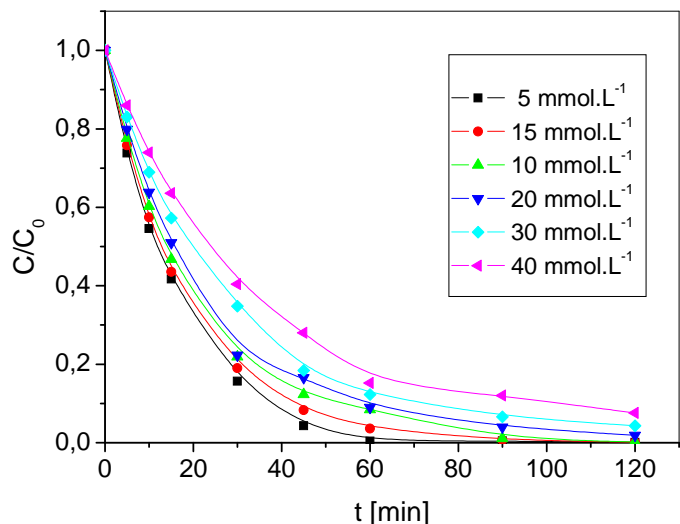


Figure 9 : Variation de la concentration réduite du 2-chlorophénol au cours du temps d'irradiation; $pH_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40L.h^{-1}$.

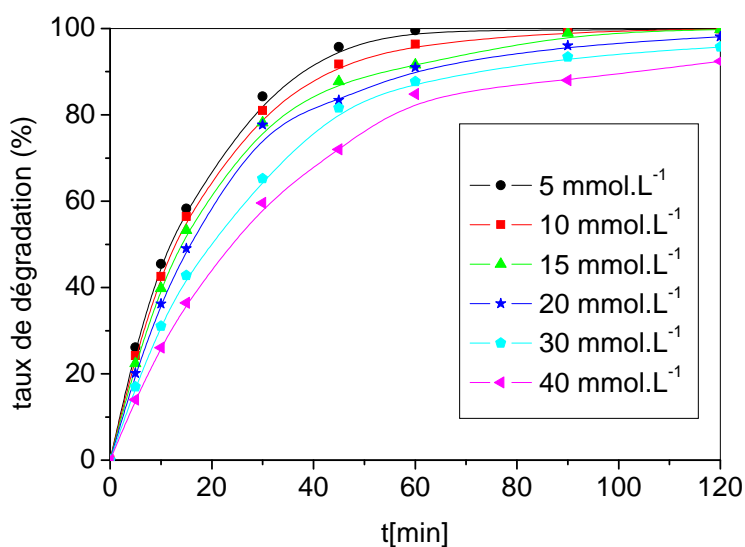


Figure 10 : Variation de taux de dégradation du 2-chlorophénol au cours du temps de dégradation, $pH_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40L.h^{-1}$.

Les courbes de la figure 9 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en 2-chlorophénol pour différentes concentrations initiales. Nous avons porté, sur la figure 10, la variation du taux de dégradation en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales. Cette figure montre que l'activité du procédé s'observe même aux charges polluantes considérées comme fortes (40 mmol.L⁻¹).

En effet, après 2 heures d'irradiation, nous avons atteint un taux de dégradation de 99,7 % pour une concentration initiale de 15 mmol.L⁻¹ et un taux de 92,4 % pour une concentration de 40 mmol.L⁻¹.

Le tableau 4 résume les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, déterminées par régression linéaire à partir des courbes de la figure 11 et les valeurs des vitesses initiales de dégradation.

Tableau 4 : Valeurs des vitesses initiales de dégradation du 2- CP.

C_0 [mmol.L ⁻¹]	$k_{app} \times 10^2$ [min ⁻¹]	r_0 [mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹]
5	6,06 ± 0.1	0,303
10	5,54 ± 1E ⁻⁴	0,554
15	5,07 ± 0.2	0,761
20	4,49 ± 7E ⁻⁴	0,898
30	3,72 ± 9E ⁻⁴	1,172
40	3,02 ± 1E ⁻⁴	1,208

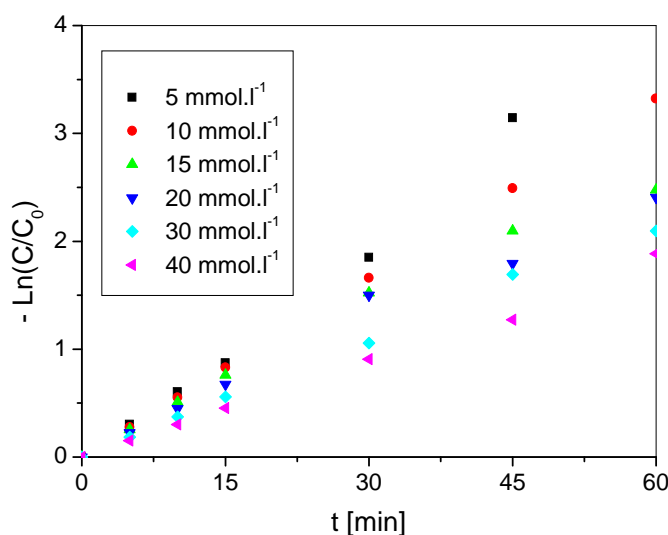


Figure 11 : Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en 2-CP, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$.

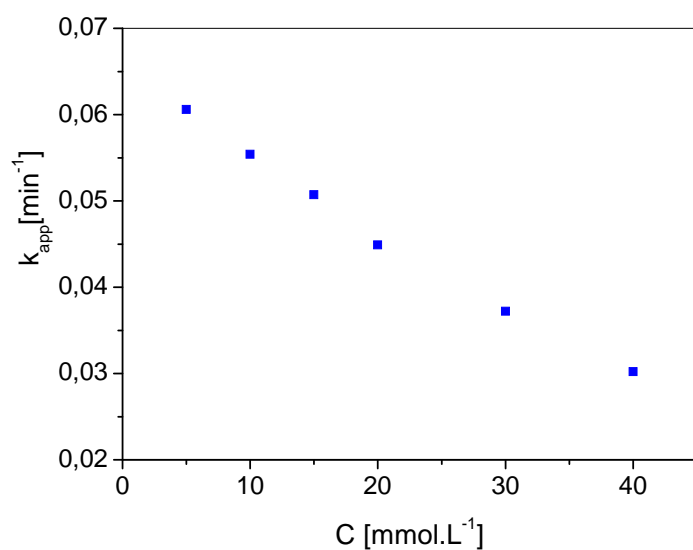


Figure 12 : Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration initiale, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{L.h}^{-1}$

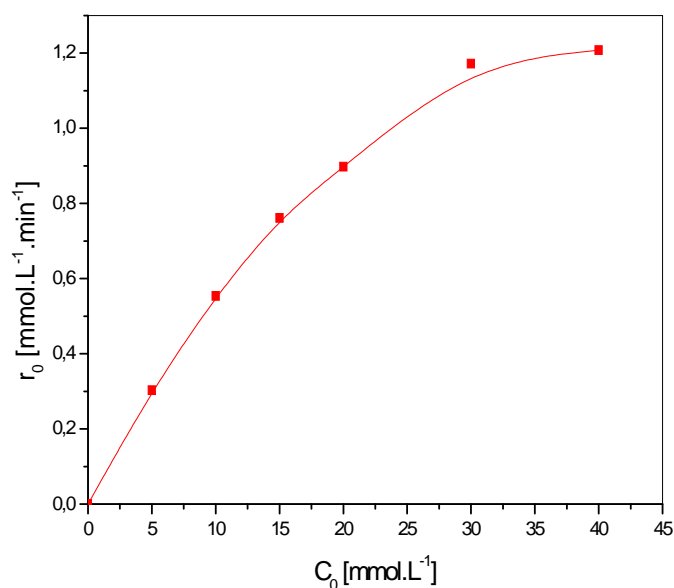


Figure 13 : variation de la vitesse initiale de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la concentration initiale, $\text{pH}_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40 \text{L.h}^{-1}$.

Le tracé de ces constantes cinétiques en fonction de la concentration initiale en polluant, figure 12, montre que l'efficacité du procédé photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux fortes concentrations, la consommation en OH° est excessive, alors que les conditions opératoires restent constantes (intensité lumineuse, pH).

Alors que le tracé de la variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale, figure 13, montre que la vitesse initiale de dégradation du 2-chlorophénol croît avec la concentration initiale jusqu'à 30 mmol.L^{-1} ; pour des concentrations supérieures à cette dernière, la vitesse de réaction se stabilise.

Ceci est en accord avec les travaux de Yi-Chin et al.^[33], qui ont constaté lors de la photodégradation du 2-chlorophénol une accélération aux faibles concentrations qui est due, selon ces auteurs, à la saturation des sites actifs, soit par le polluant lui-même, soit par les intermédiaires formés lors du processus photocatalytique.

II.2.2.3 Influence du flux lumineux

Dans la photocatalyse hétérogène, l'étape initiale de la dégradation du polluant correspond à la réaction des radicaux hydroxyles (OH°) avec les molécules du substrat. Ces radicaux OH° sont formés suite à la création des paires e^-/trou à la surface de la particule du photocatalyseur, lorsque les photons lumineux sont absorbés. Il est donc clair, que plus le nombre de photons absorbés est grand, plus nombreux sont les radicaux OH° , et meilleure est la dégradation.

Afin d'étudier l'influence du flux lumineux sur le rendement d'élimination des polluants, nous avons effectué des expériences de dégradation du 2-CP durant trois journées, en gardant les mêmes conditions d'expérience, à savoir: l'angle d'inclinaison α , le débit de liquide Q , la concentration initiale C_0 et le pH de la solution, mais à des journées différentes.

Le flux solaire est mesuré à des intervalles de temps de 10 min entre 10 heures et 14 h, en utilisant un luxmètre. Nous avons mené nos expériences dans les mêmes tranches horaires. Le flux moyen est:

Essai	Flux lumineux (Lux ± 10)
I	120000
II	104000
III	85000

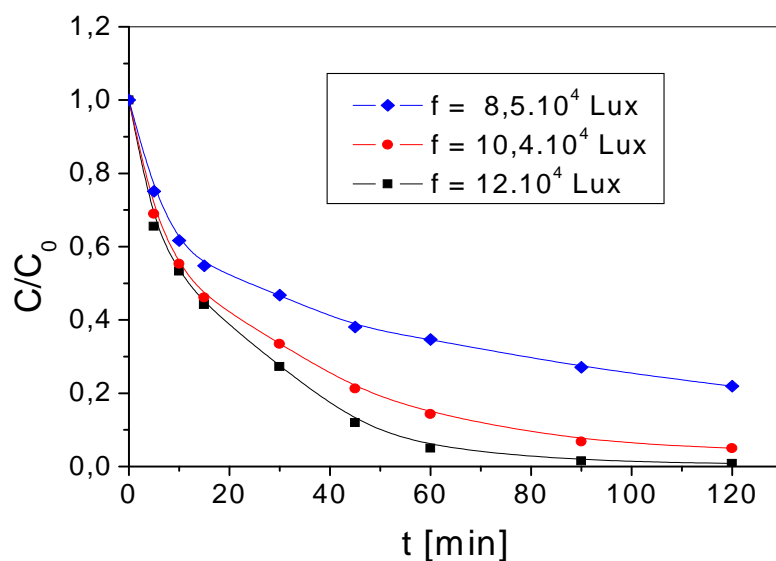


Figure 14 : Variation de la concentration de 2-CP en fonction du temps d'irradiation, $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{2-CP}]_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$.

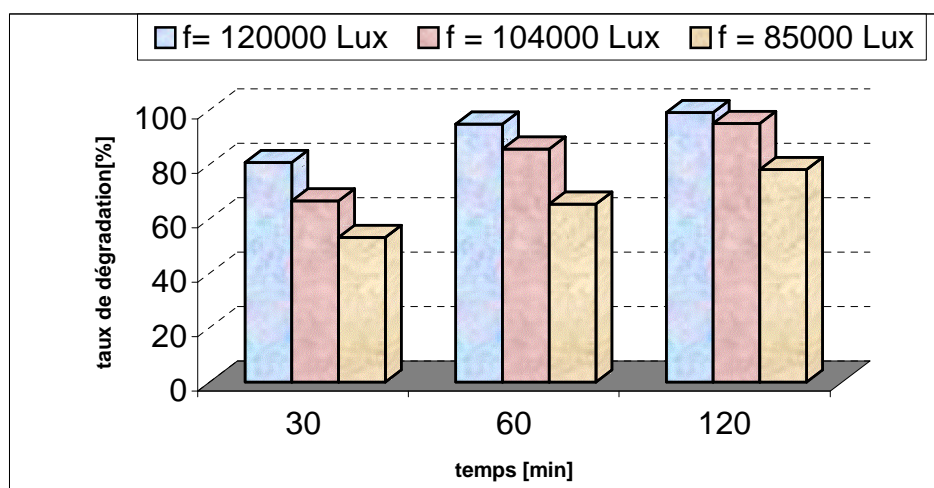


Figure 15 : Variation du taux de dégradation de 2-CP en fonction du temps d'irradiation. $Q = 40 \text{ L.h}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$, $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{2-CP}]_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$.

D'après les courbes représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en 2-CP, illustrée sur la figure 14, et la comparaison des valeurs relatives aux taux de dégradation, figure 15, nous constatons une meilleure dégradation du 2-chlorophénol dans le cas du plus grand flux lumineux. Nous sommes arrivés à une dégradation de 99,14% de la quantité initiale pour le premier essai, et 95,16% pour le deuxième. Pour le troisième, le taux de dégradation est de l'ordre de 78% ; nous notons que lors de cette expérience le ciel était couvert, le flux était alors de $8,5 \cdot 10^4$ Lux. Nous concluons que, même dans des journées où le ciel n'est pas dégagé, ce procédé donne des taux de dégradation acceptables.

En effet, les valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, tableau 5, déterminées par régression linéaire à partir des courbes de la figure 16, montrent une accélération de la réaction de photodégradation du 2-chlorophénol avec l'augmentation du flux lumineux.

R. Nogueira et al. [36] ont montré une augmentation de 11% de la dégradation de l'acide dichloroacétique avec une augmentation de 10 W/m^2 de l'intensité du soleil, dans un réacteur de type TFFBR.

Tableau 5 : Valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différents flux lumineux

$F \times 10^4$ (lux)	$k_{app} \times 10^2$ [min^{-1}]
12	$4,86 \pm 0,1$
10,4	$3,46 \pm 0,2$
8,5	$2,11 \pm 0,2$

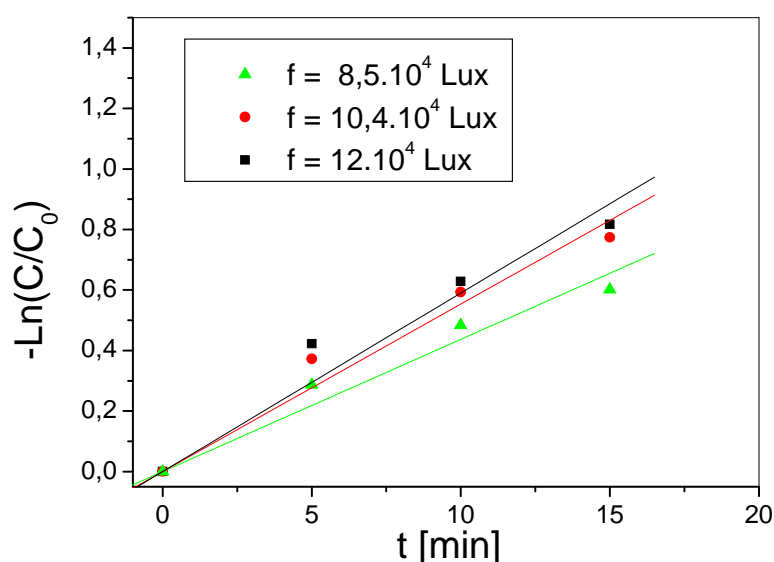


Figure 16 : Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour différent flux solaire, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$.

II.3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DU 2-CHLOROPHENOL

Les études menées jusqu'à présent en photocatalyse ont porté essentiellement sur la détermination des mécanismes réactionnels et l'identification des sous-produits formés. Par contre, l'aspect procédé et modélisation cinétique de la réaction ont été rarement abordés.

D'une manière générale, les réacteurs solaires sont peu utilisés lors des manipulations de laboratoire en photocatalyse; quelques recherches [25,35-38] sur l'élimination des composés organiques utilisant ce type de réacteurs ont toutefois été rapportées.

Le processus de photocatalyse peut être décomposé en plusieurs étapes^[1] :

- 1- Transfert de masse des réactifs du sein de la solution à la surface du catalyseur ;
- 2- adsorption des réactifs ;
- 3- photogénération de paires électron/trou 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 espèces adsorbées ;
- 6- éventuellement, réactions des intermédiaires directement à la surface du catalyseur ;
- 7- désorption des espèces adsorbées ;
- 8- migration des intermédiaires ou des produits formés vers le sein de la solution ;
- 9- éventuellement, réaction des intermédiaires en solution.

Dans ce type de procédés, la vitesse de dégradation de substances organiques est déterminée par l'étape la plus lente. La diffusion est limitante dans le cas de catalyseurs extrêmement actifs, d'où une vitesse de réaction importante, ce qui n'est pas le cas du dioxyde de titane. L'adsorption et la désorption sont, dans le cas de la catalyse hétérogène, plus rapides que la réaction redox de l'adsorbat à l'interface. C'est pourquoi, cette dernière est souvent l'étape décisive ou limitante pour la vitesse de réaction photocatalytique.

II.3.1. Modèle Langmuir-Hinshelwood

La modélisation cinétique d'un système catalytique contrôlé par la réaction est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [1,27] :

- l'adsorption des espèces obéit au modèle d'adsorption de Langmuir : monocouche, une surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ;

- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante ;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Cette vitesse de réaction, notée r , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat (θ_x), telle que le montre l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (9)$$

La concentration du solvant, généralement l'eau, est très grande par rapport à la concentration du polluant, $C_s \gg C$, donc C_s est pratiquement constant :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (10)$$

où :

- r : vitesse de la réaction de dégradation de 2-chlorophénol ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$),
- C_0 : concentration initiale du composé organique (mmol.L^{-1}),
- C : concentration du composé organique (mmol.L^{-1}),
- C_s : concentration en solvant (mmol.L^{-1}),
- t : temps d'irradiation (min),
- θ_x : taux de recouvrement,
- k_r : constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$),
- K : constante d'équilibre d'adsorption (L.mmol^{-1}),
- K_s : constante d'adsorption du solvant (L.mmol^{-1}).

En intégrant l'équation précédente, pour $t = 0$, $C = C_0$, nous obtenons :

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (11)$$

Quand C_0 est très faible, l'équation peut se réduire à une équation cinétique de premier ordre :

$$\ln \frac{C_0}{C} = K' t \quad (12)$$

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation, permet d'accéder à la constante de vitesse apparente K' .

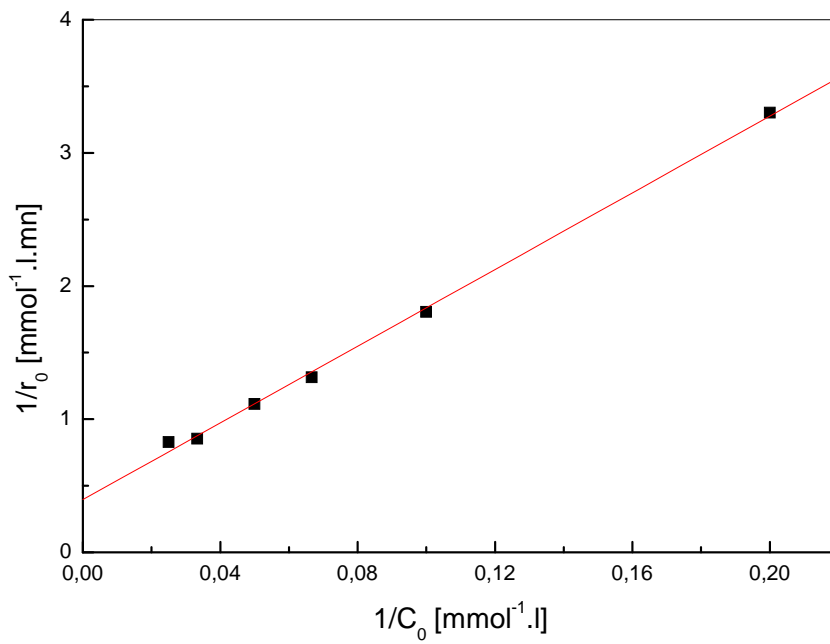


Figure 17 : linéarisation du modèle de langmuir-Hinshelwood

De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors :

$$(C_0 - C) = k_r t \quad (13)$$

La forme linéarisée de l'équation (10) permet d'examiner l'application du modèle aux cas étudiés:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (14)$$

En représentant graphiquement cette équation, nous déterminons les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood (figure 17), nous obtenons ainsi :

- La constante d'adsorption **K = 0,0283 L.mmol⁻¹**
- La constante de vitesse **k_r = 2,460 mmol.L⁻¹.min⁻¹**
- Le coefficient de corrélation **R² = 0,998.**

Le coefficient de corrélation est satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réacteur. La connaissance de ces constantes permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

II.3.1.1 Le temps de demi-réaction

L'une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse d'une réaction chimique d'ordre un est le temps de demi-réaction. L'équation (11) donne :

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) - \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (15)$$

où t est le temps de dégradation de 2-chlorophénol, de la concentration C₀ à la concentration C. Au temps de demi-réaction C = 0.5C₀, le temps de réaction t est t°_{1/2}. ainsi l'équation (15) sera :

$$t_{1/2}^0 = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} \quad (16)$$

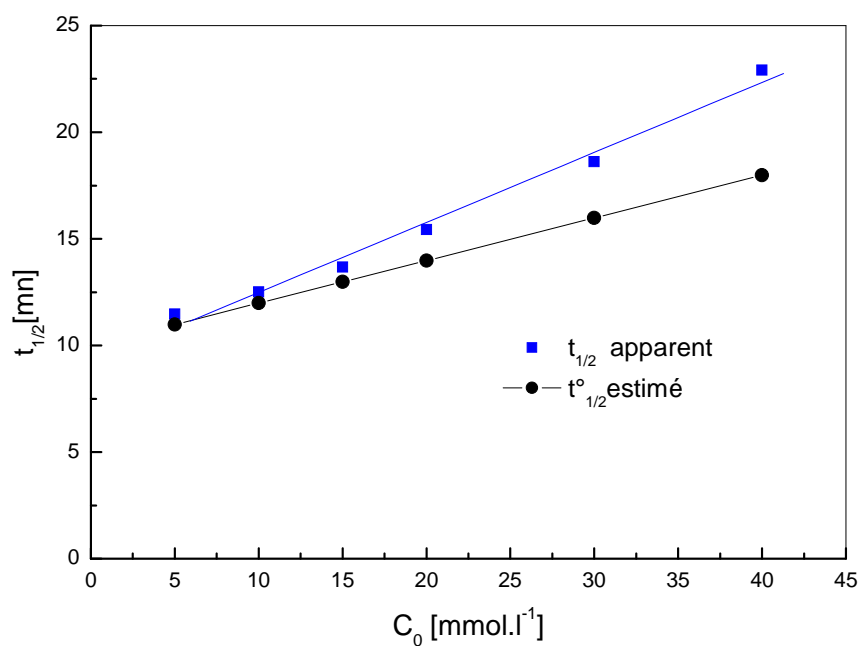


Figure 18 : les profils des temps de demi-réaction apparent et estimé pour différentes concentrations initiales, $\text{pH}_0=3$, $\alpha=10^\circ$ et $Q = 40\text{L.h}^{-1}$.

où $t_{1/2}^{\circ}$ est le temps de demi-réaction estimé par la théorie de Langmuir-Hinshelwood. Cette équation indique que le tracé de $t_{1/2}^{\circ}$ en fonction de la concentration initiale en 2-chlorophénol devrait être linéaire.

En substituant les constantes de vitesse et d'adsorption par $k_r = 2,460 \text{ mmol.min}^{-1}.\text{L}^{-1}$ et $K = 0,0283 \text{ L.mmol}^{-1}$ expérimentales dans l'équation (16), le temps de demi-réaction estimé est obtenu.

Par ailleurs, le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre un peut également être calculé par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_{\text{app}}} \quad (17)$$

où

- $t_{1/2}$: le temps de demi-réaction pour différentes concentrations, qui est calculé à partir de k_{app} ;
 k_{app} : la constante de vitesse apparente de l'oxydation du 2-chlorophénol pour des concentrations initiales différentes (min^{-1}).

Si le modèle L-H est vraiment vérifié pour la dégradation du 2-chlorophénol, les valeurs estimées de $t_{1/2}^{\circ}$, obtenues par l'équation (16), devront être les mêmes que celles obtenues par l'équation (17).

La figure 18 montre l'influence de la concentration initiale du 2-chlorophénol sur $t_{1/2}^{\circ}$ et $t_{1/2}$. L'écart entre les temps de demi-réaction estimé et apparent devient de plus en plus grand avec l'augmentation de la concentration initiale du 2-chlorophénol. Cela est probablement dû aux composés intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et qui rentrent en compétition avec le 2-chlorophénol, entraînant ainsi un écart des temps de demi-réaction.

Le même écart a été observé par Yi-Chin et al. [33], lors d'une étude réalisée avec le 2-chlorophénol et par Leng Wenhua et al. [39] pour le p-chloroaniline. Ces mêmes études ont mis en évidence l'effet des intermédiaires sur la vitesse de dégradation, et suggèrent la prise en compte de l'effet inhibiteur des intermédiaires.

Dans ce cas, l'équation (10) doit être modifiée pour donner l'équation suivante :

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC + \sum_{i=1}^i k_i C_i} \quad (18)$$

où

- K_i : la constante d'équilibre d'adsorption de l'intermédiaire i ;
 C_i : la concentration du sous-produit i .

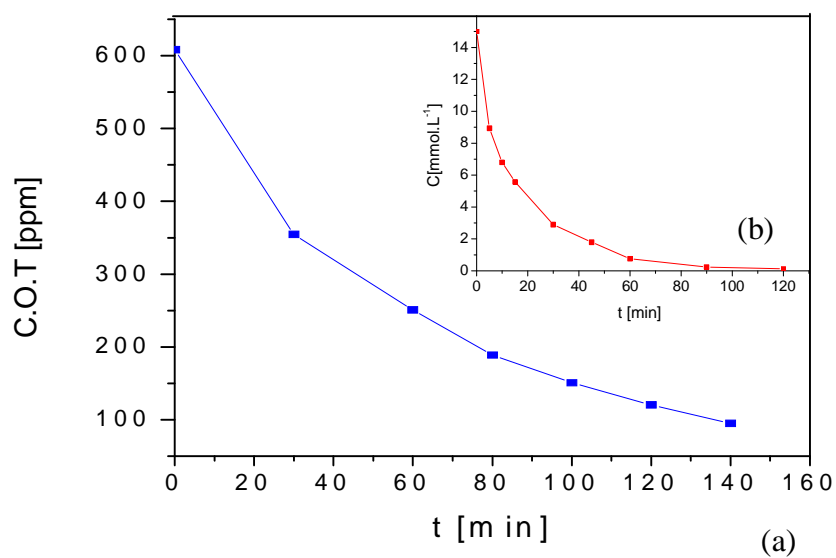


Figure 19 : (a)- Evolution du C.O.T en fonction du temps d'irradiation. La figure interne (b) représente la variation de la concentration de 2-CP au cours du temps.

L'intégration de cette équation, pour $t = 0$, $C = C_0$, donne le temps de la réaction :

$$t' = \frac{1 + \sum_{i=1}^n K_i C_i}{k_r K} \left[\text{Ln} \frac{C_0}{C} + \frac{K(C_0 - C)}{1 + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \right]$$

où t' est le temps de réaction expérimental .

Pour $C = 1/2 C_0$, l'équation précédente devient :

$$t'_{1/2} = \frac{0.5 C_0}{k_r} + \frac{\text{Ln} 2}{k_r K} + \frac{\text{Ln} 2 \sum_{i=1}^n K_i C_i}{k_r K} \quad (19)$$

où $t'_{1/2}$ est le temps de demi-réaction de la dégradation du 2-chlorophénol.

Logiquement, la valeur de $t'_{1/2}$ doit être approximativement égale aux valeurs de $t_{1/2}$ apparent. En comparant l'équation (16) et (19), la différence entre $t^{\circ}_{1/2}$ et $t'_{1/2}$ est due au terme $(\text{Ln} 2 \sum K_i C_i) / k_r K$. Ceci nous permet de dire que la vitesse de formation des intermédiaires est proportionnelle à la concentration initiale du polluant. Nous constatons qu'il n'y a presque aucune différence significative entre $t^{\circ}_{1/2}$ et $t'_{1/2}$ aux faibles concentrations initiales, alors qu'une importante variation à des concentrations initiales élevées est notée.

D'autre part, d'après les résultats du tableau 3, la vitesse observée augmente avec la concentration, mais la constante de vitesse apparente diminue légèrement lorsque la concentration initiale augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que les intermédiaires sont en compétition avec le 2-chlorophénol pour les sites de TiO_2 .

Le tracé de l'évolution du COT (Carbone organique total) met en évidence l'existence de ces intermédiaires. Nous représentons (figure 19) deux graphes donnant l'évolution de C.O.T (fig. 19-a) et la variation du 2-chlorophénol (19-b) en fonction du temps d'irradiation, pour une concentration initiale en 2-chlorophénol de 15 mmol.L^{-1} , ce qui correspond en C.O.T à 608,04 ppm.

D'après la figure 19-b, la dégradation complète du 2-chlorophénol est obtenue au bout de 120 min, avec un rendement de 99 %, alors que pour la figure 19-a, la concentration en COT atteint 120,27 ppm après 120 min d'irradiation, ce qui correspond à un rendement d'élimination de 80,22%. Cette différence de rendement est due à l'oxydation totale du 2-chlorophénol et la production-dégradation des intermédiaires tels que la chloro-hydroquinone et le pyrocatechol.

II.3.2 Processus limitant

Afin de vérifier l'existence des limitations externe et interne au transfert de matière par diffusion, nous allons déterminer les facteurs d'efficacité, à savoir : Φ_s , le critère de Weisz (critère de Thièle modifié) et f_e , la fraction de résistance externe ^[40] :

$$\Phi_s = \frac{\bar{r}L^2}{D_e C_s} = \frac{f_e Bi_M}{1-f_e} \quad (20)$$

$$f_e = \frac{1-C_s}{C_e} = \frac{\bar{r}L}{k_D C_e} \quad (21)$$

$$Bi_M = \frac{k_D L}{D_e} \quad (22)$$

- Φ_s : critère de Weiz ;
- f_e : fraction de résistance externe ;
- Bi_M : critère de Biot matériel ;
- \bar{r} : vitesse moyenne apparente de la réaction rapportée à l'unité de volume du catalyseur ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)
- C_s : concentration du polluant à la surface du catalyseur (mol.L^{-1}) ;
- C_e : concentration du polluant dans la solution (mol.m^{-3}) ;
- L : épaisseur du catalyseur (m) ;
- D_e : coefficient de diffusivité effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ;
- k_D : conductance de transfert de matière externe (m.s^{-1}).

La valeur de f_e indique l'importance du transfert externe, nulle si la diffusion dans le film n'est pas limitante ; elle est égale à 1 en régime de diffusion externe sévère. Tandis que celle de Φ_s révèle la présence ou non d'une diffusion interne :

- $\Phi_s \ll 1$ correspond au régime chimique ;
- $\Phi_s \gg 1$ correspond au régime diffusionnel.

Nous déterminons d'abord les différentes propriétés du fluide (k_D , D_e).

Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir les conductances de transfert de matière k_D . Satterfield-Chilton-Colburn ^[40] ont proposé des corrélations représentatives du transfert de matière dans les lits fixes, où ils ont défini un facteur j_D , calculé à partir des critères de Schmidt Sc et de Reynolds Re :

$$j_D = \frac{k_D \cdot Sc^{2/3}}{u} \quad (23)$$

Dans un liquide, nous avons les cas suivants :

$$0.0006 < Re < 55 \quad \text{alors} \quad j_D = \frac{1.09}{\varepsilon \cdot Re^{0.67}}$$

$$55 < Re < 1500 \quad \text{alors} \quad j_D = \frac{0.250}{\varepsilon \cdot Re^{0.31}}$$

où :

Sc : critère de Schmidt $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$

Re : critère de Reynolds $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$

μ : viscosité dynamique du fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

D : diffusivité moléculaire du polluant dans l'eau ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

u : vitesse du fluide en fut vide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

d_p : diamètre équivalent du grain de catalyseur (m)

ε : porosité externe du catalyseur.

Il est difficile, dans notre cas, de connaître le diamètre équivalent des grains de catalyseurs. Nous pouvons néanmoins supposer que d_p est de l'ordre de grandeur des plus gros agrégats du dépôt, au maximum $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ [23].

La vitesse moyenne d'un fluide, circulant avec un certain débit volumique Q sur une paroi plane et inclinée, est donnée par l'équation suivante [41] :

$$u_L = \left[\frac{g \sin \alpha}{3\gamma} \right]^{1/3} \left[\frac{Q}{b} \right]^{2/3} \quad (24)$$

Q : débit volumique de l'eau ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

b : largeur de la plaque catalytique (m) ;

u_L : vitesse moyenne du film ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$) ;

γ : viscosité cinématique = $0,8904 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C et $1,013 \text{ bar}$.

g : constante de gravité = $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Dans ce cas, et pour un débit volumique de $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ($u_L = 0,041 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), nous avons un Reynolds qui vaut un maximum de 2,01.

$$\text{Nous avons : } j_D = \frac{k_D \cdot Sc^{2/3}}{u} = \frac{1.09}{\varepsilon \cdot Re^{0.67}}$$

Le coefficient de diffusivité effective est calculé par l'équation suivante [40] :

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\tau} \quad (25)$$

τ : Facteur de tortuosité ;

Le coefficient de diffusion moléculaire du 2-chlorophénol dans l'eau, évalué par les corrélations de la littérature [42], est de $8,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C . Nous considérerons les données de la littérature [36], pour les caractéristiques du film catalytique, à savoir : l'épaisseur du catalyseur L , la porosité ε et le facteur de tortuosité τ : $L = 12 \text{ }\mu\text{m}$, $\varepsilon = 0.5$ et $\tau = 3$.

Nous trouvons :

$$\mathbf{k_D = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\mathbf{D_e = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

Pour une concentration de $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, la vitesse apparente initiale de réaction est de $3,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$, la vitesse apparente ramenée à l'unité de volume de catalyseur est :

$$\bar{r} = \frac{r_{\text{app}}}{V(1-\varepsilon)} \quad (26)$$

r_{app} : vitesse apparente de la réaction $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$;
 V : volume du catalyseur ($1 \cdot 12 \cdot 10^{-6}$) m^3 .

$$\bar{r} = 10,58 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{d'où} \quad \mathbf{f_e = 0,016} \quad \text{et} \quad \mathbf{\varphi_s = 0,71}$$

Le calcul de la fraction de résistance externe, $f_e = 0,016$, montre que la résistance diffusionnelle externe est négligeable.

En revanche, le critère de Weisz est de $\varphi_s = 0,71$, Nous ne sommes donc pas dans des conditions de limitation forte.

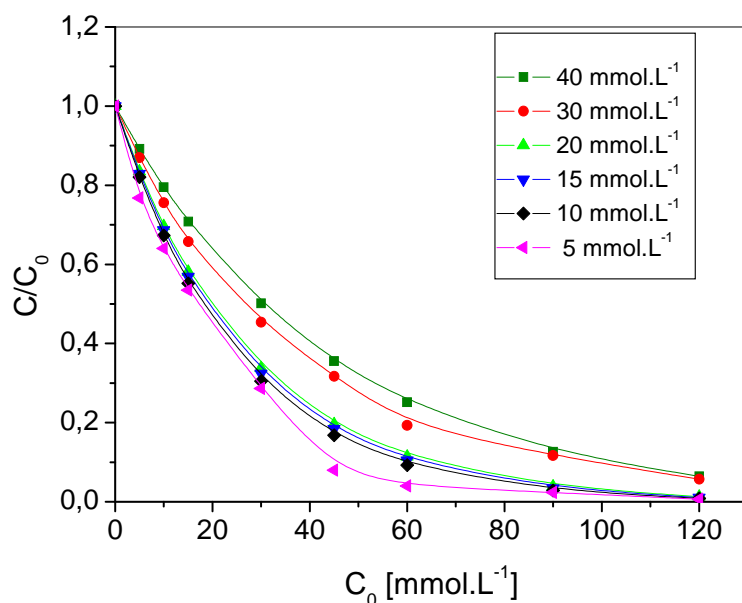


Figure 20 : variation de la concentration réduite du 4-chlorophénol au cours du temps d'irradiation; $pH_0 = 3$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40L.h^{-1}$.

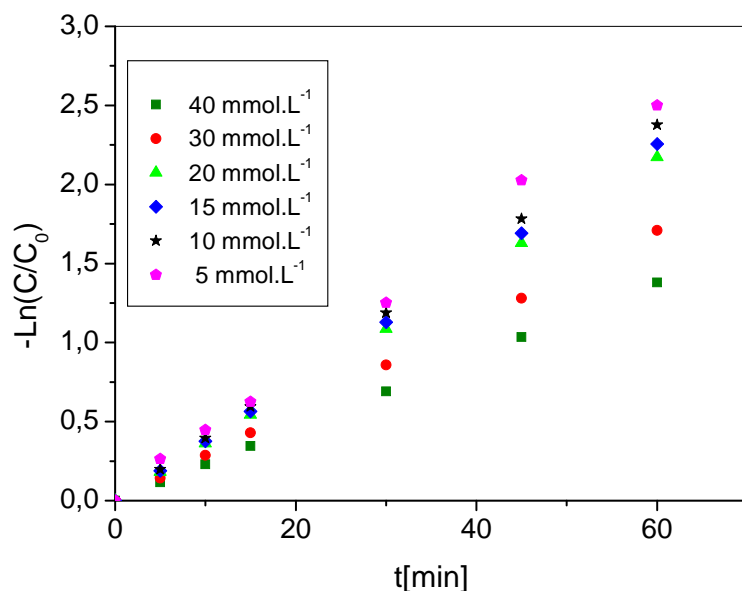


Figure 21 : Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales, $C_0 = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$, $\alpha = 10^\circ$ et $Q = 40L.h^{-1}$

II.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU 4-CHLOROPHENOL

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol, afin de vérifier la validité du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour ce réacteur. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celle du 2-CP.

II.4.1. Etude cinétique

L'étude de l'influence de la concentration initiale en 4-chlorophénol a été menée dans un intervalle de concentrations 5 - 40 mmol.L⁻¹.

La figure 20 montre l'évolution de la concentration réduite du 4-chlorophénol en fonction du temps d'irradiation. Cependant, d'après les constantes cinétiques apparentes calculées, tableau 6, par régression linéaire à partir de la figure 21, nous constatons que la dégradation photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

Tableau 6 : Valeurs des vitesses initiales de dégradation de 4- CP.

C_0 [mmol.L ⁻¹]	$k_{app} \times 10^2$ [min ⁻¹]	r_0 [mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹]
5	4,27 ± 0,06	0,2135
10	3,58 ± 0,08	0,385
15	3,57 ± 0,02	0,535
20	3,22 ± 0,3	0,644
30	2,67 ± 0,35	0,801
40	2.38 ± 0.01	0,952

A partir de ces courbes, comme pour le 2-CP, nous avons déterminé la vitesse initiale de dégradation du 4-CP en fonction de la concentration initiale.

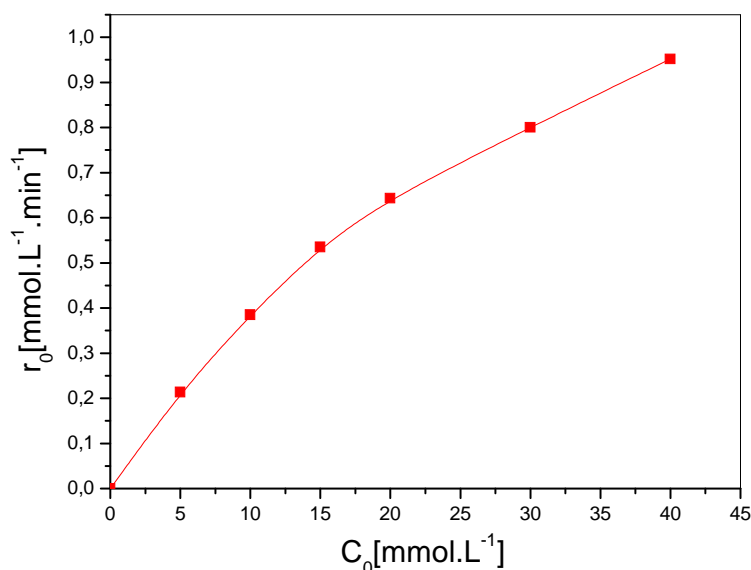


Figure 22 : variation de la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol en fonction de la concentration initiale.

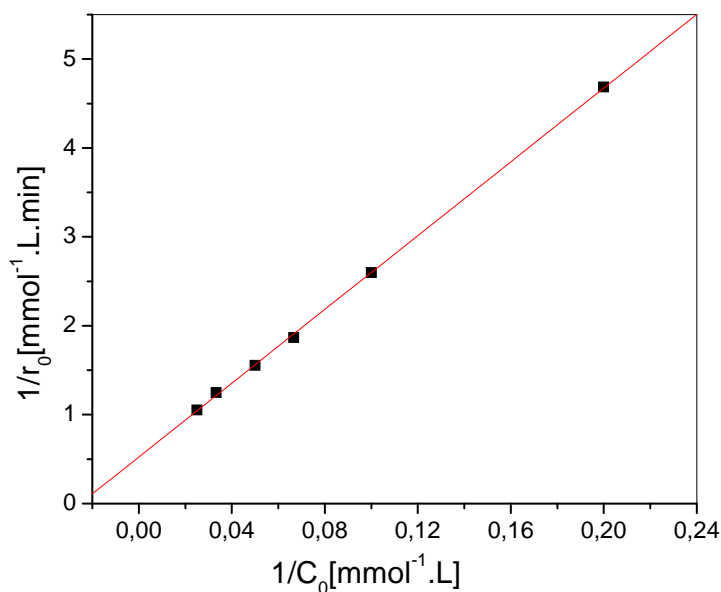


Figure 23 : Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood

La figure 22 donne la variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du 4-chlorophénol. Cette figure montre une croissance de la vitesse dans le domaine des faibles concentrations et une stabilité aux fortes concentrations. Nous constatons également que les valeurs expérimentales semblent suivre le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Pour vérifier cette hypothèse, nous traçons l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration, représentée par la figure 23. Cette figure montre que la vitesse de dégradation photocatalytique est en accord avec l'expression linéarisée du modèle de L-H.

Nous pouvons ainsi déduire les valeurs des constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, à savoir : les constantes d'adsorption et de vitesse, telles que :

$$\begin{aligned} K &= 0,0253 \text{ L.mmol}^{-1} \\ k_r &= 1,928 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \\ R^2 &= 0,999. \end{aligned}$$

Le résultat trouvé est confirmé par la littérature, où des études réalisées sur le 4-CP utilisant TiO_2 en suspension ont montré que la dégradation suit le modèle Langmuir-Hinshelwood [22,43].

Nous avons également calculé les temps de demi-réaction estimé et apparent à partir des équations (16-17), où nous avons remplacé les constantes par leurs valeurs expérimentales.

Sur la figure 24, nous représentons la variation des temps de demi-réaction estimé et apparent en fonction de la concentration initiale du 4-chlorophénol. Nous constatons que l'écart entre les temps de demi-réaction estimé et apparent augmente avec la concentration initiale croissante en 4-CP.

Ceci confirme l'hypothèse donnée dans le cas du 2-chlorophénol à savoir : la vitesse de formation des intermédiaires est proportionnelle à la concentration initiale du polluant. Ces intermédiaires rentrent en compétition avec le 4-CP et s'adsorbent sur les sites actifs du catalyseur.

II.4.2. Etude Comparative

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques de dégradation photocatalytique de 2 et 4-chlorophénol.

Tableau 5: paramètres cinétiques de dégradation du 2 et 4-chlorophénol

polluants	k [$\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$]	K [L.mmol^{-1}]
2-chlorophénol	2,46	0,0283
4-chlorophénol	1,928	0,0253

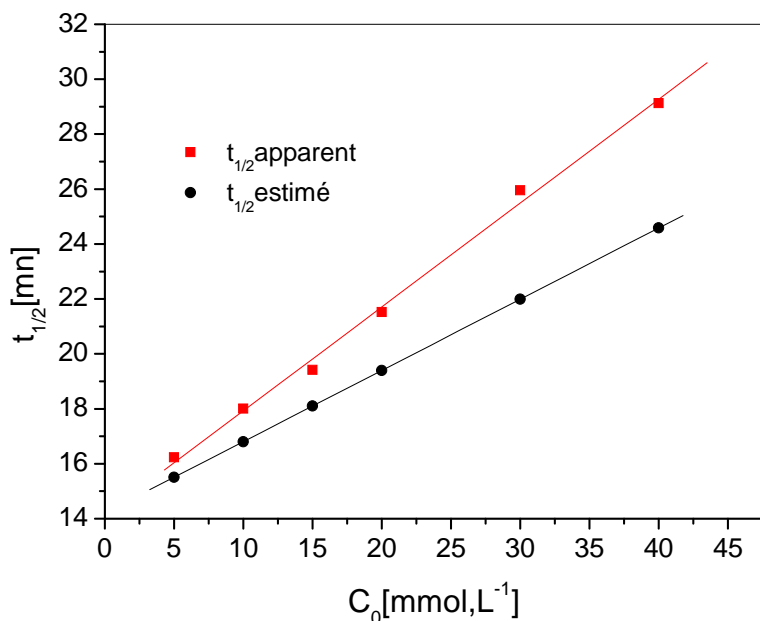


Figure 24 : les profils des temps de demi-réaction apparent et estimé pour différentes concentrations initiales de 4-CP, $pH_0=3$, $\alpha=10^\circ$ et $Q = 40L.h^{-1}$.

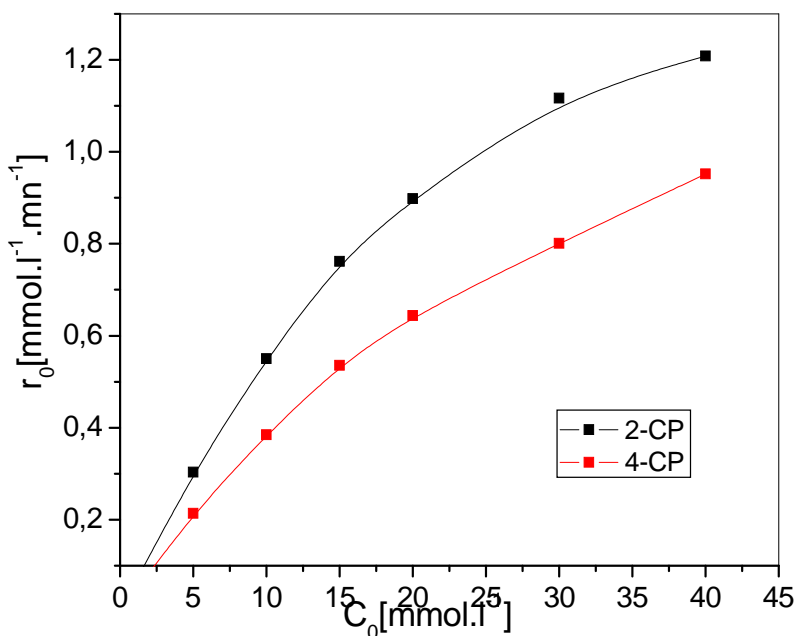


Figure 25 : variation de la vitesse initiale de dégradation de 2 et de 4-chlorophénol en fonction de la concentration initiale.

De nombreux chercheurs [44,45] ont montré que pour une configuration particulière du réacteur, la valeur de k est indépendante du composé organique à dégrader, donc la valeur de k doit être constante et ne doit dépendre que des propriétés du photocatalyseur et des conditions de la réaction. Nous remarquons qu'il existe une légère différence entre les constantes des 2-CP et 4-CP. Cette différence peut être due à la variation du flux lumineux. En effet, lors de nos expériences nous avons pu fixer toutes les conditions opératoires, sauf pour le flux solaire.

Par ailleurs, d'après les résultats expérimentaux, la figure 25 montre que dans nos conditions expérimentales, la dégradation du 2-chlorophénol est plus rapide que celle du 4-chlorophénol. R-A Doong et al. [46] ont étudié la dégradation photocatalytique des chlorophénols avec le TiO_2 en suspension, et ont trouvé que le 4-chlorophénol se dégrade mieux que le 2-chlorophénol et le 2,4-dichlorophénol en milieu acide et inversement en milieu alcalin.

CONCLUSION

La présente étude constitue une contribution au développement de nouveaux procédés pour le traitement des eaux usées par photocatalyse. Ce procédé présente l'avantage de minéraliser complètement les polluants organiques non biodégradables.

Les résultats obtenus ont montré que le traitement photocatalytique des composés organiques conduit à une bonne dégradation. C'est ainsi que des taux de dégradation de l'ordre de 99% et un rendement de minéralisation de 84% pour le 2-chlorophénol ont été atteints.

L'étude détaillée de la cinétique de dégradation photocatalytique de l'ortho-chlorophénol et du para-chlorophénol a été réalisée ; les essais ont montré que cette cinétique peut être décrite de façon assez satisfaisante par le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les deux composés. Nous avons déterminé les constantes du modèle, à savoir : la constante de vitesse de réaction et la constante d'adsorption. La connaissance de ces paramètres permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

D'autre part, la détermination des temps de demi-réaction apparent et observé, a permis de mettre en évidence l'inhibition de la vitesse de dégradation par les produits intermédiaires.

De l'étude paramétrique, il apparaît que la vitesse de la dégradation dépend fortement du pH 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 polluant et augmente avec le flux solaire.

Il serait intéressant de vérifier la validité du modèle utilisé avec des effluents réels sur un site industriel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jian Chen, Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wastewater, Biothechnion (1997).
- [2] A.T.O. S., Solar detoxification, Chapitre 2, Edition de l'UNESCO, (2002).
- [3] S. Bossmann, M. Maurette, M.T. Oliveros , Photochimie et environnement, Supplément à l'actualité chimique - la photochimie, (1994).
- [4] O. Iegrini , E. Oliveros et Braun, Photochemical process for water treatment, Chem. Rev., 93, (1993), 671-689.
- [5] G.R. Peyton, Oxidative treatment methods for removal of organic compounds from drinking water supplies, Lewis publishers, (1990), 313-362.
- [6] J. Cunningham et hodnett B. K., Kinetic studies of secondary alcohol photo-oxidation on ZnO and TiO₂ at 348 K studied by gaz-chromotography, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 77, (1981), 2777-2801.
- [7] P. Pichat, Photocatalytic reactions, Photoelectrochemisty, Photocatalysis and Photoreactors, Edited by Schiavello M., Reidel publishing Company, (1985), 425-455.
- [8] T. Nguyen et D. F. Ollis, Complete heterogeneously photocatalysed transformation of 1,1- and 1,2- dibromoethane to CO₂ and HBr , J. Phys. Chem. 88, (1984), 3386-3388.
- [9] RW. Matthews, Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous TiO₂ suspensions, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 80, (1984), 457-471.
- [10] E . Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Selafani et N. Serpone, Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants, Environ. Sci. Technol., 23, (1989), 1380-1385.
- [11] D.F. Ollis, C.H. Hsiao, I. Budiman, et C. I. Lee, Heterogeneous photoassisted catalysis, Conversions of perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic acids and chlorobenzenes, J. Catal., 88, (1984), 89-96.
- [12] A. Mills, R.H. Davis et D. Worsley, Water Purification by Semiconductor Photocatalysis, Chemical Society Reviews, 22, (1993), 417-524.

- [13] S. MALATO, Solar detoxification, Chapitre 4, Edition de l'UNESCO, (2002).
- [14] D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, and M. Higndorff, Photocatalytic detoxification of polluted aquifers : Novel catalysts and solar applications, in aquatic and surface photochemistry, G.R. Helz, R. Zepp and D. Crosby, (eds), CRC Press, 1993.
- [15] TiO₂-96 www.sfc/données/mine/tio2/textio2.htm.
- [16] D. Alik, Hydrodynamique et transfert de masse dans un réacteur à lit fixe à film tombant application à la minéralisation photocatalytique d'une substance non-biodégradable, Thèse de Magister IAP (2000).
- [17] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogenous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, Catalysis Today, 17, (1993), 7-20.
- [18] D. Bahnemann, J. Cunningham, P. pichat, N. Serpone , Photocatalytic treatment of water, aquatic and surface photochemistry, G.R. Zepp. Lewis Publishers, (1994), chap 21, 261-316.
- [19] D. Bahnemann, L. Bousselmi, A. Si-Salah, Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment: inter-calibration of radical sources and water quality parameters, Swiss federal institute for environmental science and technology EAWAG, Switzerland, (1997),149-156.
- [20] O. Kleinschmidt, D. Hesse, Kinetics of the Photocatalytic Total Oxidation of Different Alkanes and Alkenes on TiO₂ Powder, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 80, (2002).
- [21] ATO S. Solar detoxification, Chapitre 5, Edition de l'UNESCO, (2002).
- [22] A. Mills, J. Wang , Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by TiO₂ thin films , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 118, (1998), 53-63.
- [23] S.M. Ouled-Mame, O. Zahraa et M. Bouchy, Photocatalytique degradation of salicylic acid on fixed TiO₂- kinetic studies, International journal of photoenergy, vol. 2, (2000), 59-66.
- [24] C. Dorion, O. Zahraa, M. Bouchy, Réacteur photocatalytique à lit fixe pour le traitement des eaux usées, Récents progrès en génie des procédés, N. 38, Vol. 9, (1995), 105-110.

- [25] O.M. Alfanoa, D. Bahnemann, A.E. Cassano; R. Dillert, R. Goslich, Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today* 58, (2000), 199–230.
- [26] R. Golich, D. Bahnemann, Solar water treatment: principles and reactors; inter-calibration of radical sources and water quality parameters, Swiss federal institute for environmental science and technology EAWAG, Switzerland, (1997), 137-148.
- [27] Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hseih, Lih-jinn Chen, The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralisation for the aqueous solution of cresols and nitrophenols, *Journal of Hazardous Materials*, 59 (1998), 251-260.
- [28] Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hseih, Lih-jinn Chen, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Applied Catalysis B: environmental*, 21 (1999) 1-8.
- [29] István Ilisz, A. Dombi, Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1214 (2002), 1-10.
- [30] K. Young, L. Ren-meng, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, Pergamon (1996), 2569-2878.
- [31] G. Alhakimi, S. Gebril, L. Studnicki, Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003), 103–109
- [32] K. Wang, Y. Hseih, L. Chen, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Applied Catalysis B: environmental* 21, (1999), 1-8.
- [33] Yi-Chin, Jong-Nan Chen, Mng-Chun Lu, Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system, *Chemosphere*, 45, (2001), 29-35.
- [34] R.-A. Doong, R.A. Maithreepala and S.M. Chang, Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous

- titanium dioxide, *Water Science & Technology*, Vol. 42, No 7-8, (2000), 253–260.
- [35] Institute for Solar Energy Reseach GmbH/Emmerthal sokelantstrable, Standard Solar Detoxification Experiment: Equipment you need, Materials to use, How to perform (internal report).
- [36] R. Nogueira, W. L. Jardim, TiO₂- fixed-bed reactor for water decontamination using solar light, *Solar energy*, Vol. 56, (1996), 471-477.
- [37] M. Bekbolet, D. W. Bahnemann, Photocatalytic detoxification with thin-film-fixed-bed using a novel TiO₂-photocatalyst, *solar energy*, Vol. 56, (1996), 459-466.
- [38] H.C. Chan, A. Chak, K. Chan, Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater ; *Water Research*, 37, (2003), 1125–1135.
- [39] [L. Wenhua](#), T. Shaoping, C. Shao'an, Photocatalytic decomposition of P-chloroaniline in water over immobilized TiO₂, *chemstrymag*, (2001), Vol.3 No.2 P.6.
- [40] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique*, Tec & Doc.-Lavoisier, Paris, (1993).
- [41] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiler international edition, (1966).
- [42] W. Lyman, W. F. Reehl, D. M. Rosenblat, *Chemical property estimation methods*, Mc Graw-Hill Book, New-York, (1982).
- [43] C. Guillard, J. Didier, J-M. Herrmann, Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol, *Catalysis Today*, 54, (1999), 217-228.
- [44] A. Taylor , *Oxidation of phenolic compounds using novel photocatalysts* , Thèse De Doctorat, Université de Queensland, 2001.
- [45] D. Chen, A.K. Ray , Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, (1999), 143–157.

- [46] R-A. Doong, R-A. Maithreepala, S-M. Chang, Heterogeneous And homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous titanium dioxide, *Water Science & Technology*, Vol. 42, No 7-8, (2000), 253–260.

Annexe 1

ETALONNAGE DE LA POMPE

Dans le but d'étalonner la pompe, nous avons procédé à des prélèvements d'eau à la sortie de la plaque catalytique et chronométré le temps d'essai. Le calcul du débit volumétrique se fait en utilisant l'expression suivante :

$$Q = V / t$$

Avec :

$Q = \text{Débit volumique [L.h}^{-1}\text{]}$.

$V = \text{Volume prélevé [L]}$.

$T = \text{Temps de prélèvement [h]}$.

Les essais ont été répétés cinq fois pour raison d'exactitude. Nous présentons les variations du débit volumique en fonction des graduations figurant sur le bouton de réglage de la pompe à la figure 1.

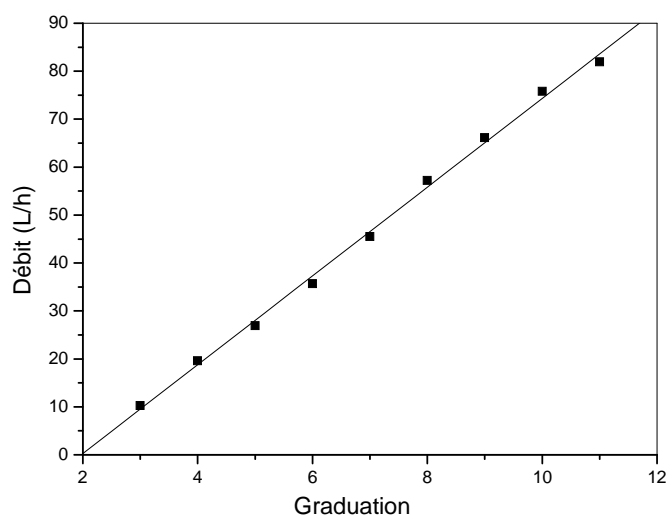


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de la pompe.

L'expression de la droite moyenne est donnée par :

$$Q = a + b \cdot \text{graduation}$$

$$\text{Avec : } a = -18.23 \pm 1.35 .$$

$$b = 9.258 \pm 0.13 .$$

$$R^2 = 0.997$$

Annexe 2 :

Méthodes physico-chimiques

I. Carbone organique total (COT) :

Cette méthode de dosage porte sur l'évaluation de la teneur en carbone organique dans l'échantillon d'eau. Elle est appliquée aux eaux usées industrielles, de consommation et de surface.

Les produits de la réaction sont analysés à l'aide de l'ANALYSEUR CA-10 COT permettant la mesure du carbone organique total par la méthode de combustion. Le gaz vecteur employé est l'oxygène ultra pur (99,995%), circulant à un débit de 0.5 L/min et sous une pression de 150 kPa. La chambre de combustion est équipée d'un catalyseur de platine maintenu à une température de 680°C lors des analyses. Le dioxyde de carbone est détecté par l'intermédiaire d'un analyseur de carbone à infrarouge : T.O.C ANALYZER CA 10 SKALAR

I.1. Définitions générales

Carbone Total (C.T) : Le C.T est tout le carbone contenu dans un échantillon, ceci inclut le carbone organique, inorganique et volatil. Il est représenté comme toute la masse du carbone par quantité d'échantillon.

Carbone Inorganique (C.I.) : Le C.I est le carbone inorganique contenu dans un échantillon et qui, après acidification, se transforme en anhydride carbonique. Le C.I, inclut tous les carbonates, bicarbonates et anhydride carbonique dissous.

Carbone Organique Total (C.O.T) : Le COT est le carbone organique qui est converti en anhydride carbonique après oxydation. Il est donné par :

$$\mathbf{C.O.T = C.T - C.I.}$$

I.2. Principe du fonctionnement

Pour déterminer la quantité de carbone, l'instrument utilise les méthodes suivantes:

L'échantillon est injecté dans le réacteur à haute température, au moyen de l'automat CA-30 ou manuellement à l'aide d'une seringue. A la température de 950°C (ou même de 680°C), tout le carbone organique et inorganique est oxydé pour donner l'anhydride carbonique gazeux (CO₂). Le débit d'air (ou d'azote), qui est employé comme source d'oxygène, transporte l'anhydride carbonique au détecteur infrarouge. L'absorbance du CO₂ est mesurée à 4,2 micromètres.

Une deuxième injection de l'échantillon est transformée dans le réacteur à basse température. Dans un milieu acide et à une basse température (la température ambiante ou à 160°C), tout le carbone inorganique s'oxyde pour donner l'anhydride carbonique gazeux.

Le débit d'air transporte l'anhydride carbonique au détecteur infrarouge dans lequel l'absorbance est mesurée encore une fois.

De cette façon la concentration de tout le carbone organique peut être calculée en soustrayant le résultat de la mesure à basse température (2) de celui à haute température (1):

$$C.O.T = C.T - C.I.$$

Le calcul automatique peut être obtenu à l'aide d'un logiciel informatique. Ceci améliore l'exactitude et la vitesse dans la présentation du résultat.

II. Chromatographie en phase liquide (HPLC) :

L'évolution des concentrations des produits organiques issus de l'oxydation du 2-chlorophénol est suivie par chromatographie en phase liquide à haute performance. L'identification du 2-chlorophénol a pu être réalisée par comparaison des temps de rétention des produits séparés à celui du 2-chlorophénol pur. Evidemment, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage externe afin d'évaluer les coefficients de réponse, indispensables à la quantification des produits du milieu réactionnel.

Cet étalonnage consiste à injecter une série de solutions pures présentant des concentrations connues du produit à analyser. Les surfaces des pics relatifs à chaque espèce étant proportionnelles aux quantités injectées, on déduit alors le coefficient de réponse relatif à chacun des produits selon la relation suivante :

$$A_i = K_i * C_i$$

Où,

i : indice symbolisant le composé étudié ;

A_i : surface du pic chromatographique ;

K_i : coefficient de réponse du composé (i) à la longueur d'onde considérée ;

C_i : concentration du composé (i).

Le coefficient de réponse est ainsi déterminé à partir de la courbe d'étalonnage tracée pour chaque produit pur. Pour l'analyse des 2 et 4-chlorophénol, les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau suivant :

Pompe	HP1100-Quart G1311A
Détecteur	UV-absorbance (Hewlett Packard G1314A)
Longueur d'onde	280 nm pour les chlorophénols
Intégrateur	Imprimante laser Jet(Hewlett Packard)
Colonne	C-18
Eluent	acetonitrile et acide phosphorique
Débit	0.1 ml/min
Température	35° C
Pression	200 bars
Temps de rétention	4.18 min pour le 2-CP et 5.56 pour le 4-CP

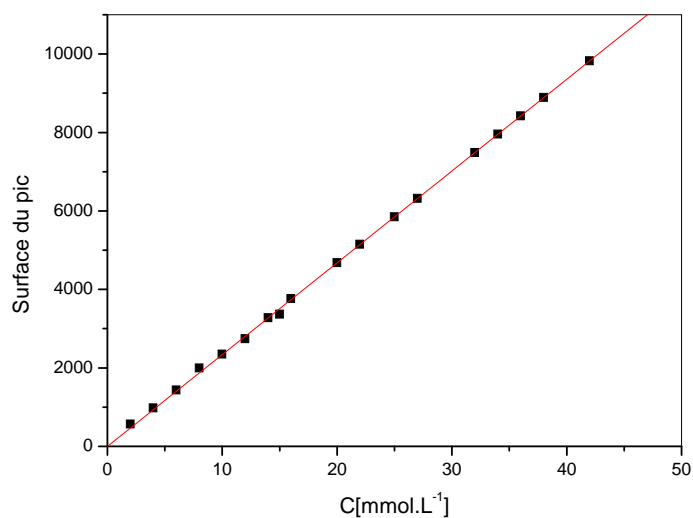


Figure 2 : Courbe d'étalonnage pour le 2-CP

L'expression de la droite moyenne est donnée par :

$$A = K * C$$

Avec : $K = 233,922 \pm 0,567.$

$$R^2 = 0.999$$