

N° d'ordre : 12/2010-M/G.P.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés Industriels

Par

Monsieur GHERBI RACHID



**Etude de la dépollution d'une eau contaminée
par les ions métalliques par photocatalyse**

Soutenu le 24/05 /2010, devant le Jury composé de :

Mr	D. ABDESSEMED	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mme	R. MAACHI	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de Thèse
Mr	A. AMRANE	Professeur	ENSC RENNES	Examineur
Mme	H. MOGHRANI	Maitre de conférence/A	U.S.T.H.B	Examineur
Mr	M. TRARI	Professeur	U.S.T.H.B	Invité
Mr	N. NASRALLAH	Maitre de conférence/B	U.S.T.H.B	Invité

Remerciements

Nous remercions avant tout **Dieu** de nous avoir donné la volonté et la santé pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie de la Réaction de la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) et le laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables de la Faculté de chimie de l'U.S.T.H.B

Quels que soient les remerciements que je puisse formuler, ils ne pourront réellement pas rendre compte de la reconnaissance, du respect et de la gratitude que je porte à ma directrice de thèse le Professeur Madame R. MAACHI que je la remercie infiniment pour m'avoir préconisé ce travail et également pour son soutien et pour le temps qu'elle a consacré pour diriger ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour vos conseils avisés, encouragements et votre disponibilité maintes fois renouvelées.

J'adresse mes sincères remerciements à mon Professeur Monsieur D. ABDESSEMED de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi Monsieur M. TRARI de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses conseils précieux, pour les moments chaleureux ensemble et pour le temps qu'il m'a consacré pour m'ouvrir des axes sur la recherche scientifique. Qu'il veuille agréer l'expression de mon profond respect et mes salutations les plus profondes et encore merci pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à M. N. NASRALLAH pour son inestimable soutien, sa patience, ses conseils avisés ainsi que le temps qu'il a mis pour lire ce mémoire, merci infiniment.

Je remercie vivement mes Professeurs A. AMRANE et H. MOGHRANI de m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce Mémoire et pour le temps qu'ils ont consacré pour lire ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et reconnaissance.

Enfin, J'exprime aussi mes plus sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de Génie de la Réaction et l'équipe du laboratoire du Stockage et Valorisation des Energies Renouvelables de L'USTHB.

Je remercie toute personne ayant contribué, de près ou de loin, dans ce travail, merci infiniment.

Dédicaces

A ma très chère mère et mon très cher père.

Qu'ils trouvent ma reconnaissance et mon respect pour leur soutien

Et leurs sacrifices pour m'instruire.

A mes très chers frères en particulier Bilal.

A ma très chère sœur.

Je dédie également ce travail à mes amis :

*Youcef, Djilali, Hilet, M'hamed, Farouk, Mouhamed, Abd
Ararzak, Saïd, Sid Ali, Mounir.*

A tous ceux qui me sont chers.

Rachid

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Modélisation Des Réacteurs Agités	
Partie bibliographique	
Synthèse bibliographique sur les réacteurs agités	5
I.1. Notions de distribution de temps de séjours (DTS)	8
I.1.1. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS	9
I.1.2. Ecoulements des fluides réels	10
I.2. Caractérisation du mélange	11
I.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur agité	12
I.3.a. Fonction de transfert	12
I.3.b. Cascade en série	12
I.3.c. Cascade en parallèle	13
I.3.d. Cascade avec recyclage	13
I.3.e. Cascade avec échange	13
I.4. Modèle des mélangeurs en cascade	13
I.5. Le modèle d'une cascade des réacteurs placés en parallèles	15
Partie expérimentale	
II. Modélisation et simulation des réacteurs agités	17
II.1. Introduction	17
II.2. Conception d'un réacteur agité fermé	17
II.2.1. Dispositif expérimentale	20
II.3. le Simulateur RTD	22
II.3.1. Introduction des données expérimentales	23
II.3.2. Choix du modèle	24
II.3.3. Estimation des paramètres	25
II.4. Résultats et discussion	26
II.4. a. Variation de débit	26

II.4. b. Variation du mobile et de la vitesse d'agitation	26
Conclusion	27

Chapitre II : Synthèse Et Caractérisation Du Matériau

Partie théorique

I. Les métaux dans les rejets industriels	34
I.1. Généralités sur les métaux	34
I.2. Usage des métaux	34
I.3. Toxicité des métaux lourds	35
I.3.a. Sur l'organisme humain	36
I.3.b. Sur les animaux marins	36
I.4. Techniques d'élimination des métaux lourds des eaux contaminées	36
I.5. Le Chrome (Cr)	38
I.5.1. Généralités	38
I.5.2. Identification et caractérisation	38
I.5.3. L'utilisation du Cr	39
I.5.4. Principales sources d'exposition	40
I.5.5. Comportement du chrome	40
a) Dans l'eau	40
b) Dans les sols	40
I.5.6. La toxicité du Cr	41
II. Théorie des semi-conducteurs	43
II.1. Théorie de la bande	43
II.2. Types de matériaux	43
II.3. Energie de Fermi	45
II.4. Mécanisme de la conduction	45
II.4.a. Semi-conducteur intrinsèque	45
II.4.b. Semi-conducteur extrinsèque	46
II.5. La jonction semi-conducteur/électrolyte	46

II.6. Structure énergétique d'un semi-conducteur, Potentiel de pliage des bandes	48
II.6.1. Un semi-conducteur plat	48
II.6.2. Forme d'une particule	49
II.7. Méthode optique de mesure du gap	51
II.8. Mobilité	52
Partie expérimentale	
III. Synthèse et caractérisation du photocatalyseur	53
III.1. les caractéristiques des matières premières	53
III.2. Mode opératoire de la synthèse du matériau CuAl_2O_4 par voie humide	53
III.3. Techniques de caractérisation du matériau	54
III.3.1. Diffraction X de CuAl_2O_4	54
III.3.2. Analyse Infra Rouge IR	59
III.3.3. Mesure du gap	60
III.4. Caractérisation photoélectrochimique	61
III.4.1. Appareillage utilisé	61
III.4.2. Caractéristiques Intensité-potentiel (I-V) de CuAl_2O_4	62
III.4.3. Mesures capacitives à fréquence fixe	64
III.4.4. Facteur de forme (FF)	65
III.5. Etude photoélectrochimique de TiO_2	66
III.6. Diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	67
Conclusion	69

Chapitre III : Etude de la Photoactivité dans un Photoréacteur

Partie théorique

I.1. Introduction	70
I.2. Procédés d'Oxydation Avancés (POA's)	70
I.2.a. Radiolyse	70
I.2.b. Sonolyse	71
I.3. La catalyse	71

I.4. Catalyse hétérogène	71
I.5. La photocatalyse	72
I.5.1. Principe de la photocatalyse	72
I.5.2. Modèle cinétique de la photocatalyse	75
I.5.3. Notion de photo-électrochimie	76
I.5.4. Processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs	77
I.6. Synthèse bibliographique sur l'utilisation d'hétérojonctions en photocatalyse	78
I.7. Photoproduction de l'hydrogène sous lumière visible	82
I.8. Modèles de la cinétique d'adsorption	85
I.8.1. Modèle de Freundlich	85
I.8.2. Modèle de Langmuir	86
I.9. Réacteurs photocatalytiques	87
I.9.1. Photoréacteurs à immersion	88
I.9.2. Photoréacteurs annulaires	88
I.9.3. Photoréacteurs multi-lampes	89
I.9.4. Photoréacteurs elliptiques	89
I.9.5. Photoréacteurs à film de catalyseur	90
I.9.6. Photoréacteurs à plaques	90
I.9.7. Réacteurs pilotes	91
I.10. Les sources lumineuses	92
I.10.1. Irradiation solaire	92
I.10.2. Irradiation artificielle	93
Partie expérimentale	
II. Etude photocatalytique	94
II.1. Recherche du catalyseur	94
II.1.1. Amélioration de la réduction	95
II.1.2. Rapport des catalyseurs dans l'hétérojonction	96
II.1.3 Courbe chronopotentiométrique	98

II.I.4. Optimisation de la concentration	99
II.I.5. Cinétique de la photoréduction du Cr(VI)	100
II.I.6. Photoproduction d'hydrogène	102
II.1.6.a. Mode opératoire	102
II.7. Application dans un photoréacteur	103
II.7.1. Effet du rapport (masse de l'hétérojonction/volume de la solution)	104
II.7.2. Effet du flux lumineux	105
II.7.3. Effet du type de mobile d'agitation	105
II.7.4. Effet de la vitesse du mobile d'agitation	107
II.7.5. Etude cinétique dans le réacteur agité	108
II.7.6. Etude cinétique de l'acide salicylique dans le réacteur agité	110
II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption	111
II.8.1. Cinétique d'adsorption sur l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ de rapport 1/3	111
II.8.2. Cinétique d'adsorption sur l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ de rapport 1/1	112
Conclusion	117
Conclusion générale	118
Références bibliographiques	
Annexe	

Liste des figures

Figure	Page
Figure.I.1. Distribution des tems de séjour	9
Figure. I.2. Géométrie d'un réacteur agité standard suggérée pas Holland et Chapman.	18
Figure. I.3. Dimensionnement d'un réacteur agité.	19
Figure I.4. Schéma représentatif des différentes géométries des mobiles d'agitation	19
Figure I.5. Schéma du dispositif expérimental	21
Figure I.6. Représentation graphique à partir d'une courbe de DTS dans un réacteur agité en mode ouvert.	22
Figure. I.7. Variation de la distribution du temps de séjours en fonction du débit dans n réacteur agité ouvert	27
Figure. I.8. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	28
Figure. I.9. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	28
Figure. I.10. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	29
Figure. I.11.Variation de la distribution du temps de séjours en fonction du type de mobile d'agitation dans un réacteur agité ouvert	29
Figure. I.12.Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	30
Figure. I.13. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	30
Figure. I.14. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	31
Figure. I.15. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	31
Figure. I.16.Variation de la distribution du temps de séjours en fonction de la vitesse d'agitation et du débit dans n réacteur agité ouvert	32
Figure. I.17. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	32
Figure. I.18. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	33
Figure. I.19. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert	33
Figure. II.1. Bandes énergétiques d'un semi-conducteur	43
Figure. II.2. les différents types de matériaux	44
Figure. II.3. Schéma d'un semi-conducteur dopé	46
Figure. II.4. schéma d'une jonction entre un semi-conducteur de type (p) et une solution contenant un couple redox	47
Figure. II.5. courbe intensité/potentiel (I-V) pour un semi-conducteur de type (p) mis en contact d'une solution contenant un coupe Oxred. (1) dans l'obscurité et (2) sous une irradiation lumineuse.	48
Figure.II.6. Les phénomènes d'interface semi-conducteur (type n)/ électrolyte	49
Figure. II.7. (a) Grande particule, (b) Petite particule	50
Figure. II.8. (a) Semi-conducteur à transition directe, (b) Semi-conducteur à transition indirecte	51
Figure. II.9. Diffraction-X de CuAl_2O_4	54
Figure. II.10. Structure spinale cubique	56
Figure II.11. Spectre de la lampe	58
Figure. II.12. Analyse infrarouge de CuAl_2O_4	59
Figure. II.13. Détermination du gap de CuAl_2O_4 , transition directe, $n=2$.	60
Figure II.14. Electrode de travail	61
Figure II.15. Dispositif de mesure la caractéristique intensité-potentiel.	62

Figure II.16. Courbe (I-V) de CuAl_2O_4 dans KOH 1M dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.	63
Figure II.17 : Courbe I-V de CuCrO_2 en absence de lumière	63
Figure II.18 Interface semi-conducteur/solution.	64
Figure II.19. C^{-2} en fonction du potentiel à fréquence fixe (20 kHz) dans H_2SO_4 0,05 M.	65
Figure II.20. Caractéristiques Photocourant-photovoltage pour le CuAl_2O_4 à PH=2 sous illumination	66
Figure II.21. Diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	68
Figure.III.1. Schéma de mécanisme de dégradation photocatalytique	73
Figure.III.2. Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur	74
Figure III.3. Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre deux semi-conducteurs	78
Figure III.4. Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la région RCS de la jonction à l'équilibre	83
Figure III.5. Transfert de charges après excitation de l'hétérojonction p-n par la lumière	84
Figure III.6. Transfert de charges lors de l'excitation de l'hétérojonction p-n par la lumière pour la production de l'hydrogène	84
Figure III.7 : photoréacteur à immersion	88
Figure III.8. Photoréacteur annulaire	89
Figure.III.9. photoréacteur multi-lampe	89
Figure. III.10. photoréacteur elliptique, vue en perspective	90
Figure III.11. Photoréacteur à film de catalyseur	90
Figure. III.12. Photoréacteur à plaques, vue de face	91
Figure. III.13. domaine de rayonnement	92
Figure.III.14. Dispositif expérimental utilisé pour la photoreduction du chrome	94
Figure III.15. Variation de l'adsorption et de la réduction du Bichromate en fonction de l'acide ajouté ; $C_0=10^{-4}\text{M}$, cas de 50%	96
Figure III.16. Variation de la réduction et d'adsorption en fonction du pourcentage en TiO_2 ; pH=2, Ajout d'acide Salicylique.	97
Figure III.17. L'écart entre la réduction et l'adsorption en fonction du pourcentage en TiO_2 ; pH=2, Ajout d'acide	98
Figure III.18. Courbe chronopotentiométrique effectuée sur une solution $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.	99
Figure III.19. Variation de l'adsorption et de la réduction du Bichromate en fonction de sa concentration initiale	99
Figure III.20. Cinétique de la réduction (75% TiO_2).	101
Figure III. 21. Ln C en fonction de temps ; (75% TiO_2)	101
Figure III.22. Dispositif expérimental pour la photoproduction de l'hydrogène.	102
Figure III.23. Production d'hydrogène :	103
Figure III.24. Variation de l'adsorption et de la réduction en fonction du rapport (masse Hétérojonction/volume de la solution) (50% TiO_2).	104
Figure III.25. Effet du flux lumineux sur la réduction (50% TiO_2).	105
Figure.III.26. Mobile à débit radial	106
Figure II.27. Effet du type de mobile d'agitation sur la réduction ; (50% TiO_2)	106
Figure III.28. Effet de la vitesse d'agitation sur la réduction (50% TiO_2)	107

Figure III.29. Cinétique de la réduction ; $C_0=10^{-4}M$, pH =2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).	109
Figure III.30. Ln C en fonction de temps ; $C_0=10^{-4}M$, pH =2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).	109
Figure III.31. Cinétique de la dégradation de l'acide Salicylique en présence du Cr(VI) ; $C_0=10^{-4}M$, pH =2.	110
Figure III.32. Ln C en fonction de temps ; $C_0=10^{-4}M$, pH =2, ajout d'acide salicylique.	111
Figure III.33. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 1 ^{ère} forme	113
Figure III.34. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 2 ^{ème} forme	113
Figure III.35. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Freundlich	114
Figure III.36. Reproduction des différentes isothermes ainsi que leurs comparaisons avec les données expérimentales	114
Figure III.37. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 1 ^{ère} forme	115
Figure III.38. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 2 ^{ème} forme	115
Figure III.39. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Freundlich	116
Figure III.40. Reproduction des différentes isothermes ainsi que leurs comparaisons avec les données expérimentales	116

Liste des tableaux :

Tableau I.1. Corrélations empiriques relatives au produit $N.t_m$ dans le cas d'un réacteur agité	7
Tableau. I.1. Caractéristiques géométriques du réacteur agité	20
Tableau. I.2. Caractéristique des mobiles d'agitation	20
Tableau. II.3. caractéristiques géométriques d'un réacteur agité	35
Tableau.II.1. Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie	39
Tableau.II.2. Identification/caractérisation	53
Tableau II.3. Produits chimiques utilisés	55
Tableau II.4. Paramètres physiques de $CuAl_2O_4$	58
Tableau II.5. Résultats de calcul du rendement quantique	66
Tableau II.6. Valeurs des paramètres physiques de $CuAl_2O_4$	66
Tableau II.7. Propriétés électrochimiques	67
Tableau.III.1. Résultats des systèmes préalablement testés	95
Tableau III.2. Valeurs des différents flux en lux ($\mu W/cm^2$).	105

Nomenclature

A : Absorbance.

B : Degré du pliage (\sim champ électrique).

BC : Bande de conduction.

$BC\text{-TiO}_2$: Bande de conduction de l'oxyde de Titane TiO_2 .

BI : Bande interdite.

BV : Bande de valence.

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

CE : Contre électrode.

C_t : Concentration de l'adsorbat à temps t (mg/l)

d : Taille du cristallite.

d_m : diamètre externe du mobile d'agitation (m)

D_r : Diamètre du réacteur cylindrique

D_t : diamètre du réacteur à boucle (m)

$E(t_s)$: distribution des temps de séjour

E_a : Energie d'activation intrinsèque.

ECS : Electrode de référence au calomel saturé.

E_f : Niveau de Fermi.

E_g : Energie de la bande interdite (eV)

ENH : Electrode normale à hydrogène.

E_{OC} : le courant du circuit ouvert

E_{OR} : Potentiel du couple redox.

(e^-, t^+) : Paire électron, trous.

e_{BC}^- : Electron dans la bande de conduction.

ET : Electrode de travail.

FF : Facteur de forme.

$G(p)$: fonction de transfert

H : la clairance du mobile d'agitation.

$h\nu$: Photon de lumière.

I : le courant

I_{Ph} : Photocourant.

I_{SC} : le courant du circuit fermé

I-V : Courbe Intensité-Potentiel.

k : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

K : constante de Von Karman.

k_1 et k_2 : constantes de vitesses

k_{app} : constante cinétique apparente

k_f : constante de Freundlich

$K_L=b$: constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

l : longueur de pénétration de la lumière ;

L_D : Longueur de diffusion.

L_t : longueur moyenne du réacteur à boucle

M : métal

M_{sc} : media semi-conductrice

N : Vitesse de rotation du mobile d'agitation (trs/s)

n_p : Nombre de pâles.

N_θ : Nombre de mélange

\mathcal{N} : Nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} molécules. mol^{-1}).

PEC : Photoélectrochimique.

pH_{pzc} : le pH de zéro charge.

Q : débit volumique.

q : la charge élémentaire.

q_0 : capacité d'adsorption maximale (mg/m).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/m)

R : Résistivité.

RCS : Région de charge spatiale.

Re : nombre de Reynolds

Rem : Nombre de Reynolds de mélange

R_t : Rayon moyen du réacteur (m)

SC : Semi-conducteur.

S_{sp} : Surface spécifique.

t_{BV}^+ : Trous dans la bande de valence.

T : Température absolue.

t_c : temps de circulation (s)

t_m : temps de mélange

u : Mobilité électrique.

U_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s)

U_{ph} : Photovoltage.

UV : Ultraviolet.

V : volume du réacteur

V_{fb} : Potentiel de la bande plate

V_{on} : le potentiel où se manifeste le photocourant

W : largeur de la région de la charge spatiale ;

$X(t)$: signal à l'entrée du réacteur

$Y(t)$: signal à la sortie du réacteur

α : Coefficient d'absorption optique

λ : Longueur d'onde.

μ : Viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : Masse volumique de la solution (kg/m³)

σ : Conductivité thermique.

ϕ : Flux d'énergie lumineuse

τ : Le temps de séjours

γ :paramètre de la structure spinelle

η :le rendement quantique

\emptyset : Potentiel de pliage des bandes

Résumé

Ce travail est relatif à la synthèse et la caractérisation d'un semi-conducteur ($CuAl_2O_4$) ainsi que son application dans la photoréduction du Cr(VI) en solution aqueuse.

Dans une première étape, nous avons présenté une modélisation des Résultats de la DTS dans un réacteur agité ;

Dans une deuxième étape nous avons procédé à la préparation du photo-catalyseur de type spinale ($CuAl_2O_4$) synthétisé par réaction chimique en solution. Ensuite, nous avons caractérisé ce matériau par différentes techniques : DRX, Courbes Intensité-Potentiel ($I-V$), Mott-Schottky.

Les différents paramètres ont permis de tracer le diagramme énergétique de ($CuAl_2O_4$) au contact d'un électrolyte ($NaOH$ 0,5 M) ce qui permet de prédire les réactions susceptibles de se produire.

La troisième étape porte sur l'étude de la photo réduction du Cr(VI) effectuée dans le réacteur par illumination de 100 mg du catalyseur ($CuCrO_2$) en suspension dans 100 ml d'une solution contenant 30 mg L⁻¹ de $K_2Cr_2O_7$. Le dosage du Cr(VI) par Spectrophotométrie Uv-visible à 348 nm, avec une vérification par le dosage potentiométrique avec du sel de Mohr, a montré que la réduction quasi complète des nitrates est atteint au bout de ~ 3h.

Enfin dans une dernière étape, nous avons étudié l'effet du flux lumineux, type d'agitateur, ainsi que la vitesse d'agitation sur l'activité photocatalytique.

Summary

This work relates to the synthesis and characterization of a new semiconductor ($CuAl_2O_4$) as well as its application for light driven $Cr_2O_7^{2-}$ reduction in aqueous solution.

First of all, we have presented a modeling of RTD's results within a stirred tank reactor;

Secondly, we have carried out the photo-catalyst preparation via a chemical reaction. Then, we have characterized this material by different techniques: DRX, Intensity-Potential ($I-V$) curves, and Mott-Schottky.

The different parameters allowed plotting the energy diagram of ($CuAl_2O_4$) in contact with an electrolyte (H_2SO_4 0.05 M) which permits the prediction of reactions which are susceptible to take place.

Thirdly, photoreduction of Cr(VI) has been examined in a photoreactor by illumination of 100 mg of catalyst in suspension into 100 ml of a solution containing 30 mg/L of $K_2Cr_2O_7$. The concentration was obtained by dosage by spectrophotometer at 348nm and checked by potentiometric titration using Mohr's salt. It was found that a complete reduction of Cr(VI) can be achieved within ~ 3 hours.

Finally, we have studied the effect of light flux, impeller type, and the stirring velocity on the photocatalytic activity.

Introduction

Introduction générale

Depuis l'aube de l'histoire, l'eau a toujours constituée la source primordiale de la vie pour toutes les créatures vivantes sur cette planète ; elle est mise en jeu dans les divers processus au sein de l'organisme vivant : cycle de respiration, cycle de nourriture, métabolisme, etc. Par son abondance sous différentes phases sur terre, l'eau couvrait environ 71% de la planète terrestre [1]. Cependant, cette richesse ne cesse de se réduire à cause de différents agents polluants qui menacent sa pureté et par conséquent son abondance.

Un des problèmes majeurs auquel l'humanité doit faire face ces dernières années est la détérioration de la qualité des ressources en eaux. La contamination de l'eau est fortement influencée par le milieu environnant, les conditions météorologiques, les activités humaines et animales. Ainsi, de nombreux composés organiques (pesticides, acides halo-acétiques, etc.) et minéraux (métaux, anions et cations divers) peuvent être retrouvés dans les eaux de pluie [2-4], souvent accompagnées de microorganismes [5-7]. Ainsi, de par l'utilisation de quantités importantes de produits phytosanitaires, il est possible de retrouver des quantités non négligeables de pesticides dans l'atmosphère [8-9] et dans les eaux de pluie, pouvant atteindre plus de 1µg/L dans les premiers instants d'épisodes pluvieux [10].

La pollution des eaux par les métaux lourds a constamment représenté un sujet préoccupant pour l'humanité, à savoir les effets néfastes que ces contaminants induisent. L'activité minière, métallurgique, agricole, et industrielle, ainsi que les fumées du trafic routier et les déchets d'incinération représentent une source majeure des métaux lourds. Malgré les instructions exigées et les techniques d'épuration utilisées, les filières de traitements pour la production d'eau potable sont de plus en plus confrontées à des contaminations par les métaux lourds. Les nouvelles techniques récemment développées, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA's), sont très efficaces pour dégrader les matières organiques-Non-dégradables par rapport aux méthodes ordinaires telles que, fluctuation, précipitation, et adsorption sur le charbon. Le traitement chimique par POA's conduit à la minéralisation totale des polluants en CO₂, ou bien les rendre sous une forme moins toxique ; des halogènes en ion halogène, des ions métalliques en métal réduit, etc [11].

Parmi les procédés de traitement récemment émergents, la photocatalyse apparaît comme étant la plus alternative prometteuse envers la lutte contre les différents types de polluants.

La photocatalyse hétérogène est une science pluri disciplinaire. Son efficacité résulte d'une oxydation par voie radicalaire initiée par l'attaque d'une entité radicalaire très réactive générée dans le milieu (le radical hydroxyle, OH^\bullet). Par l'utilisation de l'énergie solaire, ce procédé de traitement de l'eau est en accord avec le principe du développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. La capacité de dépollution couvrant le domaine allant de la concentration ppb à quelques dizaines de ppm est une propriété unique de la Photocatalyse. Aucun autre procédé n'est capable de le faire de façon durable [12].

Toutefois, le traitement de l'air par photocatalyse a connu un essor, en point de vue industriel, ces dernières années, son application pour le traitement des eaux contaminées reste un peu en retard. Ceci est lié aux difficultés majeures auxquelles une telle application pratique doit faire face comme, une faible efficacité, une concentration élevée des polluants, un faible contact à cause de la faible diffusion et la régénération du photocatalyseur génère davantage une difficulté en engineering.

Dans la plupart des études effectuées dans le domaine de traitement de l'eau par photocatalyse, le réacteur agité standard a été toujours considéré comme un bon récipient, du fait de la simplicité technique qu'il offre [13]: positionnement de la lampe et l'introduction de l'agitation mécanique. Cependant, l'usage de ce type de réacteur s'avère un bon choix qu'à l'échelle laboratoire où les études s'intéressent au traitement discontinue de petite quantité du fluide chargé par un seul polluant ; de plus, la photodégradation prend au minimum deux heures, qui apparait comme un inconvénient si on veut opérer en mode continue ; ceci s'ajoute au problème d'encombrement à l'échelle industrielle où on a affaire à de grosses quantités contenant divers polluants à forte concentration [14].

A partir de cette perspective, le présent travail consiste à développer un procédé photo électrochimique en utilisant l'hétérojonction formé par les deux oxydes semi-conducteurs, $\text{TiO}_2/\text{CuAl}_2\text{O}_4$, synthétisé par voie sol-gel et par voie nitrate respectivement, comme photo réducteur de quelques métaux. La détermination des propriétés physiques et électrochimiques des deux oxydes nous permet d'établir un diagramme énergétique permettant de prévoir les réactions susceptibles de se produire sous illumination. La cinétique de réduction de l'ion métallique (Cr^{VI}) a été suivi par une méthode d'analyse appropriée.

Ce travail subdivise en trois parties. Dans la première partie, il s'agit de la modélisation du comportement des réacteurs agités, la seconde partie s'intéresse à l'étude théorique et la caractérisation du média photocatalytique et la troisième partie est consacrée à l'étude photocatalytique des métaux lourds.

Le travail effectué dans ce mémoire a été réalisé selon la démarche suivante :

Nous avons exposé le problème de la pollution aquatique, notamment celle des métaux lourds, ses enjeux, les challenges auxquels on doit faire face, les méthodes de traitement et leurs perspectives et les nouvelles méthodes émergentes entre autre la photocatalyse comme étant une méthode qui s'inscrit dans le cadre de l'exploitation des énergies renouvelables. En outre, nous avons présenté un aperçu technique sur les réacteurs utilisés dans ce domaine d'étude ainsi que leurs critères requis. Afin de mener à bien ce travail, les différentes parties de ce mémoire seront présentées comme suit:

La première partie de ce travail s'intitule étude de la simulation et modélisation des réacteurs agités, elle comporte :

- une synthèse bibliographique sur les réacteurs dans l'engineering chimique et la photocatalyse.
- la modélisation et la simulation des réacteurs agités, cette partie expose les résultats de l'hydrodynamique de l'écoulement dans le réacteur agité à l'échelle laboratoire et comportant un système monophasique eau en termes de temps, de mélange, de vitesse d'agitation du liquide, etc., expérimentale via la technique conductimétrique. Ce chapitre est consacré à une analyse des différentes approches utilisées pour modéliser d'une façon simple le processus dynamique dans le réacteur agité.

La deuxième partie consiste en la synthèse et caractérisation du matériau, elle comporte :

- une étude bibliographique, elle décrit en premier lieu le problème de la pollution par les métaux lourds ; leurs sources ainsi que les effets qui y sont attribués. En plus, l'accent est mis sur l'élément qui fait l'objet d'étude à savoir le Chrome hexavalent.
- une étude théorique des semi-conducteurs, le chapitre expose les différents types, caractéristiques et paramètres qui sont liés aux semi-conducteurs.
- la méthode de synthèse et de caractérisation du média photocatalytique, ceci nous permet d'établir le diagramme énergétique du photocatalyseur et de prédire ces propriétés photoélectrochimiques et photoréductrices.

La troisième partie porte sur l'étude de la photoactivité dans un photoréacteur, elle comporte

- l'application de la photocatalyse dans un cadre environnemental. Des généralités sur

la photocatalyse, les horizons et les limites de cette technique prometteuse de traitement, de plus, les principaux travaux récemment effectués dans ce domaine d'études sont présentés.

- l'étude photocatalytique du Cr(VI) ainsi que l'interprétation des différents résultats auxquels nous avons abouti.

En conclusion, nous synthétisons les résultats marquants obtenus lors de ce travail et nous faisons ressortir les perspectives envisageables au terme de ce mémoire.

Chapitre I

Modélisation des réacteurs agités

I. Synthèse bibliographique sur les réacteurs agités

Les réacteurs agités ont fait l'objet de nombreuses études de caractérisation de mélange et de l'écoulement. Plusieurs travaux ont mis en évidence l'effet de l'agitation sur le mélange, le transfert de masse et de chaleur afin d'augmenter leur efficacité.

Les réacteurs agités sont généralement de forme cylindrique équipés d'un système anti-vortex ou de chicanes. La cuve présente un fond plat, bombé ou bien conique. La forme de ce fond favorise la vidange de la cuve qui s'opère la plupart du temps, par une vanne au niveau du fond. Le fond plat est à éviter, bien que son coût de construction soit intéressant, car il peut développer des zones mortes, où des résidus de produit et de solution de lavage peuvent être emprisonnés. Le volume utile du réacteur correspond à une hauteur de liquide (mesuré depuis le point le plus bas) qui est égal au diamètre de réacteur dans le cas d'une géométrie standard [13].

Les réacteurs agités sont généralement fermés par un couvercle muni de plusieurs ouvertures pour introduire des produits, des sondes de mesure et de l'arbre de l'agitateur. Le système d'agitation utilisé dans les réacteurs agités peut avoir un ou plusieurs mobiles. Les mobiles d'agitation les plus souvent utilisés sont de type hélice marine, turbines à pales inclinées ou à pales droites (turbine de Rushton). Souvent, le réacteur est agité avec des mobiles d'agitations placés au centre, ceci engendre un mouvement tournant avec l'apparition d'un pair de vortex derrière chaque pale, un au-dessus et l'autre au-dessous du disque. Le fluide à proximité du mouvement est fortement cisailé, ayant pour résultat la réduction locale de la concentration d'un traceur.

Le mouvement tourbillonnant du fluide cause une recirculation complexe de l'écoulement turbulent dans le réservoir, là où les chicanes stationnaires agissent sur l'écoulement, en améliorant l'agitation. En tournant la turbine, l'écoulement forme un jet vers le mur du réservoir. Après avoir coulé verticalement le long du mur, le fluide aura un écoulement de recirculation vers l'axe du réservoir [15].

Quand une association des turbines est utilisée dans un réservoir, la complexité d'écoulement augmente considérablement. Les investigations expérimentales ont contribué sensiblement à une meilleure compréhension de l'hydrodynamique complexe des cuves agitées. La recherche expérimentale sur l'écoulement produit par deux hélices de Rushton a été rapportée par plusieurs auteurs :

R. Zadghaffari et al. [15] ont présenté un travail concernant la nature du mélange dans une cuve agitée ayant des chicanes par deux turbines, type Rushton, à six pales plats en utilisant le code CFD, fluent, pour trois différentes vitesses du mobile: 225, 300 et 400 tr/mn, pour le

système de mélange monophasé. Le modèle de l'échelle LES subgrid était utilisé comme modèle de turbulence et la méthode de la maille mobile a été employée pour mesurer la vitesse de rotation.

Pour la validation des résultats de simulation, le champ de mélange a été expérimentalement analysé en employant l'image de particules vélocimétrie (PIV) et la technique de mesure dite Laser-induced fluorescence (PLIF). Basé sur les résultats de PIV, la capacité de pompage des systèmes a été calculée. Le temps de mélange a été déterminé à partir de la réponse à une injection impulsion d'un traceur (Rhodamine-590). Une réduction considérable dans le temps de mélange a été réalisée par l'augmentation de la vitesse du mobile d'agitation. L'accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et de simulation a été obtenu. Les comparaisons satisfaisantes indiquent l'utilité potentielle de cette approche de CFD comme outil informatique pour concevoir les réacteurs agités.

Rutherford et al. [16] ont utilisé l'anémométrie Laser Doppler (LDA), en mettant l'accent sur la structure du vortex derrière la pale de la turbine Rushton. Les diverses valeurs de la distance de la turbine à partir du fond de la cuve et l'espacement entre les pales ont été également étudiées.

Bonvillani et al. [17] ont déterminé expérimentalement les temps de mélange pour un réservoir équipé d'un agitateur propulsé par deux turbines de type Rushton. Dans ce travail, le temps de mélange a été expérimentalement déterminé en utilisant la technique de pH-réponse sans validation.

Chunmei et al. [18] ont employé la méthode de deux-dimensions PIV pour mesurer la vitesse, et ont également étudié les modèles d'écoulement et les effets de la hauteur de la turbine en dessus du fond.

Dans la recherche expérimentale sur l'écoulement produit par deux turbines de Rushton, une grande variété des turbines avec différentes formes et tailles, et avec un dégagement variable, sont employées dans la pratique pour différentes applications. Par conséquent, un outil informatique qui peut prévoir l'écoulement autour d'une turbine de n'importe quelle forme et de son interaction avec une autre turbine placée sur le même axe aura d'énormes applications en technologie de mélange. Pour ce type de double turbine, il y a relativement peu d'études numériques du mélange dans la littérature.

Vrabel et al. [19] ont employé l'approche du modèle de compartiment (CMA) pour développer un modèle d'écoulement aéré et désaéré des cuves agitées. Le modèle a été validé et les courbes de réponse à une impulsion sont tracées, en employant un traceur fluorescent ou de l'eau chaude.

Jaworski et al. [20] ont rapporté les résultats de simulation d'une double turbine de Rushton, le code CFD fluent a été utilisé. Le temps de mélange prévu était 2 à 3 fois plus grand que les données expérimentales.

Deshpande et al. [21] ont employé une approche informatique modifiée d'instantané pour prévoir l'interaction entre les écoulements produits par deux turbines de type Rushton.

Dans chaque cas, la complexité de CFD implique que les résultats finaux dépendent d'un nombre considérable d'options et d'hypothèses de modélisation. Dans la plupart des simulations par CFD, les chicanes, disques rotatifs, et agitateurs à pales sont traités en négligeant leurs épaisseurs. Cette hypothèse n'est réaliste tant que les études ont montrées que l'épaisseur des pales a une influence sur les propriétés de mélange

Bujalski et al. [22], Rutherford et al. [16], Yapici et al. [23]. Leurs études ont indiqué que le nombre de puissance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de disque, tandis que le temps de mélange augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de disque.

Afin de caractériser le mélange au sein d'une cuve agitée, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude des propriétés du mélange tout en mettant l'accent sur la relation entre le degré de mélange et le type d'agitateur utilisé ainsi que ces dimensions ; à partir de ces travaux, plusieurs corrélations ont été établies, les principales corrélations empiriques proposées par différents auteurs sont rassemblées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Corrélations empiriques relatives au produit $N.t_m$ dans le cas d'un réacteur agité.

Auteurs	Mobiles	n_p	D/d_1	$H(m)$	Corrélations
Roustan et al. [24]	Hélice marine	3	-	$\frac{H}{3}$	$N.t_m = 6 \left(\frac{D}{d_1}\right)^2$
Roustan et al. [24]	Turbine (Rushton)	6	-	$\frac{H}{3}$	$N.t_m = 4 \left(\frac{D}{d_1}\right)^2$
Khang et al. [25]	Hélice marine	3	0,1-0,45	$\frac{H}{3}$	$N.t_m K = 0.9 \left(\frac{D}{d_1}\right)^2 \ln\left(\frac{2}{A}\right)$
Khang et al. [25]	Turbine (Rushton)	6	0,23-0,45	$\frac{H}{3}$	$N.t_m K = 0.5 \left(\frac{D}{d_1}\right)^{2.3} \ln\left(\frac{2}{A}\right)$
Prochazka et al. [26]	Turbine (Rushton)	6	0,1-0,33	$\frac{H}{3}$	$N.t_m K = 0.393 \left(\frac{D}{d_1}\right)^{2.57} \ln\left(\frac{2}{A}\right)$

$$A = \frac{100 - (\text{degré de mélange souhaité en } \%) }{100}$$

n_p : Nombre de pales

d_1 : diamètre externe du mobile d'agitation (m)

D : diamètre de la cuve agitée (m)

K : constante de Von Karman

H : la Hauteur du mobile d'agitation (m)

I.1. Notions de distribution de temps de séjours (DTS)

Le concept de la distribution des temps de séjour (DTS) a été introduit par Danckwerts afin d'étudier et caractériser les réacteurs réels. La description du fonctionnement de ces réacteurs peut s'appuyer sur la notion du réacteur idéal, qui fait appel aux deux états limites de macro mélange correspondant aux modèles d'écoulement suivants [27]

- L'écoulement piston, où toutes les molécules ont le même temps de séjour.
- L'écoulement parfaitement agité, où les temps de séjour sont quelconques et où les compositions et la température sont uniformes en tout point du réacteur.

Prenons le cas d'un fluide incompressible en écoulement stationnaire, les hypothèses ci-dessous doivent être adoptées [27]:

- le système étudié est un réacteur ouvert, possède une entrée et une sortie à l'exclusion de toute fuite.
- le fluide qui le traverse a un écoulement permanent.
- l'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée sans mélange en retour ni diffusion. Cette hypothèse est généralement vérifiée dans les réacteurs et colonnes de laboratoire du fait de la faible dimension des tuyaux d'entrée et de sortie.
- l'expérience doit être reproductible, c'est-à-dire que le milieu ne se modifie pas aléatoirement au cours du temps et le régime d'écoulement est stationnaire.

Si on injecte à l'entrée du réacteur, au temps $t = 0$ et instantanément, une quantité de traceur n_0 , et que l'on suit son devenir à l'aide d'un détecteur linéaire en sortie, on observe une variation de la concentration en traceur au cours du temps $C(t)$. La fraction de débit qui sort entre t_s et t_s+dt_s contient des molécules de traceur qui ont séjourné un temps t_s dans le milieu. La courbe $C(t_s)$ est donc une représentation de la distribution des temps de séjour (DTS). En normalisant la courbe $C(t_s)$ par la surface qu'elle délimite, on obtient ainsi la distribution des temps de séjour $E(t_s)$ au sens de la théorie des distributions (Figure I.1). La distribution des temps de séjour $E(t_s)$ représente la densité de probabilité de trouver dans le débit de circulation une population d'éléments ayant accompli un séjour dans le réacteur pendant le temps t_s . Dans un

réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps différents qui dépendent entre autres de la géométrie du système, des conditions opératoires, des caractéristiques physico-chimiques du fluide et qui peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen. La méthode des traceurs consiste à marquer des molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur déplacement au sein du réacteur. Pour cela on utilise une substance radioactive, colorée ou chimique ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide mais décelable par une propriété physique caractéristique telle que la conductivité électrique, thermique, etc. On applique un certain signal à l'entre du réacteur, tel qu'une injection sous forme d'impulsion ou échelon, de façon à ne pas perturber l'écoulement, et on mesure à la sortie l'évolution temporelle de la concentration de ce traceur, en déduit ainsi les renseignements sur le comportement interne du fluide.

On a alors la relation :

$$E(t_s) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \text{ et } \int_0^{\infty} E(t_s)dt = 1 \quad (\text{I.1})$$

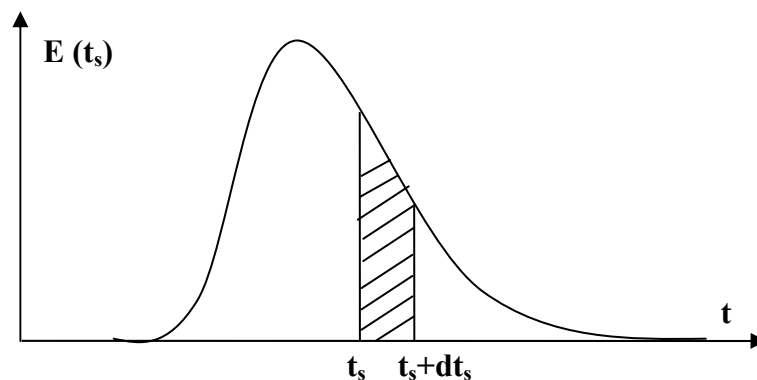


Figure.I.1. Distribution des temps de séjour

I.1.1. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS

Considérons une injection impulsion dans un réacteur fermé est parcouru en régime permanent par le fluide incompressible .Soit $C(t)$ est la concentration à l' instant t

Soit $S = \int_0^{\infty} C(t)dt$, la surface sur la courbe. La DTS est obtenue par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{S} \quad (\text{I.2})$$

On peut seulement en déduire le temps de séjour moyen par :

$$\bar{t}_s = \left(\frac{1}{S} \right) \int_0^{\infty} tC(t) dt \quad (I.3)$$

- On connaît en outre le volume géométrique V_R du réacteur et le débit Q_0 par des mesures directes on peut ainsi calculer $\tau = \frac{V_R}{Q_0}$ et le comparer à \bar{t}_s .

I.1.2. Ecoulements des fluides réels

Les écoulements réels ont un comportement situant entre les deux écoulements idéaux. L'interprétation de la courbe de distribution des temps de séjours met en évidence des éventuels défauts caractéristiques de l'écoulement, ces derniers sont liés aux phénomènes intimement attachés au comportement rhéologique du fluide via le réacteur [28]. Parmi ces phénomènes, on distingue :

- **La zone morte** : Seulement une partie du réacteur (mV) est active, alors que l'autre fraction $(1-m)V$ est inaccessible au fluide. Ceci se manifeste par une diminution des temps de séjours des molécules dans le réacteur. De plus, l'identification de telle zone peut se faire par une comparaison entre le temps de séjour moyen et le temps de passage. Si le rapport est en dessous de 0,95, ceci indique la présence de la zone morte. La fonction du transfert pour un réacteur parfaitement agité (RPA) avec une zone morte est la suivante :

$$G(p) = \frac{1}{1+m\tau p} \quad (I.4)$$

τ : Temps de séjour (s) ;

m : fraction du volume accessible au fluide (-).

- **La zone stagnante** : appelée zone d'échanges lents : le fluide emprisonné dans cette zone n'échange pas bien avec les différentes parties du réacteur du fait qu'il est peu accessible au courant principal. Ce phénomène se manifeste par une trainé de la courbe de distribution, le traceur va mettre plus de temps pour sortir. Le temps de passage dans la partie principale de volume V_1 est :

$$\tau_1 \frac{V_1}{(1+\alpha)Q} = \frac{\beta V}{(1+\alpha)Q} = \frac{\beta}{(1+\alpha)} \tau \quad (I.5)$$

Et celui dans la zone d'échange de volume V_2

$$\tau_2 \frac{V_2}{\alpha Q} = \frac{(1-\beta)V}{\alpha Q} = \frac{(1-\beta)}{\alpha} \tau \quad (\text{I.6})$$

La fonction de transfert global s'exprime par :

$$G(p) = \frac{G_1(p)G_2(p)}{1+\alpha-\alpha G_1(p)G_2(p)} \quad (\text{I.7})$$

α : Fraction du débit échangé entre le volume du RPA et la zone stagnante ;

β : Fraction du volume du RPA sans zone stagnante.

- **Le court-circuit** : se traduit par un chemin préférentiel dans le réacteur. Une fraction **(1-n)** **Q** du fluide entrant va sortir sans contact avec le volume du fluide contenu dans le réacteur, ceci est illustré par une apparition d'un grand pic sous forme impulsionnelle juste après l'injection du traceur. Considérons un enchainement en parallèle, la fonction de transfert pour ce cas est donné par :

$$G(p) = nG_1(p) + (n - 1)G_2(p) \quad (\text{I.8})$$

$G_1(p)$: Fonction de transfert d'un RPA de volume V ;

$G_1(p)=1$: Fonction de transfert du court circuit ;

n : fraction du débit mis en contact avec le volume du RPA.

- **Le recyclage**: une fraction du débit sortant retourne dans le réacteur. Le recyclage se manifeste sur la courbe de la DTS par des sinusoïdes qui s'amortissent de façons régulières en fonction de temps. Dans ce cas, un RPA se comporte comme s'il était constitué de deux RPA en série avec une fraction du fluide sortant du deuxième qui est recyclée dans le premier RPA. La fonction de transfert de l'ensemble a come expression :

$$G(p) = \frac{G(p)}{1+R-RG(p)} \quad (\text{I.9})$$

$G(p)$: Fonctions de transfert du RPA ;

R : Taux de recyclage.

I.2. Caractérisation du mélange

L'écoulement dans un réacteur est caractérisé par le nombre de Reynolds de mélange « Rem », ce nombre a été introduit par Tanaka et al. 1989 [29] et est calculés en fonction des conditions d'agitation, comme suit :

$$\text{Rem} = \frac{Nd_m^2 \rho}{\mu} \quad (\text{I.10})$$

U_c : Vitesse moyenne de circulation (m/s)
 ρ : Masse volumique de la solution (kg/m³)
 μ : Viscosité dynamique (Pa.s)
Rem : Nombre de Reynolds de mélange (-)
 d_m : diamètre externe du mobile d'agitation (m)
 N : Vitesse de rotation du mobile d'agitation (trs/s)

I.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur agité

Le principe de modélisation des écoulements réels est basé sur l'association des types d'écoulements, correspondant à des réacteurs idéaux possédant des comportements particuliers, selon un schéma de fonctionnement qui met en œuvre des différents modes d'enchaînements.

I.3.a. Fonction de transfert

Considérons le réacteur comme une boîte noire avec une entrée et une sortie. Si on considère que $x(t)$ est le signal à l'entrée et $y(t)$ est le signal à la sortie, il est donc possible de définir une fonction de transfert $G(p)$ du réacteur en faisant le rapport entre la transformée de Laplace du signal à la sortie $Y(p)$ et celle du signal à l'entrée $X(p)$ [28], soit :

$$G(p) = \frac{Y(p)}{X(p)} \quad (\text{I.11})$$

Le réacteur réel est système complexe dans lequel, des différents éléments correspondent aux différents types d'écoulements. Chaque élément est caractérisé par sa propre fonction de transfert, selon le type d'écoulement et le mode d'enchaînement. La fonction de transfert globale prend en compte le type d'écoulement et le mode d'enchaînement.

I.3.b. Cascade en série :

Dans ce cas, les différents éléments placés en série ont chacun une fonction de transfert bien déterminée, la fonction globale $G(p)$ est le produit de chacune des fonctions de transfert [28].

$$G(p) = G_1(p) G_2(p) G_3(p) \dots G_j(p) \quad (\text{I.12})$$

Cette relation indique que l'emplacement des éléments n'a pas d'importance du fait que la fonction de transfert globale est un produit.

I.3.c. Cascade en parallèle :

Pour un système parcouru par un fluide, il faut connaître le débit qui passe par chacune des branches, αQ et $(1-\alpha)Q$. La fonction de transfert globale est la somme des fonctions de transfert chacune affectées à la fraction du débit :

$$G(p) = \alpha G_1(p) + (1-\alpha) G_2(p) \quad (\text{I.13})$$

α : Fraction du débit qui passe dans la première branche.

I.3.d. Cascade avec recyclage :

Dans ce cas, un débit RQ est renvoyé vers le premier réacteur, ce qui augmente le débit de la branche principale [28]. La fonction de transfert globale est donné par :

$$G(p) = \frac{G_1(p)}{1+R-RG_1(p)G_2(p)} \quad (\text{I.10})$$

R : Fraction du débit recyclé.

I.3.e. Cascade avec échange :

C'est un écoulement d'échange de matière entre deux zones, un débit αQ est échangé entre ces deux zones. Si le débit d'échange est nul, ceci indique la présence d'une zone morte [28].

La fonction de transfert globale est donnée par l'expression :

$$G(p) = \frac{G_1(p)}{1+\beta-\beta G_1(p)G_2(p)} \quad (\text{I.15})$$

β : Fraction du débit échangé entre les deux zones.

I.4. Modèle des mélangeurs en cascade.

L'utilisation d'une association en cascade ou d'une cascade de réacteur permet de réaliser la transition entre les performances d'un réacteur parfaitement agité et celle d'un réacteur piston [27]. L'écoulement d'un fluide dans un réacteur réel peut être assimilé à une cascade de J réacteurs agités en série de même volume [28]. Le débit Q_0 qui circule via la cascade est identique pour tous les réacteurs et le volume total de la cascade V_R étant la somme des volumes des réacteurs. La cascade peut être en série ou bien en parallèle.

L'utilisation d'une association en cascade ou d'une cascade de réacteur permet de réaliser la transition entre les performances d'un réacteur parfaitement agité et celle d'un réacteur piston. L'écoulement d'un fluide dans un réacteur réel peut être assimilé à une cascade de N réacteurs agités en série de même volume. Le débit Q_0 est commun à tous les réacteurs et le volume total de la cascade V_R étant la somme des volumes des réacteurs en série :

$$V_R = \sum_{k=1}^k V_{Rk} \quad (\text{I.16})$$

Le bilan du réacteur en régime transitoire dans un mélangeur de rond k de la cascade s'écrit :

$$Q_0 c_{k-1} = Q_0 c_k + \frac{V_R}{J} \frac{dc_k}{dt} \quad (\text{I.17})$$

$$\text{Avec : } V_k = \frac{V_R}{J}$$

Après développement de l'équation I.17 et en faisant intervenir la transformée de Laplace, on obtient la fonction de transfert suivant :

$$G_k(p) = \left[1 + \frac{\tau p}{J} \right]^{-1} \quad (\text{I.18})$$

τ Étant le temps de passage dans la cascade de réacteurs. Pour établir l'expression de $E(t)$,

Cherchons la réponse à une injection impulsion. Pour un réacteur parfaitement agité, et à partir de son bilan de matière, on obtient l'expression de $E(t)$ suivante:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.19})$$

Pour une cascade, $E(t)$ s'écrit:

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{(t)^{J-1} \exp\left(-\frac{Jt}{\tau}\right)}{(J-1)!} \quad (\text{I.20})$$

Lorsque J tend vers l'infini, on se rapproche de l'écoulement piston et les courbes de DTS sont de type gaussien symétrique.

- Détermination du nombre J de réacteurs agités en cascade :

Il est possible de généraliser l'équation I.20 au cas d'un paramètre J non entier. On remplace $(J-1)!$ Par la fonction : $\int_0^{\infty} \exp(-x)x^{(J-1)}dx$. La moyenne et la variance sont rigoureusement :

$$\bar{t} = \tau \quad \text{et} \quad \sigma^2 = \frac{\bar{t}^2}{J}$$

Le temps maximum a lieu à l'abscisse :

$$t_{\max} = \tau \left[1 - \frac{1}{J} \right]$$

Les points d'inflexion sont symétrique par rapport au maximum dont ils sont distants de $\mp \tau \sqrt{\frac{(J-1)}{J}}$.

Lorsque J est grand, la factorielle s'exprime par la formule de Stirling et on obtient :

$$E(t) = \left[\frac{J}{\tau} \right]^J \frac{t^{J-1} \exp \left[-\frac{J.t}{\tau + (J-1)} \right]}{(J-1)^{J-1} \sqrt{2\pi(J-1)}} \quad (\text{I.21})$$

Le maximum pour cette fonction est pour :

$$t = \tau - \left(\frac{\tau}{J} \right) \quad (\text{I.22})$$

Nous avons donc :

$$E_{\max} = \frac{J}{\tau \sqrt{2\pi(J-1)}} \quad (\text{I.23})$$

I.5. Le modèle d'une cascade des réacteurs placés en parallèles

Le développement de la fonction de transfert de ce modèle peut être réalisé en obtenant les fonctions de transfert des deux branches séparément puis on applique la relation (I.3). Après le développement de l'équation (I.17) en faisant intervenir la transformé de Laplace, nous obtenons :

$$G_i(p) = \frac{C_k}{C_{k-1}} = \left[1 + \frac{\tau p}{J}\right]^{-1} \quad (\text{I.24})$$

$$G(p) = \left[1 + \frac{\tau p}{J}\right]^{-1} \quad (\text{I.25})$$

τ Étant le temps de passage dans la cascade de réacteurs.

Pour établir l'expression de $E(t)$, cherchons la réponse à une injection impulsion pour un réacteur parfaitement agité, et à partir de son bilan de matière, on obtient l'expression de $E(t)$ suivante:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I.26})$$

Pour un nombre J de réacteurs placés en série, l'expression devient l'équation (I.20):

Pour obtenir la fonction de transfert globale des deux branches de la cascade, et avant d'appliquer la relation (I.13), il est à noter que les deux branches sont constituées chacune de J_1 et J_2 nombre de réacteurs de volumes identiques. La fonction de transfert globale sera comme suit :

$$G(p) = \alpha \left[1 + \frac{\tau_1 p}{J_1}\right]^{-1} + (1-\alpha) \left[1 + \frac{\tau_2 p}{J_2}\right]^{-1} \quad (\text{I.27})$$

L'expression finale la fonction de distribution des temps de séjours est donne ci-dessous :

$$E(t) = \alpha \left(\frac{J_1}{\tau_1}\right)^{J_1} \frac{(t)^{J_1-1} \exp\left(-\frac{J_1 t}{\tau_1}\right)}{(J_1-1)!} + (1-\alpha) \left(\frac{J_2}{\tau_2}\right)^{J_2} \frac{(t)^{J_2-1} \exp\left(-\frac{J_2 t}{\tau_2}\right)}{(J_2-1)!} \quad (\text{I.28})$$

Les expressions le la moyenne, de la variance ainsi que le temps maximal sont les suivantes :

$$t = \tau_1 + \tau_2 = \tau \quad (\text{I.29})$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} \quad (\text{I.30})$$

$$t_{\max} = \tau_1 \left(1 + \frac{1}{J_1}\right) + \tau_2 \left(1 + \frac{1}{J_2}\right) \quad (\text{I.31})$$

II. Modélisation et simulation des réacteurs agités

II.1. Introduction

Les mesures expérimentales décrites précédemment permettent une estimation du temps de mélange en fonction des vitesses d'agitation et des débits entrée-sortie. La caractérisation de l'écoulement et du mélange dans les réacteurs agités en mode ouvert est possible à partir de l'analyse des courbes de distribution des temps de séjour, en utilisant la méthode conductimétrique. La caractérisation de l'écoulement au sein d'un réacteur à l'aide d'un modèle représentatif à un double avantage, d'une part, il permet la connaissance d'autres paramètres non accessibles expérimentalement, tels que le volume mort et le court circuit ainsi que la prédiction de la conversion au sein du réacteur. D'autre part, le modèle peut servir de base à l'extrapolation du réacteur.

Ce chapitre s'intéresse à la conception d'un réacteur agité fermé afin de l'utiliser comme un photoréacteur où se déroule la réaction photocatalytique. De plus, nous allons présenter les différents résultats obtenus dans le but de la modélisation de l'écoulement au sein de notre réacteur ainsi conçu. Notre travail s'occupe de l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus par N. Nasrallah [30] pour le cas d'un réacteur agité fonctionnant en mode ouvert. Les résultats sont obtenus en utilisant la méthode conductimétrique, cette dernière consiste à suivre l'évolution de la concentration d'un traceur en mesurant la conductivité de la solution.

Notre but est de chercher un modèle qui peut servir de base pour l'exploitation de notre réacteur. La simulation des résultats est réalisée par le logiciel RTD. La tâche principale du programme RTD est d'évaluer les paramètres du modèle d'écoulement par la comparaison des courbes de la DTS expérimentales avec celles obtenues par le modèle mathématique.

II.2. Conception d'un réacteur agité fermé

Le réacteur agité est conçu en plexiglas suivant sur les normes définies par Holland et Chapman, [13]. Il s'agit d'une cuve cylindrique à double paroi à fond plat de diamètre D_r et d'une hauteur égale à son diamètre. Le réacteur est muni de quatre chicanes disposées à 90° les uns des autres.

Les mobiles d'agitation utilisés sont la turbine et l'hélice marine et sont placés sur l'axe du réacteur, leur plan médian est situé à $H_m = H/3$ du fond du réacteur. Le réacteur agité est équipée

de trois ouvertures, l'une permettant l'alimentation du fluide, la deuxième permettant le soutirage du fluide et la troisième l'injection du traceur. Par ailleurs, la partie supérieure du réacteur se termine par un couvercle muni de deux orifices, le premier étant réservé pour la sonde conductimétrique et la deuxième permet l'introduction de l'axe moteur du mobile d'agitation. La géométrie, le dimensionnement d'un réacteur agité et du schéma des différents types du mobile d'agitation sont donnés par les Figures I.2-4. Les caractéristiques du réacteur et des mobiles d'agitation utilisés sont rassemblées dans les tableaux I.2 et I.3

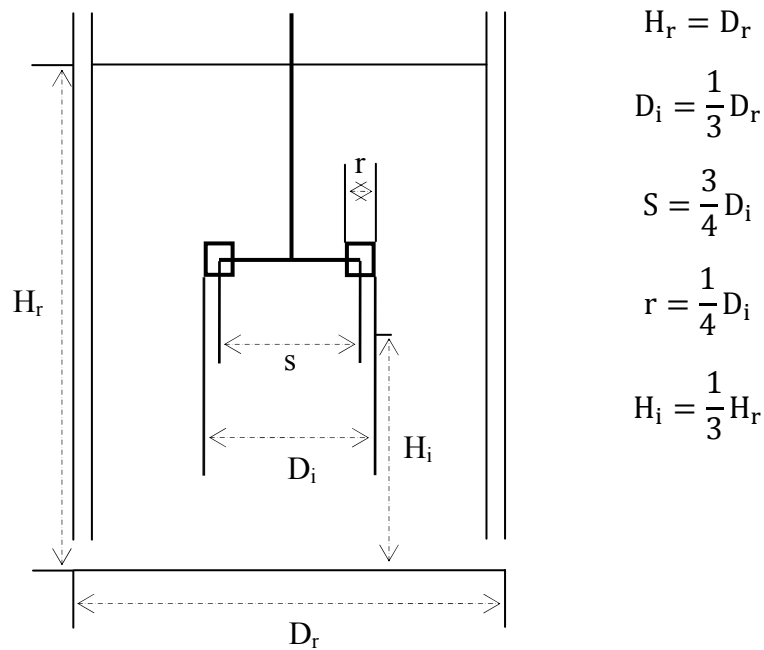


Figure I.2. Géométrie d'un réacteur agité standard suggérée pas Holland et Chapman [13].

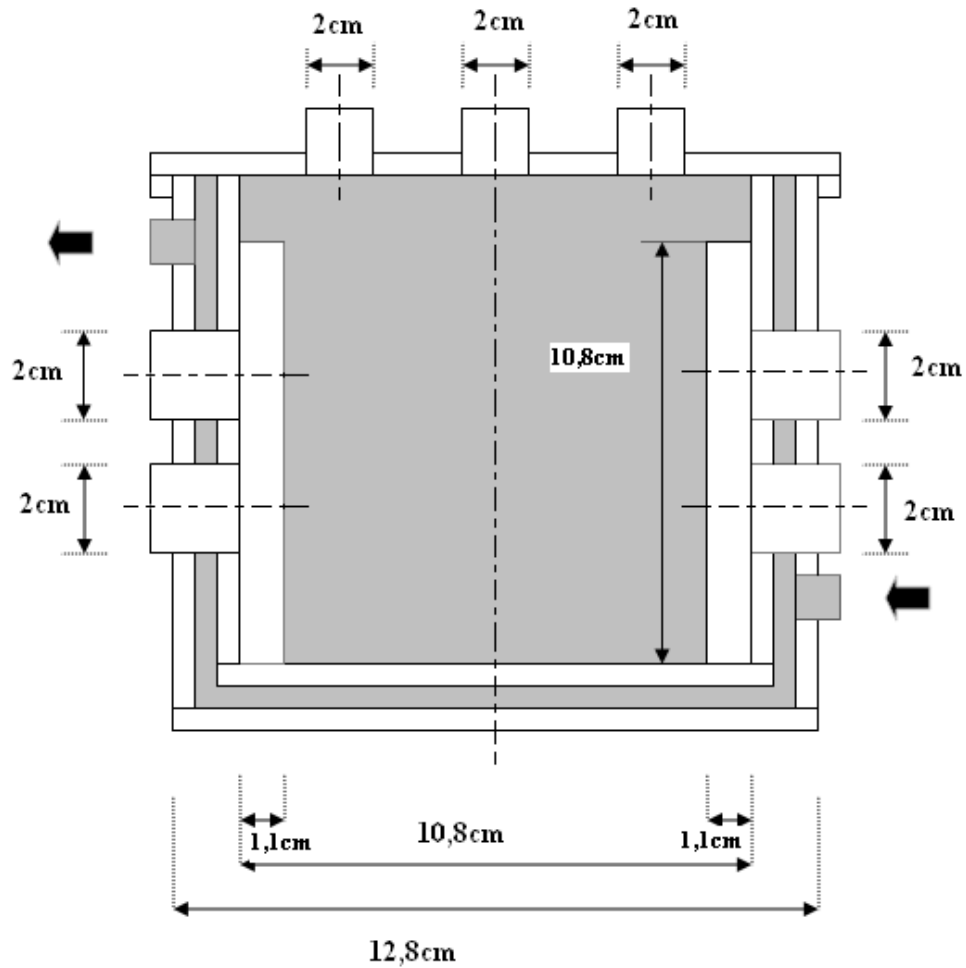


Figure I.3. Dimensionnement d'un réacteur agité [13].

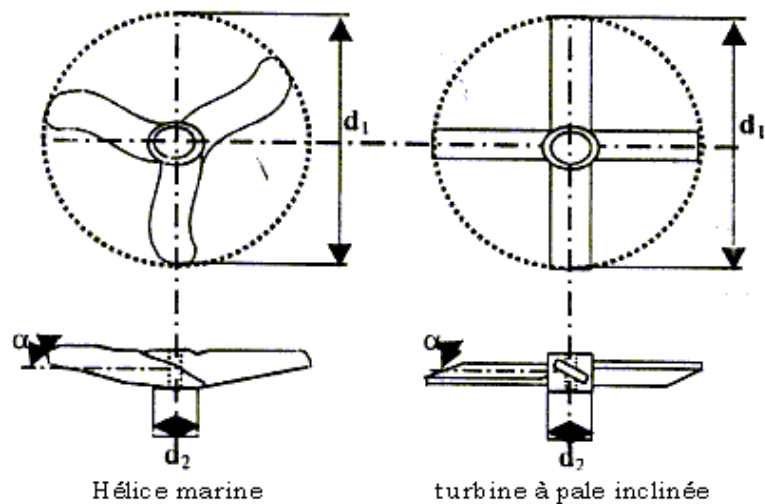


Figure I.4. Schéma représentatif des différentes géométries des mobiles d'agitation

Tableau I.2. Caractéristiques géométriques du réacteur agité [13].

Volume du réacteur (L)	Hauteur du liquide au repos H (mm)	Diamètre du réacteur D (mm)	Position du mobile d'agitation H_m
1	108	108	36

Tableau I.3. Caractéristique géométriques des mobiles d'agitation

Mobiles	Géométries	d_1 (mm)	d_2 (mm)	φ (degré)
I	Hélice marine	40	12	30
II	Hélice marine	50	12	45
III	Turbine à pales inclinées	50	15	45

d_1 : diamètre externe du mobile d'agitation

d_2 : diamètre interne du mobile d'agitation

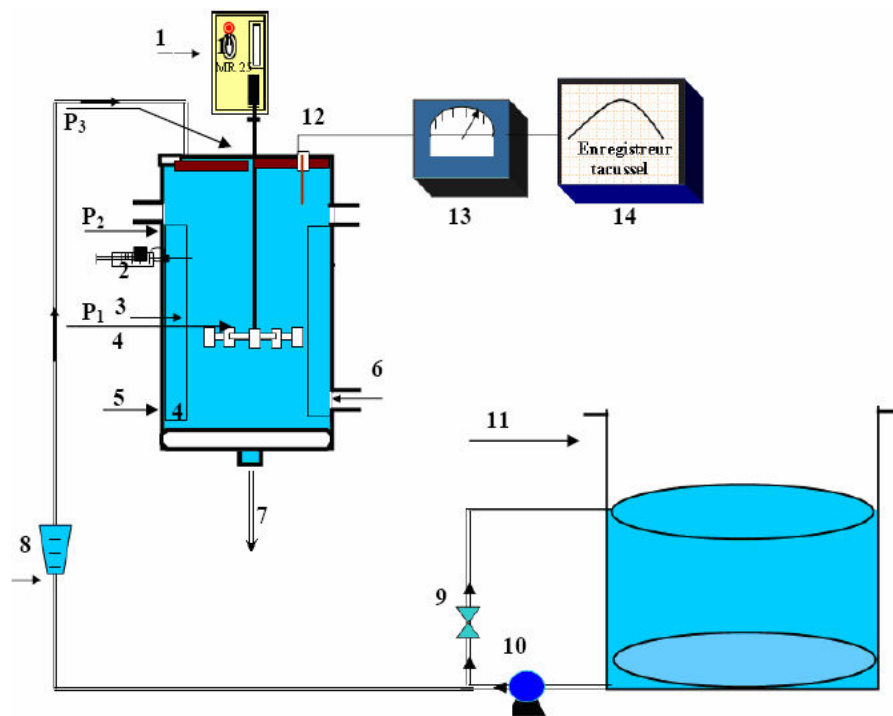
φ : Angle d'inclinaison des pales

II.2.1 Dispositif expérimentale

Nous avons utilisé dans ce travail un réacteur agité de volume de 2litres. Le mélange et la recirculation du fluide à l'intérieur de la boucle torique sont assurés par des agitateurs de type hélice marine ou de type turbine à quatre pales inclinées. La rotation du mobile d'agitation est assurée par un moteur à vitesse variable. Cette technique consiste à mesurer la conductivité électrique du fluide après y avoir introduit une petite quantité d'électrolyte de NaOH. La conductivité électrique étant directement proportionnelle à la concentration. La méthode conductimétrique est choisie pour son simple utilisation car elle nécessite des capteurs simples et des produits accessibles commercialement. Le dispositif expérimental utilisé pour obtenir les résultats expérimentaux de la DTS est représenté par la Figure I.5. La Figure I.6 présente un exemple des courbes expérimentales enregistrées sur lesquelles ont été reportés graphiquement le temps de mélange (t_m).

Le temps de mélange (t_m) dans un réacteur est défini comme étant le temps nécessaire à l'obtention d'un mélange de degré d'homogénéisation donné dans des conditions d'agitation

bien déterminées. C'est donc l'intervalle de temps entre l'injection du traceur et le moment où la composition de la masse fluide correspond au degré de mélange choisi. En général, on considère pour la mesure du temps de mélange dans un réacteur un degré d'homogénéisation de 99%, telles que les variations de la concentration ne constituent plus que 1% de la valeur moyenne de la concentration. Khang et Levenspiel,[25] ont défini un critère utilisant la vitesse de décroissance des fluctuations de la concentration à l'intérieur du réacteur. Il suffit de se fixer le pourcentage de déviation par rapport à l'uniformité pour en déduire un temps de mélange.



- | | |
|--|--|
| 1. Mobile d'agitation | 9. Vanne |
| 2. Seringue pour l'injection | 10. Pompe centrifuge. |
| 3. Chicanes. | 11. Bac d'alimentation. |
| 4. Mobile d'agitation. | 12. Sonde conductimétrique de type Tacusel |
| 5. Réacteur | 13. Conductimètre. |
| 6. Ouverture | 14. Enregistreur de type Tacusel |
| 7. Ouverture pour le soutirage de fluide | |
| 8. Débitmètre à flotteur | |

Figure I.5. Schéma du dispositif expérimental

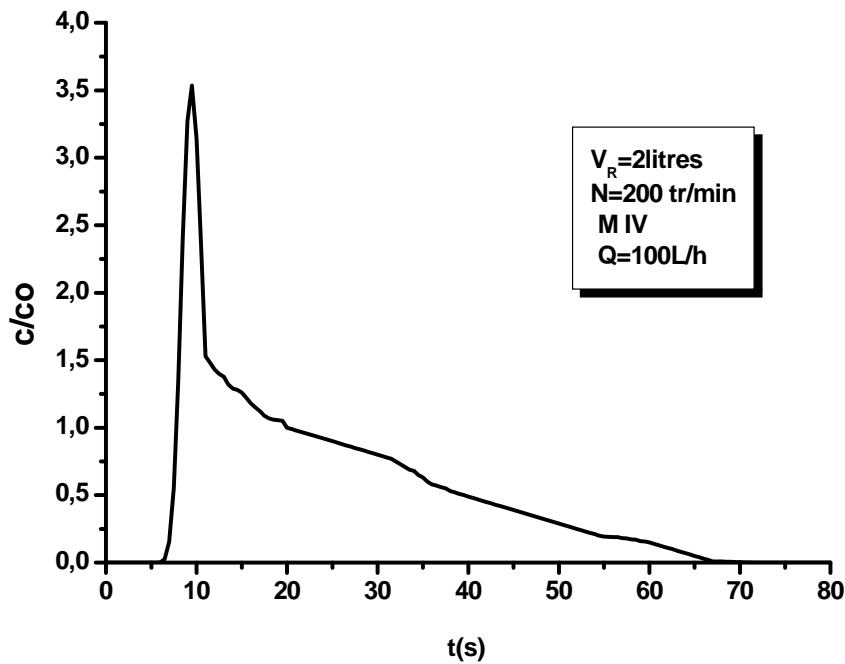


Figure I.6. Représentation graphique à partir d'une courbe de DTS dans un réacteur agité en mode ouvert [13].

II.3. le Simulateur RTD

Les performances des réacteurs chimiques et des appareils dépendent non seulement de la cinétique de la réaction, mais également des processus physiques qui se produisent dans le réacteur. Les propriétés physiques telles que les coefficients de transfert de chaleur et de masse dépendent de manière significative des caractéristiques de mélange des diverses phases impliquées. La modélisation des écoulements hydrodynamiques sur la base des équations de masse et de l'énergie n'est pas toujours abordable en raison des difficultés mathématiques.

Une manière alternative est en service de la connaissance de la distribution de temps de séjour (RTD) qui peut être obtenue à partir des expériences de traceur. Cette technique consiste en l'injection des particules inertes étiquetées (traceur) au jet d'admission, ou à un certain point dans un réacteur et l'observation de la réponse correspondante au jet de sortie ou à un autre point en amont du réacteur. Un modèle d'écoulement est alors choisi en assortissant la courbe expérimentale de RTD avec celle obtenue à partir du modèle mathématique. Le modèle approprié est un qui assortit les données expérimentales avec la plus petite erreur et décrit l'écoulement dans un réacteur avec le plus petit nombre de paramètres physiques.

Le programme RTD donne aussi la possibilité de résoudre les tâches suivantes :

- Introduire et traiter les données expérimentales
- concevoir un modèle d'écoulement au sein d'un réacteur en utilisant les conceptions d'écoulements prédéfinis
- Simuler le signal à la sortie (RTD) pour le modèle d'écoulement dans le réacteur désigné par un utilisateur et ce pour différents signaux à l'entrée
- Additionner de nouveaux modèles d'écoulement à la liste des différents modèles prédéfinis

L'algorithme permet de choisir le meilleur modèle pour l'association en parallèle, en série et d'autres types de raccordements des cascades, y est compris le recyclage. Pour ce faire, l'algorithme comprend deux étapes :

- Le calcul du débit volumétrique à travers les modules de la cascade
- Le calcul de la transformé de Laplace du signal à la sortie de chaque réacteur dans la cascade qui donne la fonction du transfert globale

Le programme RTD est composé des trois étapes qui sont les suivantes

II.3.1. Introduction des données expérimentales

Cette étape permet l'introduction et la modification des données expérimentales. Une variété des outils pour le traitement des données est disponible à ce stade. L'étape inclue les pages suivantes :

- Page d'ouverture : Elle permet le choix entre l'introduction d'un nouveau travail avec une nouvelle expérience et l'utilisation des données qui existent sur fichier. Dans le dernier cas, la boîte de dialogue apparait.
- Page de traitement : Elle contient les outils nécessaires pour introduire et modifier les données expérimentales.
- Page d'enregistrement : à ce stade, le travail doit être enregistré avec une extension « .exp ». Ces données sont ultérieurement exploitées pour estimer les paramètres des différents modèles.

II.3.2. Choix du modèle

La modélisation des écoulements dans un réacteur réel est effectuée à l'aide de sa représentation sous forme d'un réseau des zones avec des écoulements élémentaires, et bien étudiés et ce par l'estimation des paramètres de ces derniers.

A cette étape, le modèle d'écoulement est représenté graphiquement par un schéma. Il comporte des branches connectées par des liaisons. Chaque branche représente une zone avec un certain type d'écoulement. Les différents types des réacteurs qui existent sur le RTD sont les suivants :

- ❖ Réacteur Piston avec rétro-mélangeage
- ❖ Réacteur piston
- ❖ Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)
- ❖ Cascade des RCPA en série
- ❖ Cascade des RCPA en série avec rétro-mélangeage
- ❖ RCPA avec un court circuit
- ❖ RCPA avec une zone morte
- ❖ RCPA avec un court circuit et une zone morte
- ❖ Cascade des RCPA en série avec un court circuit et une zone morte

Chaque modèle d'écoulement est décrit par une équation différentielle. La transformé de Laplace convertit l'équation différentielle en équation algébrique dans laquelle le rapport entre le signal à la sortie et celle à l'entrée représente la fonction de transfert. Si l'écoulement est représenté par un réseau des zones, alors la fonction de transfert générale de l'écoulement réel au sein de la cascade est obtenue à partir du système des équations algébriques. Tout dépend du schéma, le RTD évalue la fonction de transfert globale chaque fois le calcul des paramètres est lancé.

Cette étape comporte les pages suivantes :

- Page d'ouverture : elle permet le choix entre la conception d'un nouveau modèle et le chargement d'un modèle déjà existant dans le fichier.
- Page de conception : elle contient les dispositifs pour concevoir un nouveau modèle et introduire les valeurs des différents paramètres.

- Page d'enregistrement : A ce stade, on enregistre notre travail, on peut aussi ajouter des commentaires et créer un rapport.

Cette partie produit un fichier avec une extension « .mld » qui contient un schéma du modèle d'écoulement conçu et les valeurs initiales des paramètres du modèle. L'étape d'estimation utilise ce fichier pour charger le modèle pour que la fonction de transfert soit évaluée.

II.3.3. Estimation des paramètres

Cette partie consiste en l'estimation des paramètres du modèle d'écoulement dans le réacteur. Les paramètres sont estimés en reliant les données expérimentales avec celles obtenues à partir du modèle.

La partie d'estimation comprend les pages suivantes :

- ❖ Page d'ouverture: elle donne le choix entre le travail sur un nouveau projet ou bien sur un ancien problème à partir d'un fichier ;
- ❖ Page de données expérimentales : elle permet d'écrire les données expérimentales
- ❖ Page du choix du modèle : elle permet de donner le schéma représentant le modèle d'écoulement
- ❖ Page des paramètres: Donner des valeurs maximales et finales pour nos paramètres. Quand le calcul est fini, la page affiche ces valeurs
- ❖ Page d'estimation : faire les calculs
- ❖ Page d'adéquation : Facilite le calcul et montre la courbe du modèle, ce dernier est comparé avec la courbe expérimentale ;
- ❖ Page des statistiques: Affiche les informations statistiques.
- ❖ Page d'enregistrement : cette page permet l'enregistrement du travail. On peut aussi rajouter un commentaire ou bien un rapport à ce niveau.

L'étape d'estimation produit un fichier avec une extension « .est » contenant les données expérimentales chargées, le modèle d'écoulement choisis et les différents paramètres estimés.

II.4. Résultats et discussion

II.4. a. Variation de débit

Les Figures I.7-16 représentent l'effet du débit du fluide à l'entrée sur le temps de séjours des molécules dans le réacteur ainsi que les résultats de la simulation pour trois cas de débits différents.

Concernant l'effet du débit, comme prévisible, nous constatons qu'un débit de fluide faible permet aux molécules du traceur de séjourner une période de temps relativement longue, ceci est lié au faible entrainement généré par les molécules fluides animées par des vitesses lentes. De plus, on remarque que la distribution de concentration au sein du réacteur est meilleure pour ce cas ; elle tend vers l'uniformité avant la diminution progressive et enfin la disparition. En revanche, l'augmentation du débit engendre une diminution significative dans le temps de séjours des molécules du traceur, celles-ci sont entraînées par le courant du fluide à cause de sa vitesse importante. En outre, on remarque que la variation de la concentration est importante, ceci peut être expliqué par le fait que, malgré l'agitation mécanique qu'est influencée par le débit fort, la dispersion du traceur est faible que les molécules restent proches les unes des autres, d'où la forte concentration soit détectée à la sortie du réacteur.

En ce qui concerne la simulation des résultats expérimentaux, le modèle d'une cascade des réacteurs placée en parallèle s'avère être adéquat pour représenter notre réacteur agité pour tous les cas des expériences présentant un bon arrangement des résultats avec $J=4$, $\alpha=0,5$ et une erreur maximale qui ne dépassent pas 5%.

II.4. b. Variation du mobile et de la vitesse d'agitation

Les figures I.7- I.15 révèlent l'effet de la nature du mobile d'agitation sur le temps de séjours des molécules dans le réacteur ainsi que les résultats de la simulation pour deux cas de dimensions différents du mobile d'agitations.

Les deux cas présentés ci-dessous concernent deux types de mobiles d'agitations avec des diamètres différents. Nous enregistrons que les dimensions du mobile d'agitation n'ont pratiquement aucune influence sur le comportement hydrodynamique du fluide au sein du réacteur. Les deux courbes se superposent aussi bien pour le cas d'un débit et une vitesse d'agitation faibles que pour le cas où ces deux derniers sont importants. Nous pouvons constater que le comportement hydrodynamique du fluide dans le réacteur est largement gouverné par le débit d'écoulement et la vitesse du mobile d'agitation.

Les Figures I.16-I.19 révèlent l'influence de la vitesse du mobile d'agitation sur le temps de séjours des molécules dans le réacteur ainsi que les résultats de la simulation pour trois cas de vitesses et débits différents.

Les figures montrent qu'une vitesse d'agitation faible favorise une bonne homogénéité du milieu, ceci est traduit par un temps de séjours très grand et une concentration du traceur très faible. Or, ceci semble être non acceptable du fait qu'un bon mélangeage est largement assuré par des vitesses élevées. Cependant, ce résultat a été enregistré pour le cas d'un débit faible ce qui nous rappelle des résultats de l'effet du débit déjà présenté. Donc, on peut attribuer une telle conséquence à l'effet du débit et nous concluons que c'est l'effet du débit qui l'emporte devant celui de l'agitation.

Conclusion

De ces résultats présentés ci-dessus, il en ressort qu'un faible débit favorise l'homogénéité de la solution, alors qu'un débit fort vaincre la force générée par l'agitation et empêche l'uniformité de la solution. De plus, les dimensions du mobile d'agitation ont une influence négligeable devant la vitesse de l'agitation mécanique et le débit du fluide entrant.

Enfin, pour choisir un modèle qui pourrait représenter au mieux nos résultats expérimentaux. Nous avons déduit, que le modèle qui caractérisera au mieux notre réacteur est celui de l'écoulement dans des mélangeurs en cascade placés en parallèle avec un débit qui se distribue en parts égaux au niveau des deux branches ($J = 4$ et $\alpha = 1/2$).

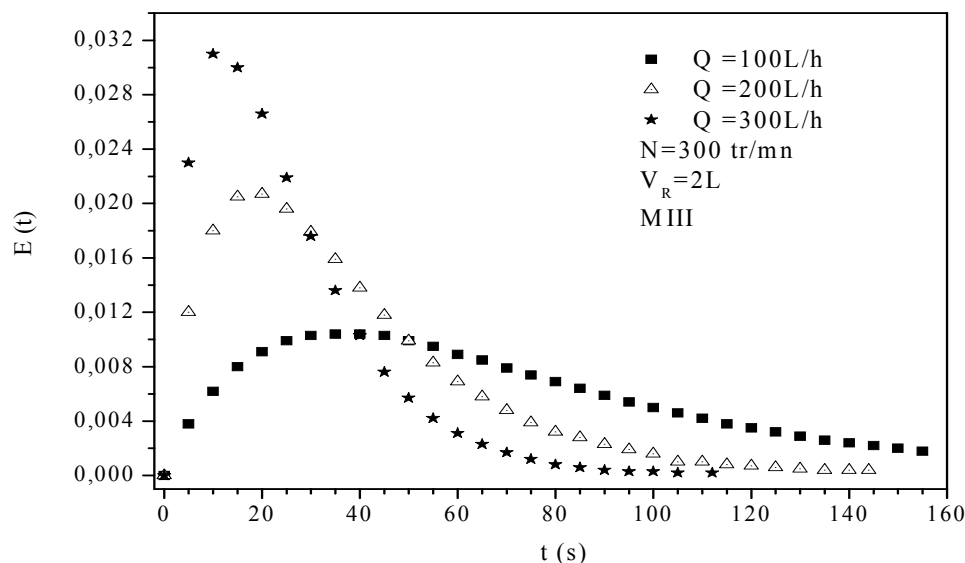


Figure I.7. Variation de la distribution du temps de séjours pour différents débits dans un réacteur agité ouvert

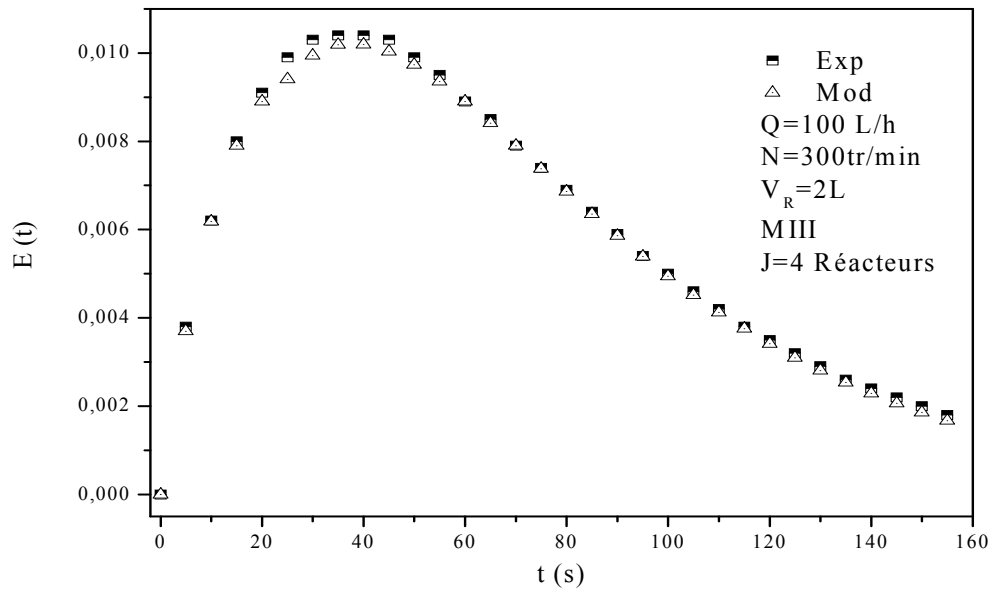


Figure I.8. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

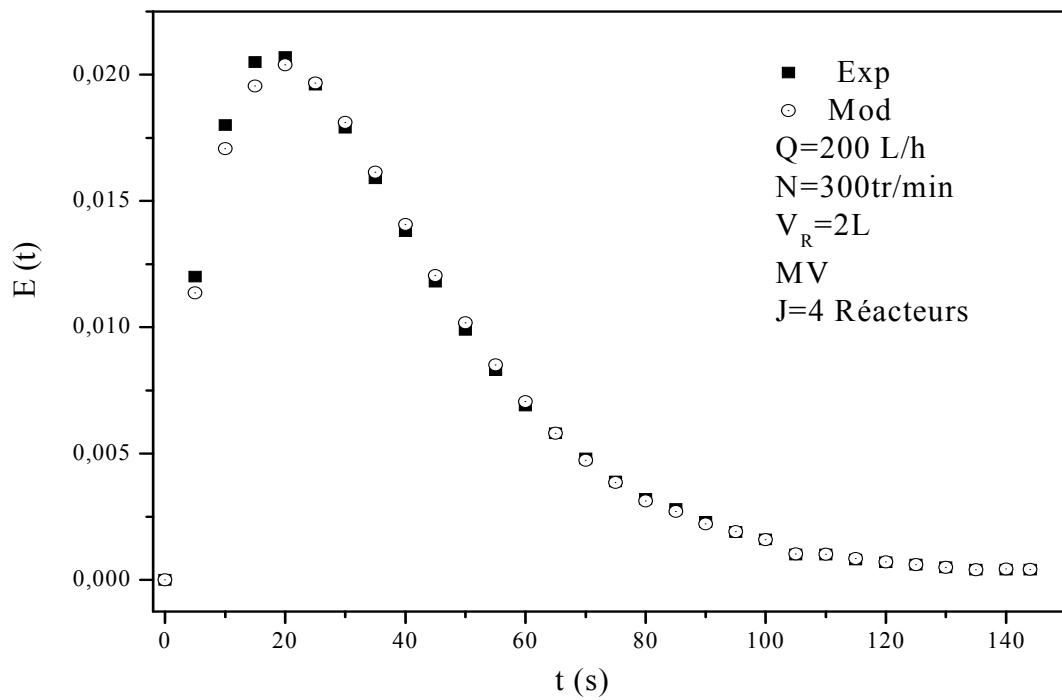


Figure I.9. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

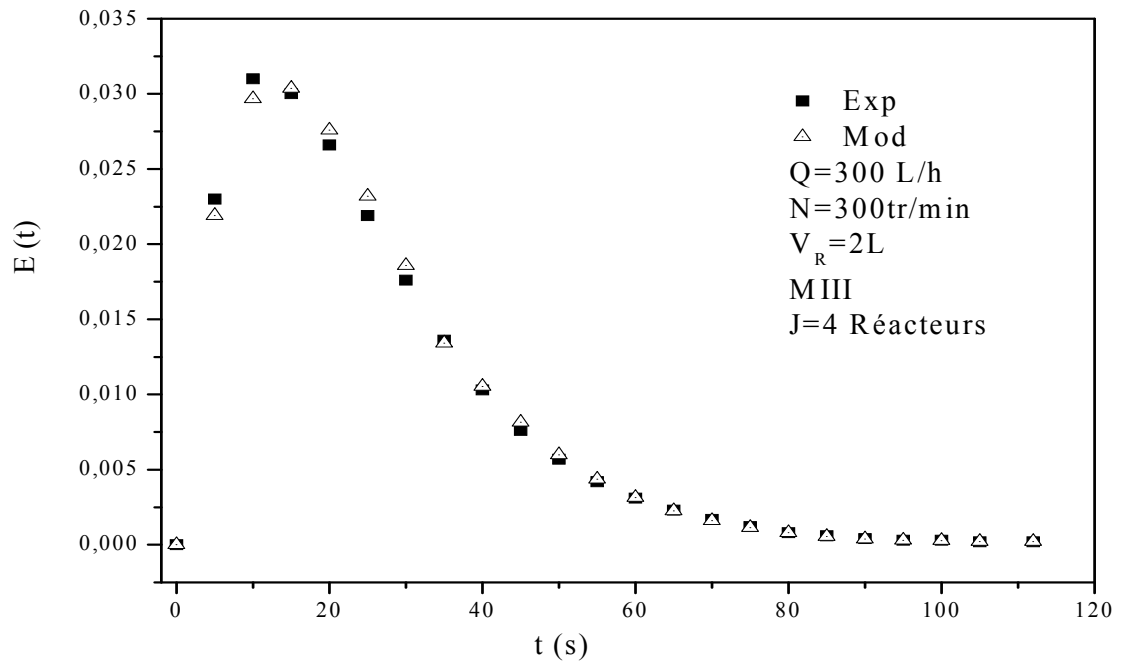


Figure I.10. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

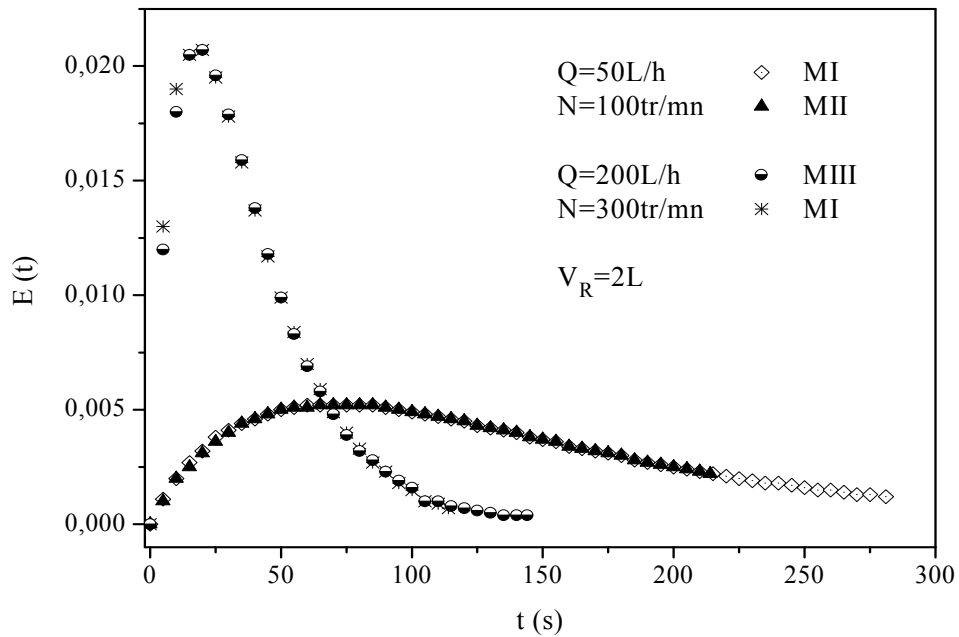


Figure I.11. Variation de la distribution du temps de séjours pour différents types de mobile d'agitation dans un réacteur agité ouvert

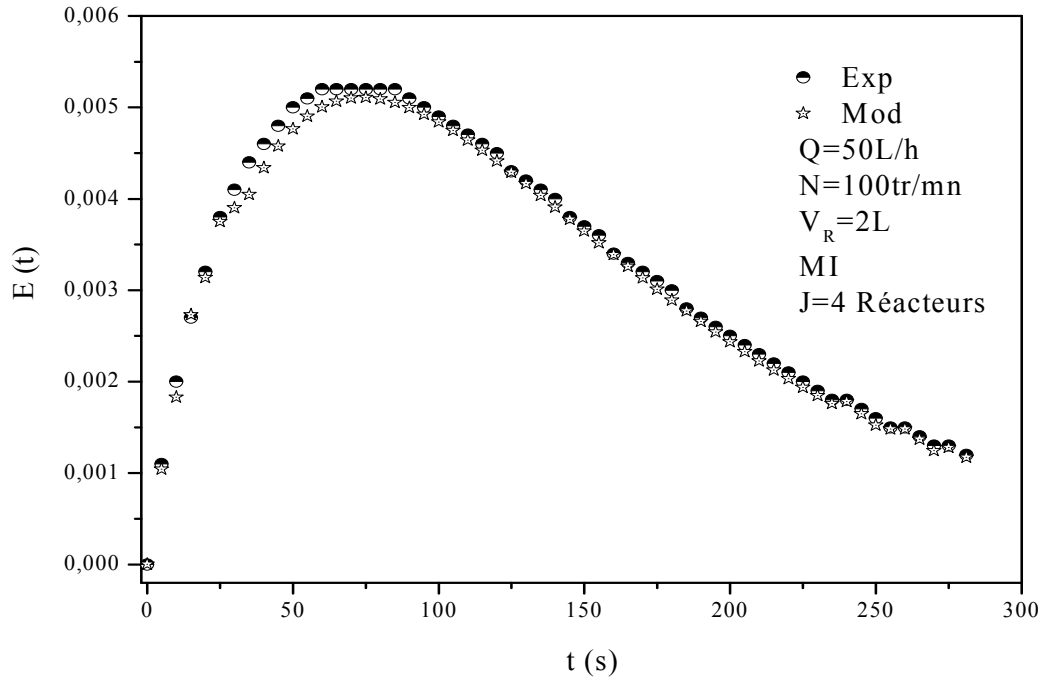


Figure I.12. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

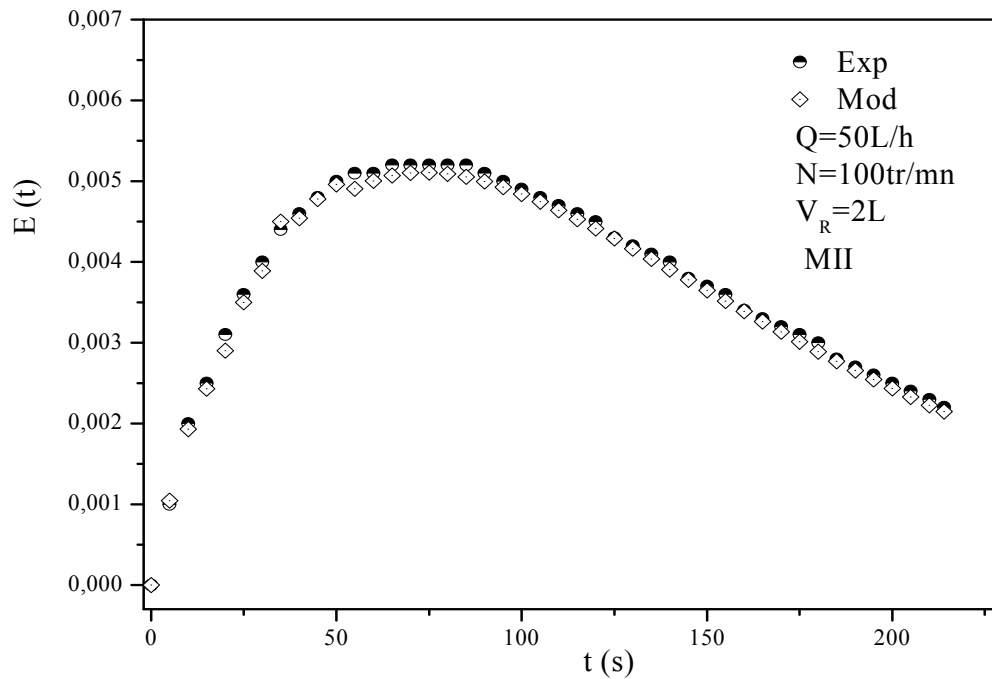


Figure I.13. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

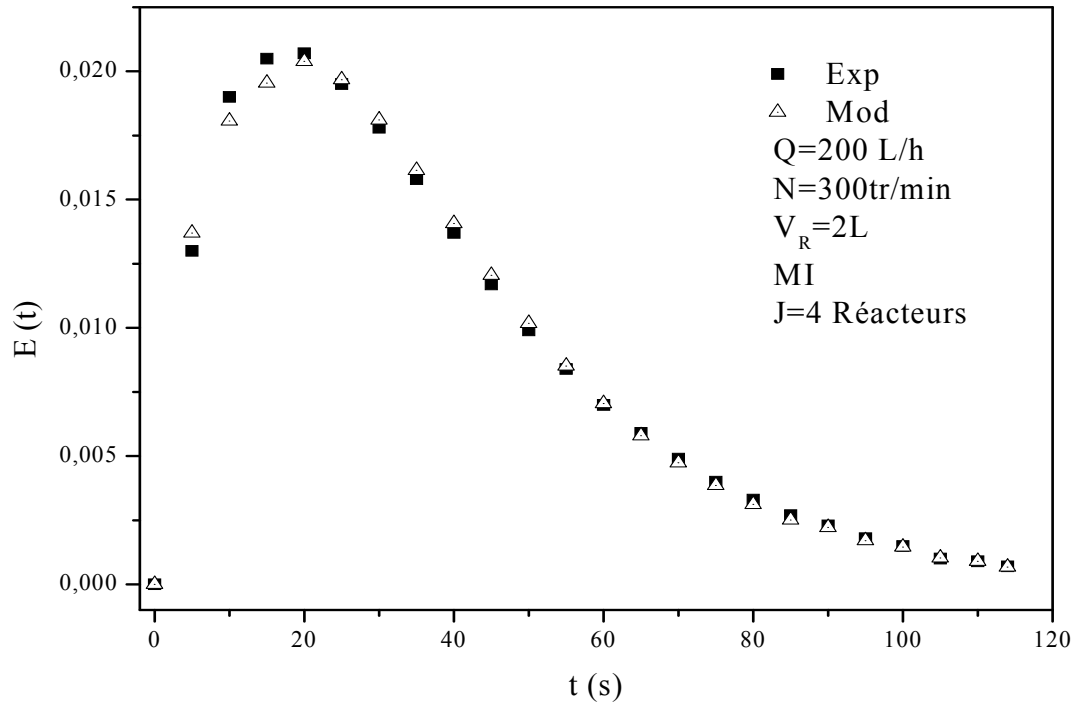


Figure I.14. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

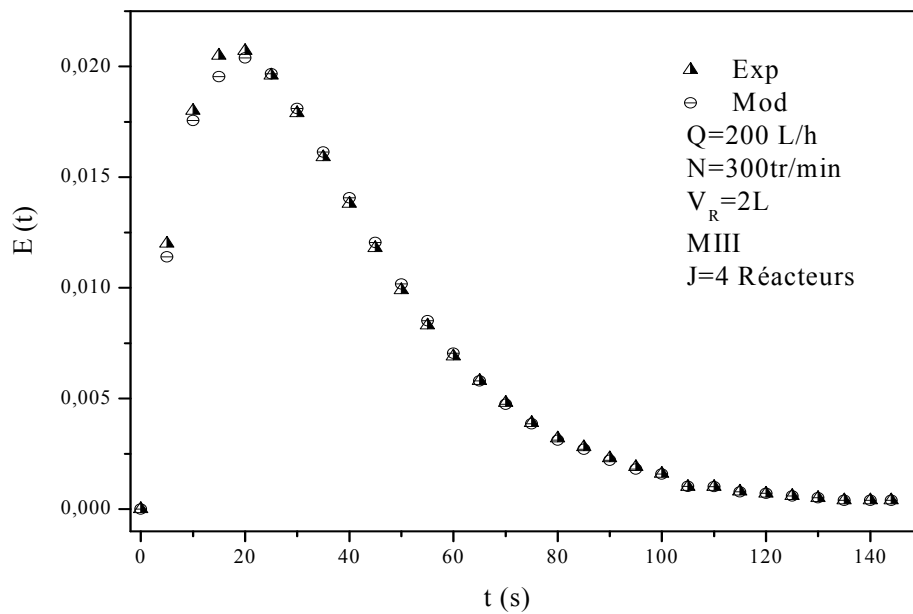


Figure I.15. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

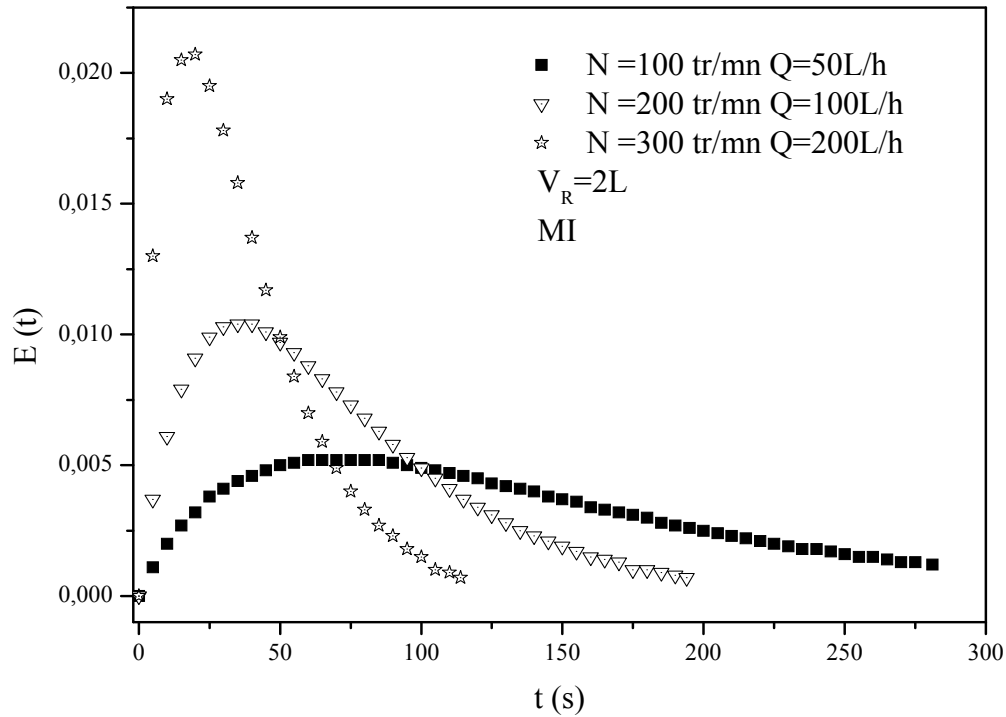


Figure I.16. Variation de la distribution du temps de séjours en fonction de la vitesse d'agitation et du débit dans un réacteur agité ouvert

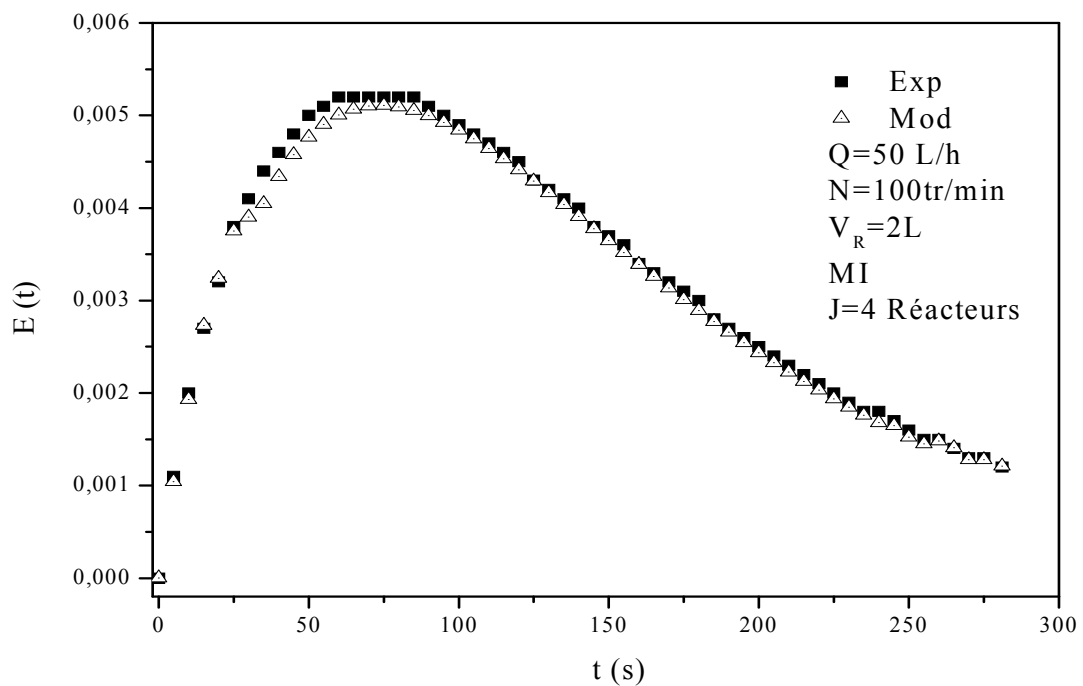


Figure I.17. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

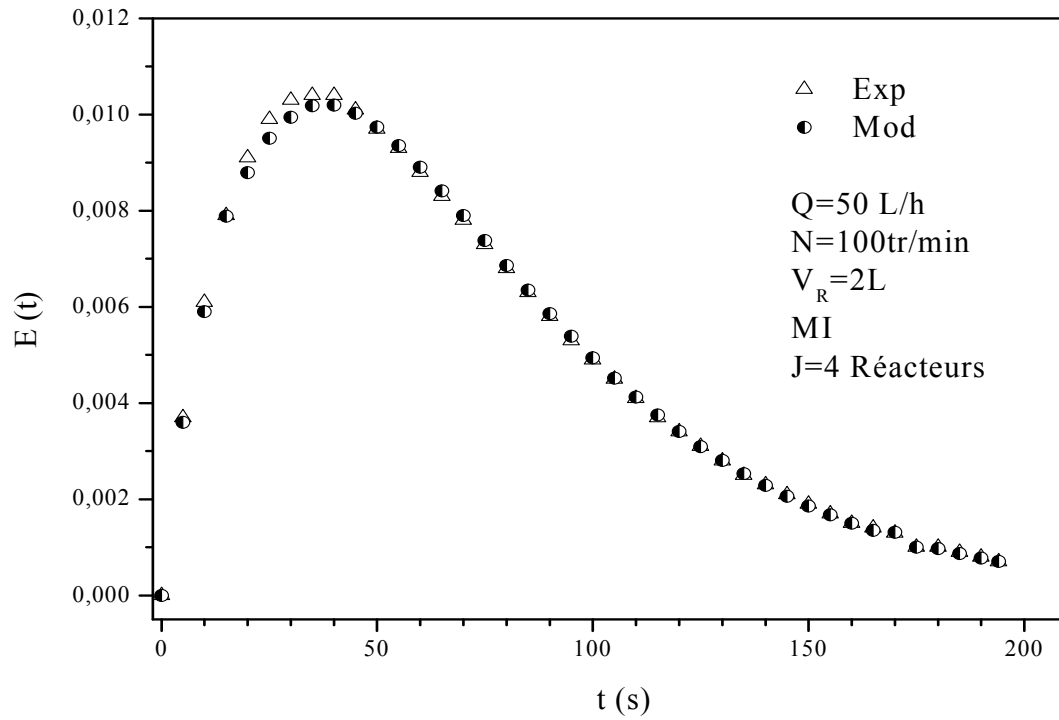


Figure I.18. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

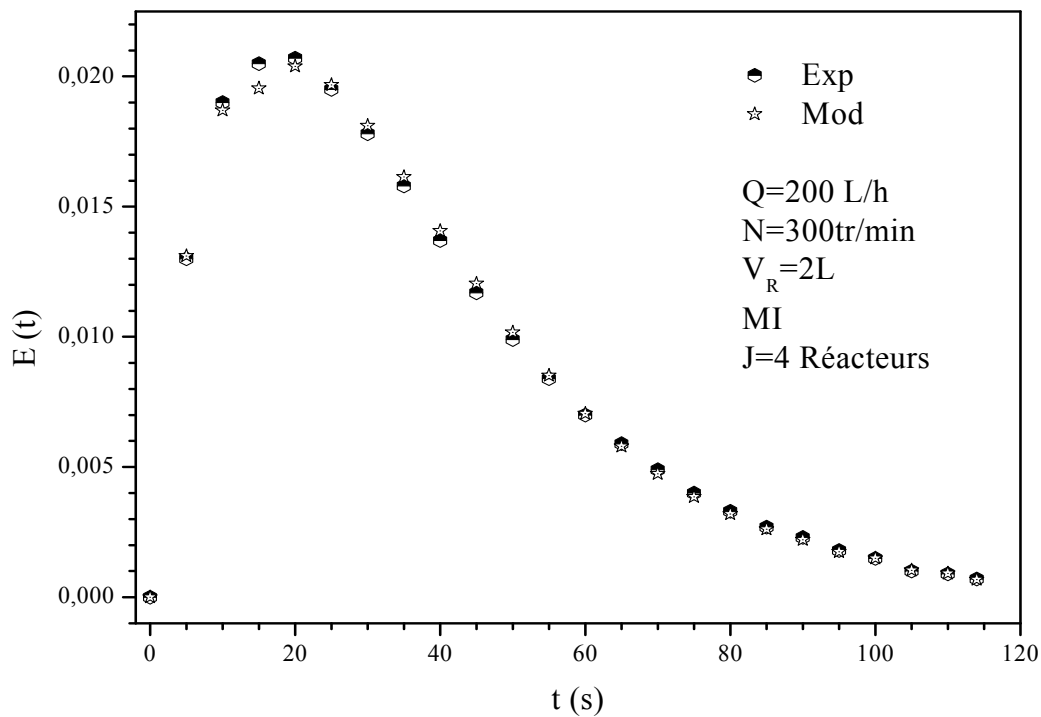


Figure I.19. Comparaison entre le modèle et l'expérience dans un réacteur agité ouvert

Chapitre II

Synthèse Et Caractérisation Du Matériau

I. Les métaux dans les rejets industriels

I.1. Généralités sur les métaux

Les métaux sont des éléments naturels inorganiques ayant une densité supérieure à 5g/cm^3 (à l'exception de L'aluminium qui a une densité égale à $2,7\text{ g/cm}^3$) [31], A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [31-32].

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies, métallurgiques et électroniques. En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement [31]. Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler, l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration [31-41].

Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme [42-44].

I.2. Usage des métaux

L'utilisation des métaux est très variée et largement rencontrée dans l'industrie, du simple au plus lourds ; l'usage des métaux permet de produire un éventail de produits allant des piles, batteries jusqu'à l'aéronautique et la construction électrique et industrielle. Le tableau ci-dessous donne les différents débouchés de quelques métaux :

Tableau II.1. Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses: abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [45].

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Cd (0.1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Co (25 ppm)	superalliages 72.6 % aimants 9 % carbures cémentés 3.4 % céramiques 9.6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %
Hg (20 ppb)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %	Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %
Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %	Al (8.1 %)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7.5 % revêtements de surface 7.5 % autres 5 %
Mo (1.5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70 % chimie (catalyseurs) 30 %	Fe (5.0 %)	sidérurgie 99 % autres 1 %

ppm : partie par million, soit 10^{-6} .

ppb : partie par milliard (« billion »), soit 10^{-9} .

I.3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits «essentiels», bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), dont l'absence perturbe le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importants dans les processus métaboliques des organismes [31].

La toxicité des métaux lourds dépend de plusieurs facteurs à savoir la forme chimique, la concentration, l'environnement, et la susceptibilité d'accumulation à chaque étape de la chaîne alimentaire. On distingue en particulier le Cd, As, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu, pour lesquels aucun rôle positif pour l'activité biologique n'a été mis en évidence et sont à l'origine de maladies néfastes. Ces métaux peuvent avoir des effets négatifs sur l'organisme vivant.

I.3.a. Sur l'organisme humain

Ces métaux ont des effets fatales sur l'organisme humain : Sur le système nerveux avec l'apparition des difficultés d'élocution de trouble physique, de trouble de sensibilité et une altération de l'audition. La présence du cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion urinaire au niveau du système rénal [39], ce qui engendre l'élimination des protéines, du calcium et du phosphore et des répercussions au niveau osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et peuvent être également responsables sur certains cancers. L'exposition chronique à l'arsenic est un facteur de risque de cancer du poumon [46]. Le Saturnisme est lié à l'absorption du plomb, en particulier grave chez l'enfant, où le plomb peut remplacer le Calcium au niveau des os, ce qui est facilement détectable via une radiographie [35].

I.3.b. Sur les animaux marins

L'eau est un milieu principal en termes de pollution concernant les métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci favorise plusieurs réactions chimiques. A titre d'exemple, la concentration dans les petits crustacés est de l'ordre de 6 mg/L [47].

En résumé, au-dessus d'une certaine concentration, ces métaux deviennent excessivement dangereux pour l'être humain et la faune aquatique. Les métaux sont non dégradables au cours du temps, ils sont toxiques même à de très faibles concentrations, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants lors des transferts de matières dans la chaîne nutritive. Le quart de la totalité des contaminations par les métaux lourds est due au aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.) [48].

I.4. Techniques d'élimination des métaux lourds des eaux contaminées

Précipitation chimique : Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles dans l'eau en ajoutant un réactif approprié. Cette méthode est largement utilisée pour évaluer les métaux, non pas pour épurer les effluents [49].

Adsorption : Il s'agit d'un transfert de masse des métaux de la phase liquide vers la surface solide à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier avec une faible énergie de liaison. L'absorption est la propriété de certains solides poreux, tels que l'alumine active et le charbon actif, de fixer sur leur surface des molécules extraites de la phase dans laquelle sont immergés [40]. L'adsorbat le plus fréquemment utilisé pour traiter l'eau est le charbon actif, il présente une grande capacité de fixation des métaux, par exemple, on peut piéger jusqu'à 0,5 mol de Mercure pour 1 kg de charbon actif [41].

Electrolyse : c'est un procédé électrochimique très connu, entre autre en purification des métaux ; il permet de réduire les cations métalliques sous l'état élémentaire. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes : une anode et une cathode. L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréductions suivantes :

- Réaction d'oxydation à l'anode où elles se forment les cations ;
- Réaction de réduction au niveau de la cathode où on observe le dépôt métallique [45].

En général, ce procédé est utilisé quand l'eau porte une forte teneur en métaux de l'ordre de g/L, cependant le coût de l'électrolyseur est élevé [45].

Cémentation : cette technique exploite les réactions chimiques d'oxydoréduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution se passent à l'état métallique et se déposent et le métal le plus actif (non toxique) passe en solution sous forme ionique [50].

Extraction par solvant : c'est une technique largement employée (l'hydrométallurgie), la solution contenant le métal entre en contact avec une phase organique non miscible sur laquelle les ions métalliques se fixent après l'agitation. Les deux phases sont ensuite séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée après traitement [51].

Extraction par membrane: c'est une technique coûteuse employée pour la récupération des métaux ; elle est surtout sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation [49].

Résines échangeuses d'ions : ce sont des substances granulaires insolubles, leur structure comporte des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter les ions positifs ou négatifs

fixés sur des radicaux, sans modification d'aspect physique, contre des ions de même signe qui se trouvent en solution. Cette permutation conduit à une modification au niveau de la composition ionique en solution sans altérer le nombre de mole total des ions existant dès le début de l'opération. L'échange d'ion est une opération largement exploitée dans le traitement des eaux résiduaires issues de l'industrie afin d'éliminer et recycler les métaux avec des taux d'élimination supérieurs à 90% [49]. Les résines sont coûteuses mais efficaces pour le traitement des métaux dans l'eau.

I.5. Le Chrome (Cr)

I.5.1. Généralités

Le Chrome est un élément chimique de symbole **Cr**, de masse atomique 51,996 g/mole [42] et une densité de 7,19 g/cm³ [52]. Le **Chrome** fut découvert en 1765 par un géologue russe, Pallace, sur le versant Sibérien, un minerai d'une couleur rouge orange qui fut appelé Corcoite, lorsqu'on eut reconnu qu'il renfermait du plomb on le nomma également Plomb rouge [53].

En 1797, Vauquelin décomposa par les acides minéraux quelques échantillons de Corcoite et obtint avec le sel de plomb rouge, ce dernier fondu au borax donnait une belle couleur verte émeraude. Vauquelin remarque les teintes vives de la plupart des dérivés de cet acide (plomb rouge), donna le nom de chrome au métal qu'il isola sous forme d'une poudre grise pâle [54].

La chromite est un minerai assez répandu sur le globe, le chrome est essentiellement obtenu à partir de la chromite, minerai du type Spinelle.

Dans ce minerai, le chrome est pratiquement associé au fer sous forme de chromite de fer, ou de magnésium MgCr₂O₄, on y trouve également de l'oxyde d'Aluminium Al₂O₃ et de la silice [54].

I.5.2. Identification et caractérisation

Le tableau II.2, représente une identification et caractérisation du chrome et de ses quelques dérivées.

(*) Dans les conditions ambiantes habituelles

CAS: Chemical Abstract Service

EINECS: European Inventory of Commercialized Substances

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Tableau II.2. Identification/caractérisation [52].

Substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Chromes élémentaire	Chrome Cr	7440-47-3	/	solide cristallisé (structure cubique centrée)
	Trioxyde de chrome CrO₃	1333-82-0	215-607-8	solide cristallisé sous forme de granules ou paillettes (structure prismatique bipyramidale)
Composés du chrome (hexavalent)	Chromate de sodium Na₂CrO₄	7775-11-3	231-889-5	solide cristallisé (structure rhombique bipyramidale)
	Dichromate de sodium Na₂Cr₂O₇	10588-01-9	231-889-5	solide cristallisé (structure prismatique monoclinique)
	Dichromate d'ammonium (NH₄)₂Cr₂O₇	7789-09-5	234-190-3	solide cristallisé (structure prismatique Monoclinique)

I.5.3. L'utilisation du Cr

Le chrome est utilisé dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion.

Le chromate de sodium est principalement employé dans la fabrication d'autres composés de chrome. De plus, le dichromate de sodium est également utilisé pour produire d'autres composés de chrome qui servent, d'une part, à la fabrication des produits de conservation du bois, des vitamines K et de la cire. Il est d'autre part employé pour le traitement des surfaces métalliques (chromage électrolytique).

Le dichromate de potassium sert à fabriquer des teintures, des catalyseurs et des agents colorants pour les céramiques. De plus, Il est utilisé pour produire du chrome, des pigments et des produits de conservation du bois. En outre, le dichromate d'ammonium est utilisé dans la

fabrication des bandes magnétiques, des catalyseurs et des pigments. Il est aussi employé pour le mordantage des textiles [52].

Le traitement du minerai permet l'obtention des produits à partir desquels sera élaboré le chrome métal soit par électrolyse, soit par aluminothermie. Comme il est d'usage courant dans la profession, les compositions ou teneurs, citées dans cet article, sont massiques [47].

I.5.4. Principales sources d'exposition

Les principales sources d'émission de chrome sont : l'industrie chimique ; la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constitue d'autres sources d'émission atmosphérique [48].

Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules portées sur les aérosols qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement [48].

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome VI. Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peut également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau.

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines [48].

I.5.5. Comportement du chrome

a) Dans l'eau

La solubilité du chrome (VI) est importante alors que le chrome (III) est généralement peu soluble [52]. Au dessus de pH 5, la mobilité du Cr (III) diminue du fait de sa précipitation, en dessous de pH 4, le chrome est soluble mais, sa mobilité peut être limitée par adsorption sur la montmorillonite et la kaolinite. Entre pH 4 et 5, il y'a combinaison de la précipitation et l'adsorption [52].

b) Dans les sols

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement chrome III et un peu chrome (VI). Le chrome (VI) est largement transformé en chrome (III) dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le chrome (III) s'adsorbe plus que le chrome (VI) [52].

I.5.6. La toxicité du Cr

Le chrome métal est médiocrement absorbé par le transit intestinal. Une absorption de composés de chrome en quantité relativement importante peut engendrer des étourdissements, de grandes soifs, des douleurs abdominales, des vomissements, etc.

Les ingestions excessives de certains composés du chrome peuvent provoquer des dommages rénaux.

L'Agence internationale pour la recherche sur le cancer a déterminé qu'il y avait une association causale entre l'exposition au chrome et certains composés du chrome et le cancer. L'agence recommande de maintenir le taux d'exposition à moins de 1,0 mg/m³ de chrome métal [47].

L'ingestion de sels de chrome entraîne une inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose s'étendant de la bouche au jéjunum (douleurs abdominales, vomissements, diarrhées, hématomèses). Ces manifestations d'apparition rapide, en quelques heures peuvent entraîner la mort par collapsus circulatoire. Si le patient survit au delà de 8 jours, les effets majeurs observés sont une nécrose hépatique et rénale [55].

L'ingestion de fortes doses de chrome (VI) induit des vertiges, une sensation de soif, des douleurs abdominales, des diarrhées hémorragiques et dans les cas les plus sévères un coma et la mort. Un syndrome hépatorénal, une coagulopathie sévère ou une hémolyse intravasculaire peuvent également survenir. Si le patient survit, une phase initiale de troubles sévères hépatiques et rénaux peut se développer dès le deuxième jour.

Parfois des dysfonctionnements rénaux peuvent subsister même après une période de récupération à la suite d'une intoxication massive au chrome (VI) [55].

La dose létale de trioxyde de chrome par la voie orale est estimée entre 1 et 3 g [55].

La majorité du chrome hexavalent absorbé est réduit, donc la majorité du chrome présent dans l'organisme est sous la forme réduite chrome (III). Le chrome trivalent se fixe sur les transferrines plasmatiques et est largement distribué dans tout l'organisme. Une faible pénétration du chrome (III) dans les érythrocytes est rapportée. En revanche, le chrome hexavalent pénètre rapidement dans les érythrocytes où il se fixe à la chaîne bêta de l'hémoglobine. À l'intérieur des globules rouges, le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent. Les concentrations en chrome dans les tissus diminuent avec l'âge à l'exception des poumons [55]

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les

puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (IV), le chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome (III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures.

Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome dans la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées [49].

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

On sait que le chrome (VI) a diverses conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire, le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez [49].

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanée
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires, Cancer des poumons
- Système immunitaire affaiblis, Altération du matériel génétique
- Dommage au foie et aux reins

II. Théorie des semi-conducteurs

II.1. Théorie de la bande

Dans un solide, trois bandes solides peuvent être distinguées. Les Bandes énergétiques d'un semi-conducteur sont données par la Figure II.1 [56].

Bande de valence : c'est la bande contenant l'énergie des électrons qui contribuent dans la cohésion locale du cristal. Les niveaux électroniques des électrons localisés autour de l'atome sont caractérisés par une très basse énergie. Les états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant dans la cohésion ont une énergie située dans la bande de valence.

Bande de conduction : c'est la bande où se situent les états d'énergies supérieurs délocalisés. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction ou libres. ces électrons sont à l'origine du courant électrique ; ils ont assez d'énergie pour qu'ils soient accélérés par un champ électrique.

La bande interdite : En physique du solide, la bande interdite est la différence entre la limite supérieure de la bande de valence et la limite inférieure de la bande de conduction.

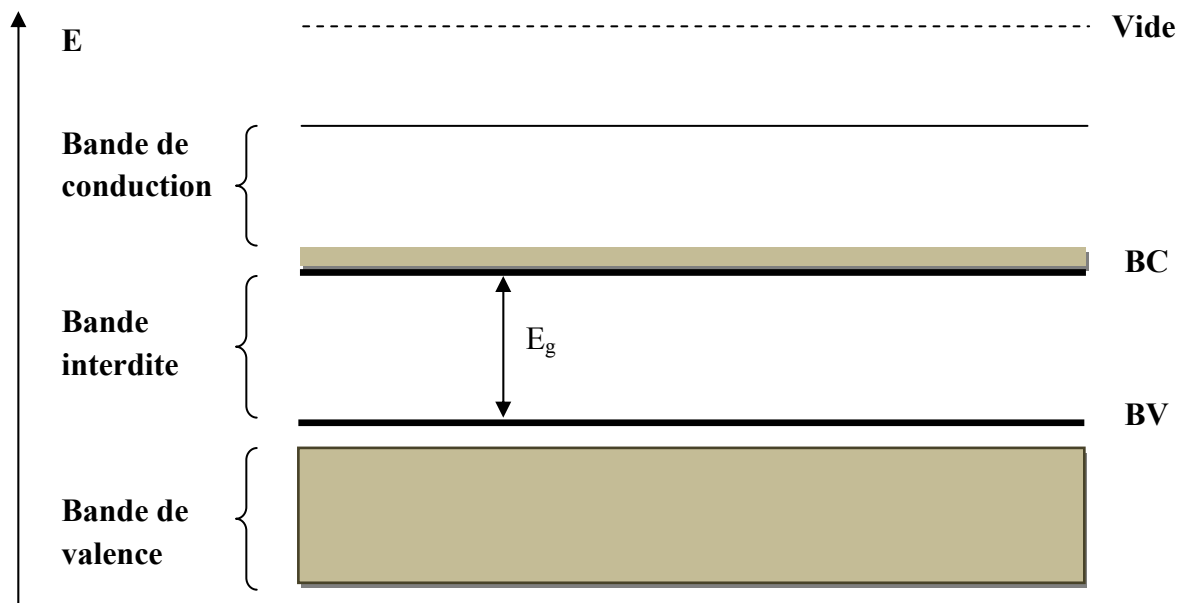


Figure II.1. Bandes énergétiques d'un semi-conducteur

II.2. Types de matériaux

La distinction entre conducteur, semi-conducteur et isolant est donnée par l'intervalle d'énergie de la bande interdite, appelée aussi énergie d'activation intrinsèque et notée E_g (band gap). Un élément peut être conducteur ou semi-conducteur sous une variété allotropique et isolant sous une autre ; ceci est intimement lié à la nature du remplissage des bandes

énergétiques qui est en fonction des liaisons interatomiques au sein du réseau cristallin [57]. Les solides ne possédant pas de bande interdite seront considérés comme conducteurs. Des autres ont une bande interdite très large seront des isolants et ceux possédant une bande interdite étroite, de l'ordre de 3 eV et moins seront appelés des semi-conducteurs ; ils possèdent des propriétés électriques comprises entre celles des conducteurs et des isolants.

En termes de résistivité électrique, aussi, on distingue les trois types de matériaux qui sont représentés sur la Figure II.2 [57].

Les métaux conducteurs : ils ont une bande de conduction non remplie d'où la possibilité de conduire le courant électrique. Ce sont des matériaux ayant un gap nul et les deux bandes de conduction et de valence se chevauchent. Les électrons libres assurent la conduction sous l'effet d'une différence de potentiel. On obtient pour le cuivre $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Les semi-conducteurs : ce sont des matériaux possédant un gap de l'ordre de quelques eV ($< 3 \text{ eV}$). Le remplissage de la dernière bande est très faible ou bien très important. La conduction est faible et étroitement liée à la température. Par exemple, à 300K le Silicium $\rho_{\text{Si}} = 2400 \Omega \cdot \text{m}$; et le Germanium $\rho_{\text{Ge}} = 0,5 \Omega \cdot \text{m}$

Les isolants : ce sont des matériaux dans lesquels la dernière bande ayant une faible énergie est entièrement pleine et le gap est très important ($> 5 \text{ eV}$). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible et pas de bande. On obtient par exemple :

La résistivité du diamant est de $\rho = 1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$.

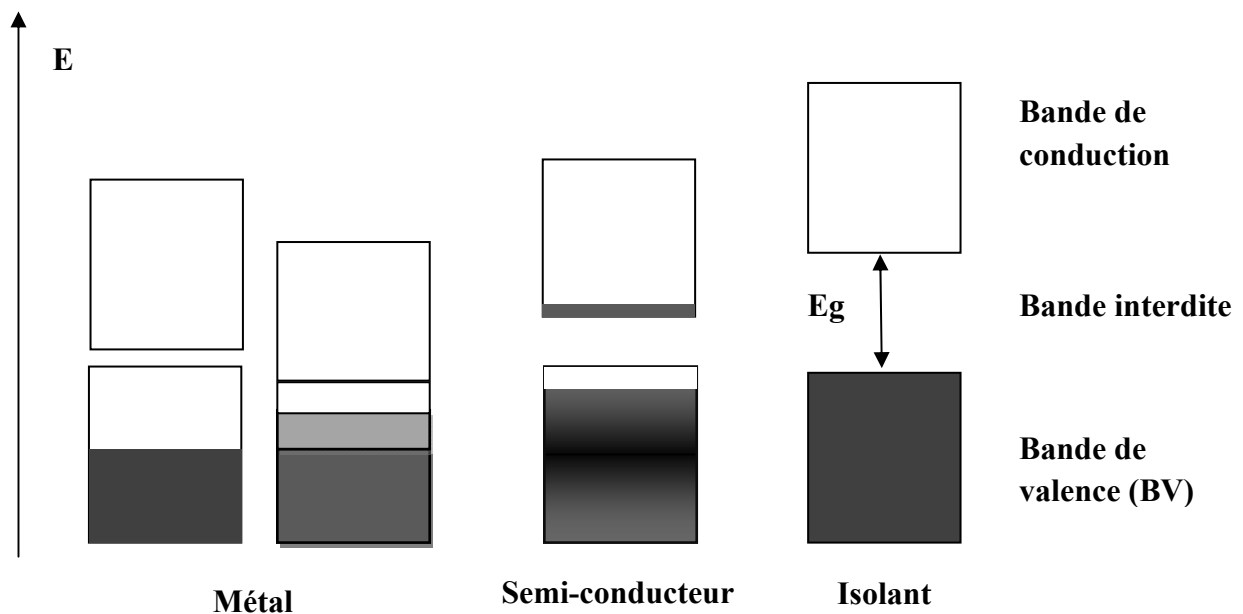


Figure II.2. Les différents types de matériaux

II.3. Energie de Fermi

Dans un semi-conducteur, les électrons suivent une statistique de *Fermi Dirac* ; nous montrons que la probabilité pour qu'un électron possède une énergie E s'écrit comme suit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{kT}}} \quad (\text{II.1})$$

Avec : E_f est l'énergie de Fermi correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides, cette énergie est caractéristique du matériau [57].

D'après la relation donnée ci-dessous, on constate que la concentration en porteurs de charge est étroitement liée à la température. Cette concentration augmente au fur et à mesure que la température s'élève en favorisant une bonne conductivité.

II.4. Mécanisme de la conduction

Un électron (e^-) excité dans la bande de valence migre vers la bande de conduction en laissant un trou (t^+) positif dans la bande de valence. Sous l'action d'un champ électrique, cet électron se déplace et le trou qu'il a laissé dans la bande de valence est comblé de proche en proche par les électrons restés dans celle-ci [57]: tout se passe comme si une particule positive se déplaçait en sens contraire. Le courant total est donc la somme d'un courant électronique dans la bande de valence et d'un courant de trous dans la bande de conduction.

II.4.a. Semi-conducteur intrinsèque

C'est un semi-conducteur caractérisé par une haute pureté ; sa conductivité, dite intrinsèque, n'est liée qu'à sa propre pouvoir conductrice, elle n'est pas liée aux d'autres impuretés, comme le cas des matériaux dopés. La bande de conduction vide au zéro absolu est séparée de la bande de valence remplie par une bande interdite d'épaisseur E_g . Quand la température augmente, les électrons deviennent thermiquement excités, en acquérant une énergie supérieure à la barrière énergétique E_g , migrent de la bande de valence vers la bande conductrice. Ces électrons ainsi que les trous créés contribuent à la conduction du courant électrique. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les concentrations des électrons (N_e) et des trous (N_t) sont égales et le niveau de Fermi se positionne au milieu de la bande interdite. Pour ce cas, la concentration (en électrons et en trous) est donnée par la relation suivante [58] :

$$N_e = N_t = N_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (\text{II.2})$$

$$N_0 = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 298 \text{ K}$$

$$k = 1,3803 \cdot 10^{-23} \text{ est la constante de Boltzman.}$$

II.4.b. Semi-conducteur extrinsèque

Afin d'améliorer les propriétés conductrices de certains semi-conducteurs, dans les quels, des impuretés sont incorporées d'où le terme dopage des matériaux. Pour ce type de matériaux, deux cas surviennent : si le nombre de valence du semi-conducteur est supérieur à celui de l'impureté, nous parlons alors de semi-conducteur de type (*P*) : Pour ce cas, l'impureté ajoutée a un déficit des électrons pour assurer la liaison avec les atomes du matériau voisins. Un faible apport d'énergie suffit pour qu'un électron du média semi-conducteur soit capté par l'impureté et donc formation d'un trou. On constate que le nombre des trous sera supérieur à celui des électrons ; en outre, le niveau de *Fermi* est proche de la bande de valence, pour cela la conduction est assurée par les trous. En revanche, si le nombre de valence de l'impureté est supérieur de celui du semi-conducteur, on a le cas d'un semi-conducteur de type (*n*). Dans ce cas, le matériau incorporé a un excès d'électrons par rapport à la matrice semi-conductrice, ces électrons excédentaires, peu liés à la matrice solide, peuvent facilement déplacer vers la bande de conduction et par conséquent, les porteurs libres majoritaires sont les électrons ; le niveau de *Fermi* est proche de la bande de conduction qu'est assurée par les électrons [58].

La figure ci-dessous indique les deux types de conduction pour les deux cas des semi-conducteurs extrinsèques.

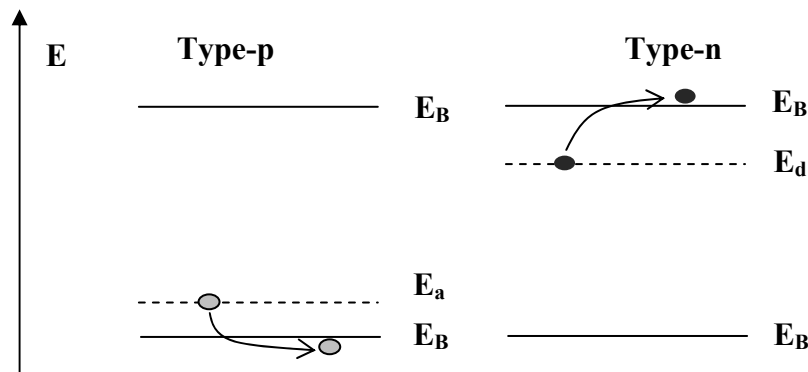


Figure II.3. Schéma d'un semi-conducteur dopé

II.5. La jonction semi-conducteur/électrolyte

Quand un semi-conducteur de type (*p*) est immergé dans une solution contenant un couple redox, une région appelée région de charge spatiale (*RCS*) se forme au voisinage de la surface du semi-conducteur. Dans de telles conditions, tous les électrons en excès migrent vers l'interface et les trous se déplacent en sens inverse. Lorsque l'interface est rayonnée avec une source

lumineuse d'énergie supérieure à celle de la bande interdite (E_g), les photons sont absorbés et les paires électron-trou (e^-/t^+) se séparent. Quelques paires (e^-/t^+), notamment celles qui sont formées au-delà de la région de charge spatiale, peuvent se recombiner en induisant un effet thermique [58].

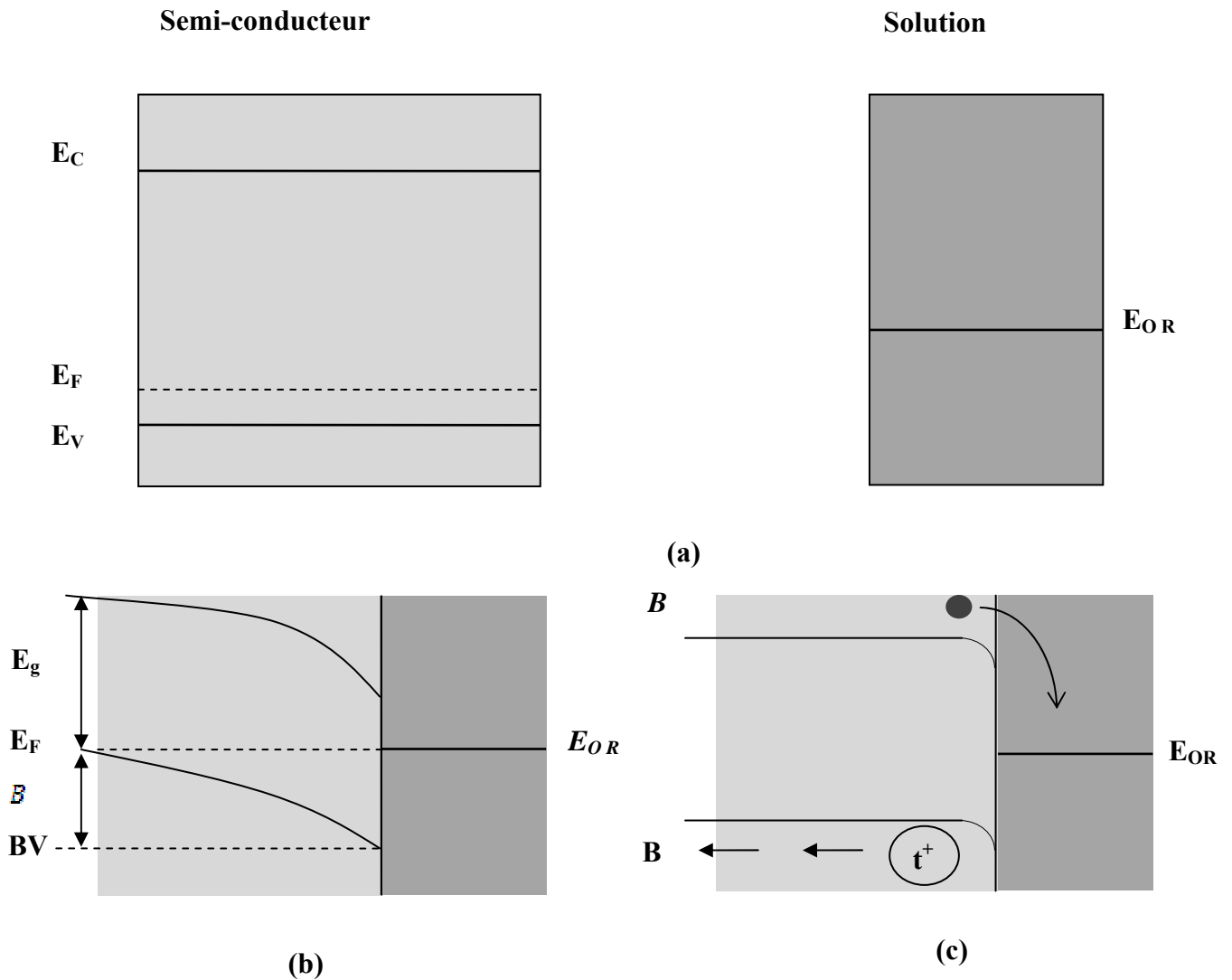


Figure II.4. Schéma d'une jonction entre un semi-conducteur de type (p) et une solution contenant un couple redox

- (a) Avant mis en contact dans l'obscurité ;
- (b) Après mis en contact dans l'obscurité, un équilibre électrostatique est réalisé ;
- (c) Jonction sous irradiation lumineuse.

L'irradiation d'un matériau de type (p) induit un photocourant typique représenté en fonction du voltage est donnée par la Figure II.5.

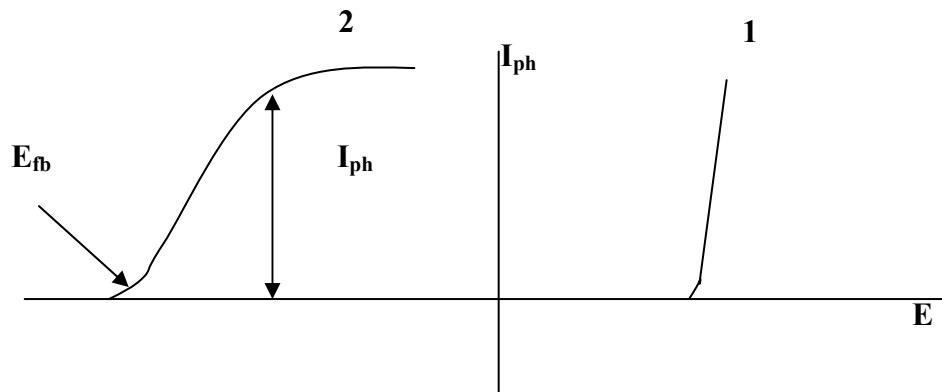
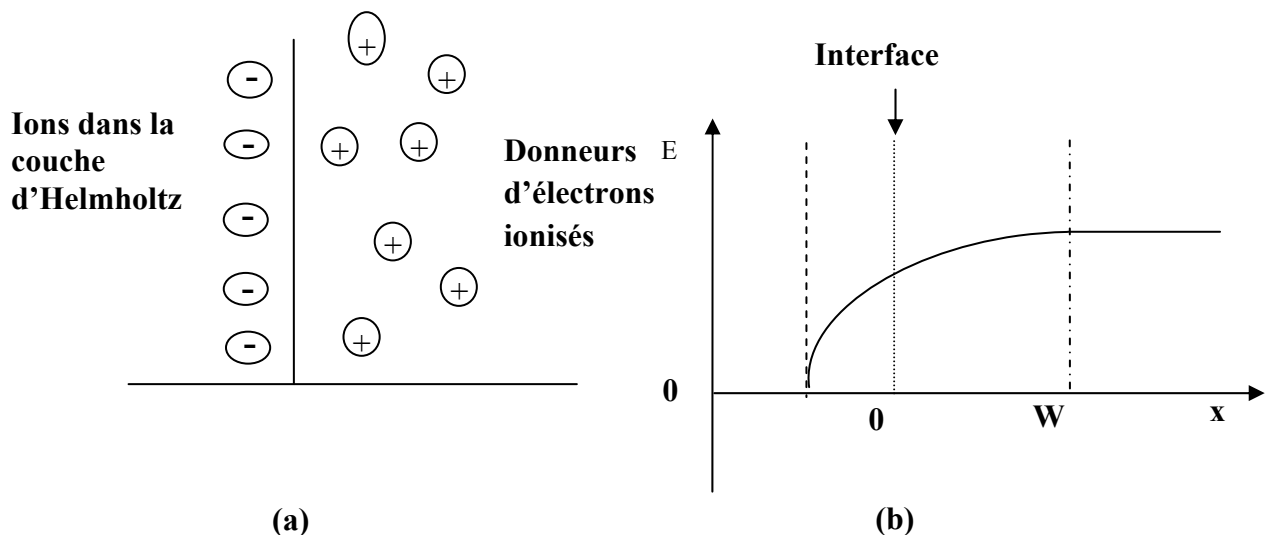


Figure II.5. courbe intensité/potentiel (I-V) pour un semi-conducteur de type (p) mis en contact d'une solution contenant un couple Oxred. (1) dans l'obscurité et (2) sous une irradiation lumineuse.

II.6. Structure énergétique d'un semi-conducteur, Potentiel de pliage des bandes

II.6.1. Un semi-conducteur plat

Nous considérons la distribution du potentiel à l'interface de semi-conducteur/électrolyte qui résulte d'une distribution de la charge ; ceci est lié à une différence de potentiel des niveaux de Fermi entre l'électrolyte ($-qE_{(R/ox)}$) et le semi-conducteur ($-qE$). De part et d'autre de l'interface se présentent deux couches : la couche d'Helmholtz dans la phase électrolyte où règne une distribution de la charge, notamment en cas d'une concentration élevée du soluté à traiter ($> 0,5M$). La deuxième couche est bien la région de la charge spatiale, caractérisée par une largeur W , pleine de trous (type p) ou bien d'électron (type n) ; la largeur de cette couche est étroitement liée à la concentration de l'agent générateur (ou accepteur) d'électron incorporé dans le média semi-conductrice. Après contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte, les deux niveaux de Fermi s'alignent via la formation de cette double couche électronique, une distribution de potentiel ainsi apparaît [59] (Figure II.6).



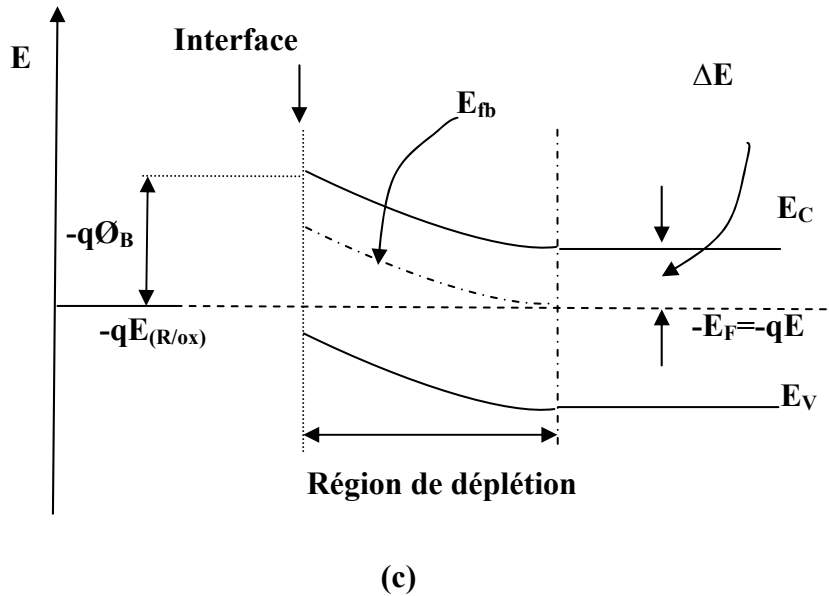


Figure II.6. Les phénomènes d'interface semi-conducteur (*type n*)/ électrolyte :

(a) distribution de la charge, (b) distribution de potentiel, (c) pliage des bandes.

II.6.2. Forme d'une particule

Dans la plus part des applications, un semi-conducteur est utilisé sous une forme de poudre afin d'avoir une surface spécifique la plus grande possible pour augmenter son efficacité. Nous assimilons une particule du média photocatalytique à une sphère de rayon R . Quand les deux *Fermi* s'alignent et l'équilibre est atteint, le niveau d'énergie à l'interface est fixe, d'où l'apparition de la région de déplétion.

Le potentiel de pliage des bandes énergétiques dans un semi-conducteur est donné par l'équation de Poisson-Boltzmann [59] :

$$\phi = \frac{kT}{6eL_D^2} (r - R + W)^2 \left[1 + 2 \frac{R-W}{r} \right] \quad (\text{II.3})$$

Le maximum de pliage est donné comme suit :

$$\phi = \left(\frac{kTR^2}{6eL_D^2} \right) \quad (\text{II.4})$$

L_D : longueur de diffusion ;(m)

T : température (K);

W : longueur de la région de charge spatiale ; (m)

R : rayon particulaire (m) ;

k : constante de Boltzmann ; (-)

e : charge élémentaire (cb).

L_D et W sont donné par :

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 N_A} \right)^{1/2} ; \quad W = \left(\frac{2 \phi_{SC} \epsilon \epsilon_0}{e N_A} \right)^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Avec

ϵ : Constante diélectrique du matériau.

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$)

Pour le cas d'une particule ayant une dimension plus grande que la largeur de la région de charge spatiale ($R \gg W$), le potentiel de pliage ϕ_0 au centre de la particule devient équivalent à ϕ_{SC} ; les figures montrent ce potentiel pour les deux cas de particule, grande et petite dimension ($R \ll W$). Pour le cas où $R = L_D$, le potentiel de pliage devient très petit, estimé de l'ordre de 10^{-4} V ; donc, contrairement à une surface plane, la séparation des paires e^-/h^+ photogénérés n'est pas responsable sur l'apparition de la couche de déplétion [59].

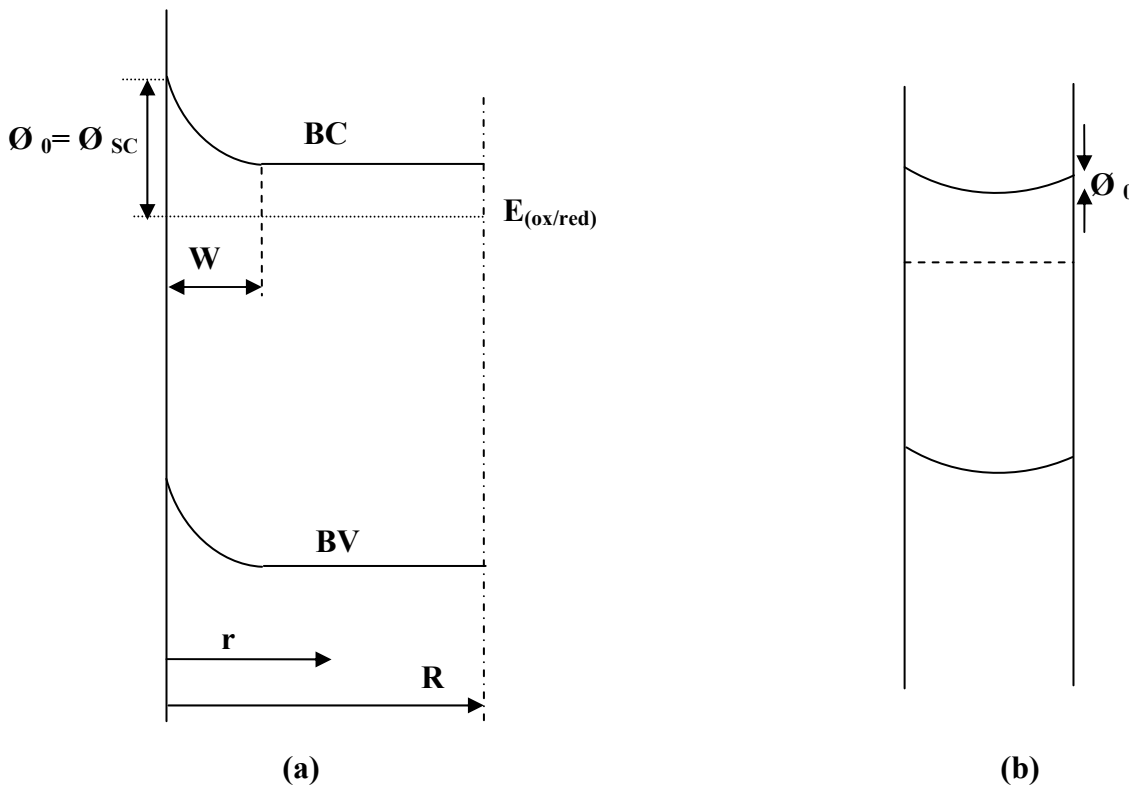


Figure II.7. (a) Grande particule, (b) Petite particule

II.7. Méthode optique de mesure du gap

Nous traçons la réflectance diffuse ($R \%$) en fonction de la longueur d'onde (λ), le point d'inflexion correspond à λ_0 . La largeur de la bande interdite E_g (eV) est évaluée à partir de ce tracé, en utilisant l'expression :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} \quad (\text{II.6})$$

h : constante de Planck ($= 6,62 \cdot 10^{-34}$) ;

c : vitesse de la lumière ($= 3 \cdot 10^8$ m/s).

La largeur de la bande interdite peut être déterminée en traçant $(\eta h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$; η est le rendement quantique et $(h\nu)$ l'énergie du photon. La valeur de n , déduite à partir de la mesure de la réflectance diffuse, détermine la nature de la transition. On distingue deux cas : Le cas d'une transition directe ($n=2$) ; elle correspond à la largeur minimale de la bande interdite, un électron et un trou sont créés suite à une absorption d'un photon. Le cas de la transition indirecte ($n=1/2$) concerne la largeur maximale de la bande interdite et elle fait intervenir un photon et un phonon¹. Un semi-conducteur à transition directe (Figure II.8.a) [59] possède un minimum de la bande de conduction qui correspond au maximum de la bande de valence. En revanche, un semi-conducteur dont le minimum de la bande conductrice ne correspond pas au maximum de la bande de valence est appelé un semi-conducteur à transition indirecte (Figure. II.8.b) [59].

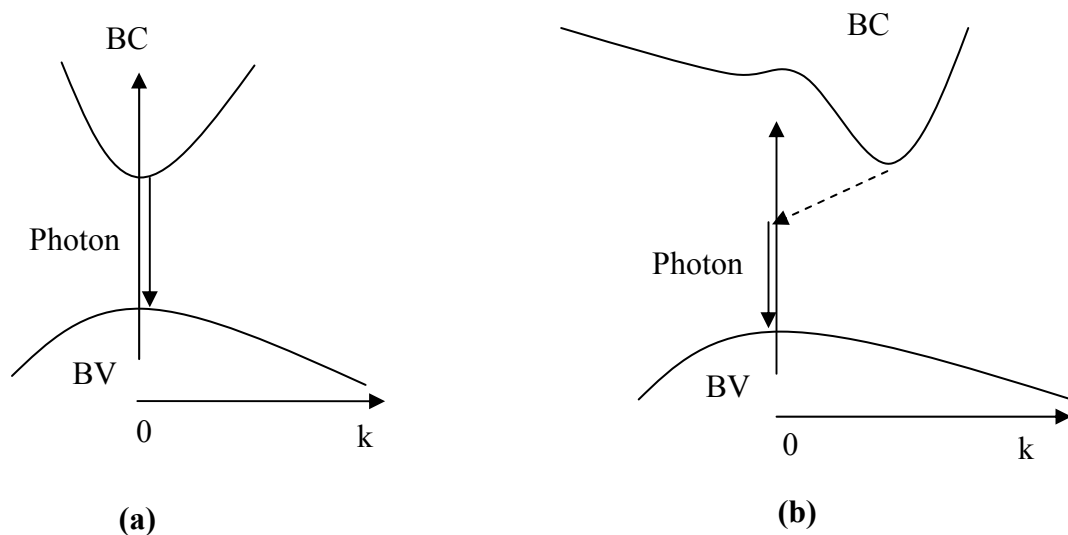


Figure II.8. (a) Semi-conducteur à transition directe, (b) Semi-conducteur à transition indirecte

¹Un photon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin- un paquet élémentaire de vibration : lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie ν gagne ou cède de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$.

II.8. Mobilité

Au sein d'un solide, la mobilité d'un électron (ou d'un trou) relie sa vitesse de diffusion au champ électrique. $v_d = uE$. Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, les électrons sont accélérés. Mais ils rentrent en interactions avec les atomes et décélèrent à cause des chocs. Pour modéliser la vitesse des électrons et donner une expression de cette mobilité, on peut utiliser le modèle de Drude. On indique dans cette approche que la mobilité d'une particule est donnée par : $u = q\tau/m^*$ où q est la charge élémentaire, τ le temps moyen entre deux collisions et m^* est la masse particulaire effective [58].

Dans un semi-conducteur, la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous. Elle s'exprime souvent en $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Elle dépend largement des impuretés et de la température. Quand un porteur est dominant, la conductivité est proportionnelle à sa mobilité.

III. Synthèse et caractérisation du photocatalyseur

III.1. les caractéristiques des matières premières

Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant II.3

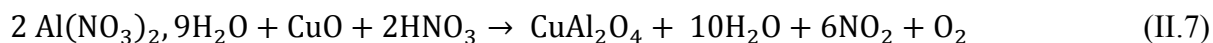
Tableau II.3. Produits chimiques utilisés.

Produit	Marque	PM (g/mole)	d_4^{20}	Pureté (%)	T _{Ébullition} (°C)	T _{fusion} (°C)
CuO	Riedel et Haem	79,5	6,31	98	2000	1201
HNO₃	Merck	63	1,4	65	121	-41,6
H₂SO₄	Merck	98,1	1,8	98,5	340	3
Al(NO₃)₂, 9H₂O	Fluka	313	1,72	pur	135	73
C₇H₆O₃	Fluka	138	1,44	>99,5	211	159
K₂Cr₂O₇	Merck	294,2	2,7	99,5 %	500	398
(NH₄)₂Fe (SO₄)₂, 6H₂O	Labosi	391,8	1,86	Pur	-	-
Acide Oxalique	Merk	126,07	1,653	99	160	101,5

La photo activité dépend considérablement des conditions opératoires de synthèse du semi-conducteur. Plusieurs types de synthèse sont utilisés pour la synthèse des semi-conducteurs (nitrate, humide, sol gel, etc.), nous avons retenu celle qui améliore la surface spécifique de cet oxyde « la synthèse par voie nitrate » :

III.2. Mode opératoire de la synthèse du matériau CuAl₂O₄ par voie humide

Le matériau (CuAl₂O₄) est préparé à partir d'un mélange molaire stœchiométrique de CuO et de Al(NO₃)₂, 9H₂O. Le mélange est ensuite chauffé sur un bain de sable en présence d'acide nitrique concentré jusqu'à obtention d'une solution verdâtre. La réaction se fait conformément à l'équation suivante :



La solution est ensuite évaporée dans un bain de sable puis dénitrifiée vers 600 °C. La poudre amorphe ainsi obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate puis chauffée à l'air à 850°C dans un creuset de platine pendant 8 heures avant de subir un traitement thermique à 850 °C. Plusieurs recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure CuAl₂O₄ comportant les raies d'une phase unique confirmée par diffraction X.

III.3. Techniques de caractérisation du matériau

III.3.1. Diffraction X de CuAl_2O_4

Les analyses par diffraction X sur le CuAl_2O_4 ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Siemens D5000) en utilisant un rayonnement monochromatique d'une anticathode en cuivre. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés. La phase pure est confirmée par diffraction X en accord avec la fiche ASTM (JCPDS N° 33-0448) relative au spinelle CuAl_2O_4 (annexe). CuAl_2O_4 cristallise dans le système cubique, le paramètre de maille $a = 8,064 \text{ \AA}$ est en bon accord avec celui donné dans la littérature [60]. Le spectre de diffraction de CuAl_2O_4 est représenté par la Figure II.9.

La taille (d) du cristal est déterminée à partir de l'équation empirique donnée par Scherrer [61] :

$$d = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

θ (rad): Angle de diffraction qui correspond au pic intense (311) ;

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde de l'anticathode en cuivre

β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic intense (311).

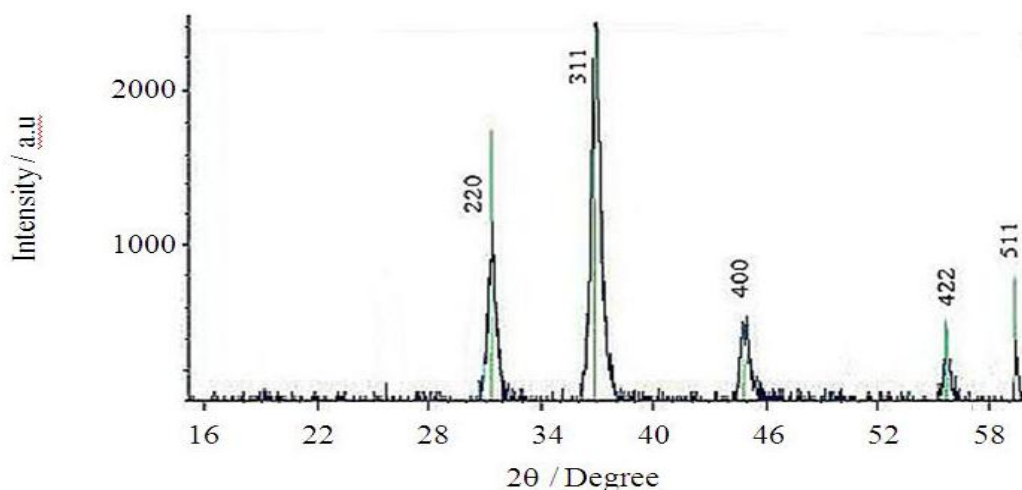


Figure II.9. Diffraction-X de CuAl_2O_4

❖ Evaluation de la surface spécifique (S_{sp})

La surface spécifique (S_{sp}) de l'oxyde est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline supposée sphérique à la masse de cette dernière.

$$S_{sp} = \frac{s}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho_{ex} \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho_{ex} r} \text{ Avec } r = \frac{d}{2} \quad (\text{II.9})$$

D'où la relation :

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho_{ex} d} \quad (\text{II.10})$$

Où ρ_{exp} ($5,45 \text{ g/cm}^3$) est la masse volumique expérimentale de l'oxyde CuAl_2O_4 . Les résultats sont reportés dans le tableau II.4.

ρ_{ex} : Masse volumique expérimentale (kg/m^3) ;

r : Rayon de la particule (m) ;

d : Diamètre de la particule (m)

La particule du photocatalyseur est assimilée à une sphère de diamètre d . d'après les calculs du paramètre de la maille a° , on trouve que le solide possède une structure spinelle cubique. La masse volumique du photocatalyseur est calculée d'après la relation suivante :

$$\rho_{ex} = \frac{m}{V} = \frac{\frac{M}{N}}{V} = \frac{8M}{N a^3} \quad (\text{II.11})$$

$a^\circ = 8.086 \text{ \AA}$

$N = 6.023 \cdot 10^{23}$, nombre d'Avogadro.

M : masse molaire (g/mole).

V : volume du grain (m^3).

Le numéro « 8 » provient de la maille élémentaire qui comprend huit unités (molécules).

Les résultats sont reportés dans le tableau II.3.

Tableau II.4. Paramètres physiques de CuAl_2O_4

Oxyde	ρ_{exp} (g/cm^3)	S_{sp} (m^2/g)	d (nm)
CuAl_2O_4	4.55	71,42	20

• Description de la structure de type spinelle

La structure spinale est une juxtaposition de huit cubes avec un paramètre de maille avoisinant 8 \AA ; elle peut être décrite en termes d'empilement compacte cubique des anions avec la moitié des cavités octaédriques (sites B) et un huitième des cavités tétraédriques

(sites A) qui sont remplis avec des cations [60]. La formule générale de la structure spinale est AB_2O_4 , il existe huit des ces unités dans une maille élémentaire [62].

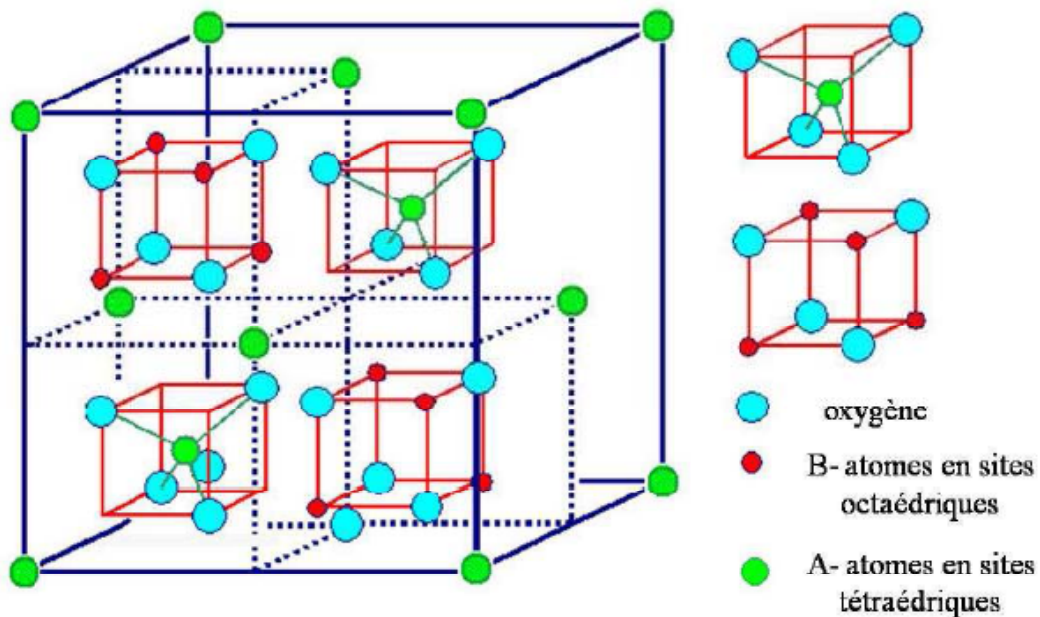


Figure II.10. Structure spinale cubique

Selon la distribution des atomes A et B dans ces sites nous différencions deux types de spinelles qui sont caractérisées par le paramètre γ qui représente la fraction des atomes B occupant les sites tétraédriques :

- Spinelle normal : dans cette structure l'atome A occupe les sites tétraédriques alors que les atomes B se trouvent dans des sites octaédriques ($\overset{t}{\text{A}}\overset{o}{\text{B}}_2\overset{o}{\text{O}}_4$). Dans ce cas, $\lambda = 0$ et $\lambda = \frac{1}{2}$.
- Spinelle inverse : la moitié des atomes B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié avec les atomes A occupent les sites octaédriques ($\overset{t}{\text{B}}[\overset{o}{\text{A}}\overset{o}{\text{B}}]\overset{o}{\text{O}}_4$). λ peut aussi prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ selon le traitement thermique que subit le composé [62]

• Mesure du rendement quantique

La mesure du rendement quantique donne des renseignements concernant la fraction de photons induits qui ont efficacement contribué dans l'activité photocatalytique. La fraction peut être exprimée en pourcentage toute en faisant le rapport entre les photons qui ont participé dans la génération des paires électron/trou et le nombre total des photons incidents.

Le rendement quantique η de la photo-réduction du Cr(VI) est défini par le rapport entre le nombre de photons effectifs ($n_{ef.}$) et le nombre de photons incidents ($n_{poly.}$) par unité de temps. Le nombre de photons effectifs est égal au nombre d'ions *Cr(VI)* réduits multiplié par trois car la réduction d'un ion de chrome nécessite trois électrons.

La quantité de *Cr(VI)* convertie pendant le temps t (~ 3 heures) est égale à la différence entre la concentration initiale en *Cr(VI)*, après adsorption (~ 15 ppm en bichromate) et la concentration finale (~ 0 ppm en bichromate). Le nombre de moles par litre de *Cr(VI)* converti est : $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ soit $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ dans les 200 ml utilisés. Le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réduction est donc $4,8 \cdot 10^{-5}$ moles d'électrons ; il est égal au nombre de moles de photons effectifs.

$$\text{Donc } (n_{ef.}) = \mathcal{N} \times 4,8 \cdot 10^{-5} \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ photons}$$

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ nombre d'Avogadro}$$

Pour mesurer le nombre de photons total ($n_{poly.}$), nous avons mesuré tout d'abord le flux lumineux qui frappe la surface du réacteur à l'aide d'un fluxmètre (Metrix) « *Gmbh & Co Testo 545* ». De plus, nous avons tracé le spectre de la lampe (Figure II.11), ce dernier nous donne la longueur d'onde moyenne du flux lumineux global (φ) qui a été obtenu par un calcul d'aire.

L'équation (II.12) sert à calculer l'énergie d'un photon émis à la longueur d'onde moyenne.

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{moy}}} \quad (\text{II.12})$$

h : constante de Planck, $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$;

c : vitesse de la lumière, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$;

λ_{moy} : longueur d'onde moyenne.

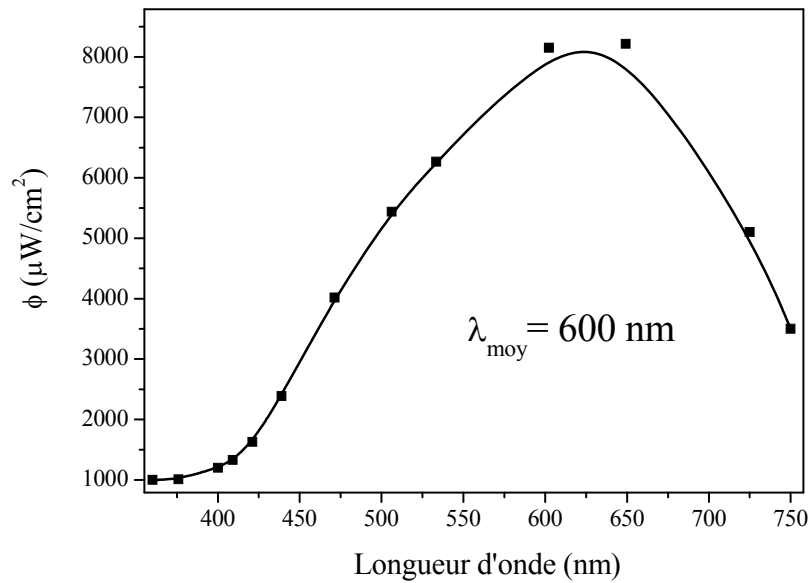


Figure II.11. Spectre de la lampe

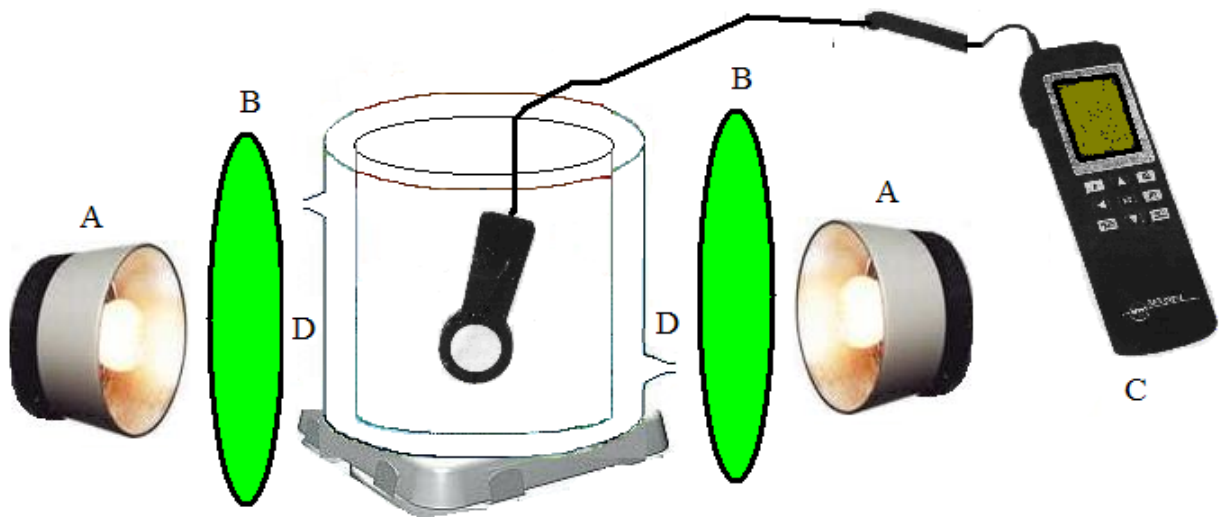
Après avoir calculé l'énergie totale qui est le flux (ϕ) mesuré à la longueur moyenne multiplié par la section du réacteur (S_R) et le temps global de l'expérience (3 h), le nombre de photons total égale au rapport entre l'énergie totale et celle d'un photon calculée à partir de l'équation (II.12).

Les différents résultats sont résumés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Résultats de calcul du rendement quantique

λ_{mo} (nm)	E_{photon} (J)	ϕ ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	S_R (cm^2)	E_{total} (J)	N_{total}	$N_{Photon\ Exploité}$	η (%)
600	$3,31 \cdot 10^{-19}$	11450	78,5	18087	$2,54 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{19}$	0,11

Le rendement quantique est très faible, ceci est due au fait que le processus photocatalytique est étroitement lié à la surface spécifique du photocatalyseur soumise au flux lumineux incident, ce dernier ne frappe qu'une surface égale à la section du réacteur. En effet, la surface illuminée ne représente que 0,22 % de la surface totale offerte par la masse du photocatalyseur en suspension.



A : lumière poly-chromatique (Tungstène)

C : mesure de flux lumineux

B : filtre coloré

D : lumière monochromatique

Fig. 37 : Dispositif de mesure de flux lumineux

III.3.2. Analyse Infra Rouge IR

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de *KBr* auquel on additionne une petite quantité de la poudre à étudier. Le spectre IR de CuAl_2O_4 est enregistré dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Figure II.12). Le spectre montre des pics en 584 cm^{-1} et 460 cm^{-1} ce qui est en accord avec le résultat publié dans la littérature. De plus, il existe deux pics dans la gamme $450\text{-}800\text{ cm}^{-1}$; ceci indique que le Crystal obtenu par voie nitrate est un spinelle [63].

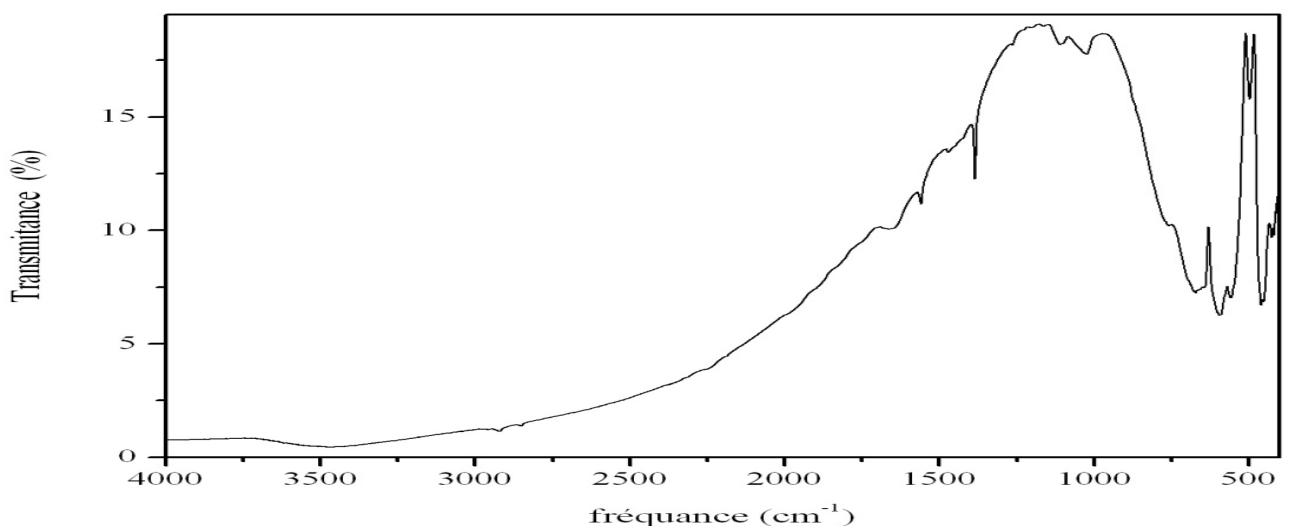


Figure II.12. Analyse infrarouge de CuAl_2O_4

III.3.3. Mesure du gap

Dans le but de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g), cette valeur est déterminée grâce à la partie linéaire de la courbe $(\eta h\nu)^n = f(h\nu)$ portée en figure II.13,. Cette relation est en accord avec le modèle de Gartner [64]. La relation entre le rendement quantique (η) et l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime comme suit :

$$(\eta h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.13})$$

A : est une constante

n : = paramètre de transition, n = 2 (transition directe), n= 0,5 (transition indirecte).

La Figure II.13 donne $(\eta h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$; E_g est déterminé par la valeur de $(h\nu)$ lorsque $(\eta h\nu)^2$ tend vers 0.

La partie la plus linéaire est obtenue avec n = 2 indiquant ainsi que la transition optique est directe. Le gap est évalué à $E_g = 1.7 \pm 0,02$ eV.

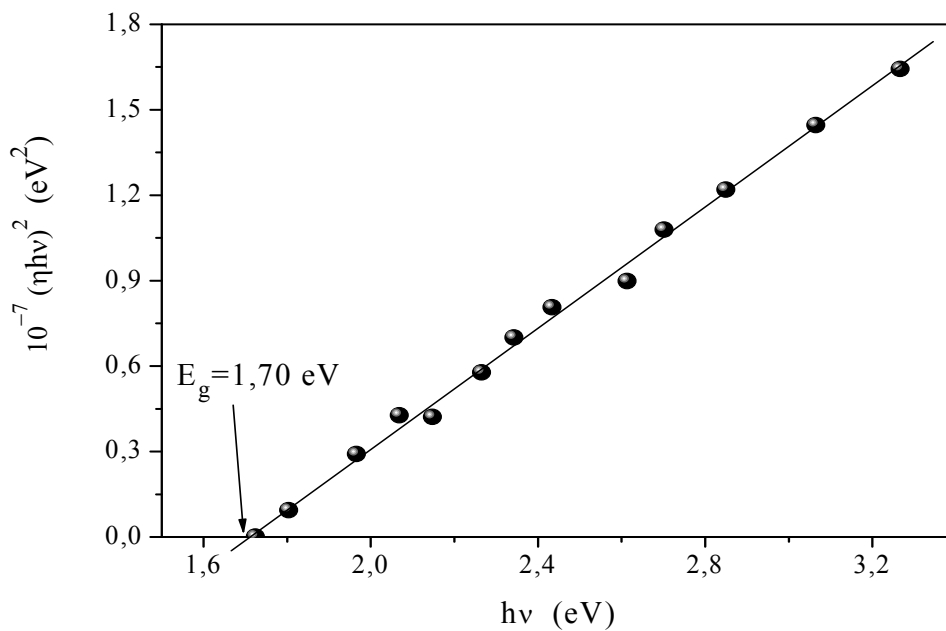


Figure II.13. Détermination du gap de CuAl_2O_4 , transition directe, n=2.

III.4. Caractérisation photoélectrochimiques

III.4.1. Appareillage utilisé

La caractéristique Intensité-Potentiel (I-V) ainsi que les mesures de capacitance à fréquence fixe ont été tracées au moyen d'une chaîne de mesure électrochimique de type « radiometer analytical Voltalab 40 » (Figure II.14.)



Figure II.14. Dispositif de mesure la caractéristique intensité-potentiel [65].

La cellule électrochimique utilisée est constituée :

- D'une électrode auxiliaire en platine (Radiomètre Analytical XM140) ;
- D'une électrode de référence au calomel saturé (tous les potentiels seront exprimés par rapport à cette électrode).
- D'une électrode de travail constituée par une pastille de l'échantillon à étudier.

Le contact entre la pastille et le fil de cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée sur une face de la pastille (figure II.15). Les trois électrodes plongent dans une solution de $NaOH$ de concentration (1M), sous atmosphère d'azote (barbotage) pour éliminer l'oxygène. La cellule est éclairée par une lampe à filament en tungstène de 200W.

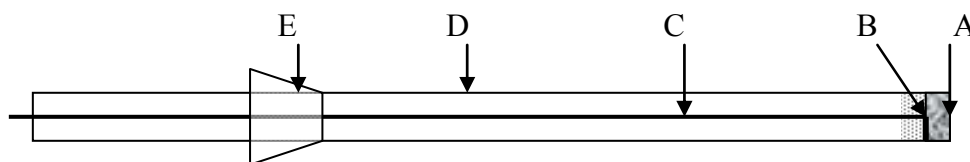


Figure II.15. Electrode de travail [65]

A : Pastille CuAl_2O_4

D : Tube en verre

C : Conducteur en cuivre

B : Résine isolante

E : Rodage

III.4.2. Caractéristiques Intensité-potential ($I-V$) de CuAl_2O_4

La caractérisation photoélectrochimique de cet oxyde étudié dans ce présent travail est déterminée à partir des courbes Intensité-Potential ($I-V$). L'allure de ces courbes nous renseigne sur le type de conduction (p ou n) et nous permet de déterminer avec précision le potentiel où le photocourant commence à se manifester (séparation des paires (e^-t^+)). Un tel potentiel appelé potentiel de la bande plate (V_{bp}) est caractéristique du matériau. Sa valeur nous permet de positionner sur un diagramme énergétique les bandes de conduction et de valence.

Les propriétés photoélectrochimiques sont déterminées à partir des courbes ($I-V$) de CuAl_2O_4 tracées sous illumination et dans l'obscurité (Figure II.16); le point de séparation de ces deux courbes correspond au potentiel de la bande plate ($V_{fb}=V_{on}$); c'est le potentiel à partir duquel les paires (e^-t^+) se séparent, c'est-à-dire le point où le photocourant commence à se manifester [65].

La séparation des deux courbes dans le compartiment cathodique confirme que notre semi-conducteur est bien du type (p) [66].

Le photocourant I_{ph} augmente brusquement dans la région cathodique indiquant un dégagement de l'hydrogène [62].

La figure II.17 représente la caractéristique ($I-V$) cyclique de CuAl_2O_4 en absence de la lumière sans barbotage. Cette courbe présente un pic pour un potentiel ($0,59 \text{ V}_{/ECS}$) correspondant à l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} par insertion d'oxygène de l'air. Au retour, il apparaît un autre pic ($0,34 \text{ V}_{/ECS}$) traduisant la réduction réversible du cuivre.

Le courant observé $I(V)$ est inférieur à 3 mA.cm^{-2} indiquant une bonne stabilité électrochimique du catalyseur.

La figure II.17 insert montre la courbe Tafel du photocatalyseur en milieu acide (H_2SO_4 $\text{ph}\sim 2$). Les paramètres obtenus sont : potentiel de corrosion ($E=0,15 \text{ V}$), résistance de polarisation ($R_p=143,76 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$) et une vitesse de corrosion ($=3,61 \text{ mm/ans}$). Ces paramètres

montrent que ce photocatalyseur est très stable ; en effet, Ce matériau a déjà prouvé un bon comportement catalytique et une bonne stabilité chimique dans la photoproduction de l'hydrogène [66].

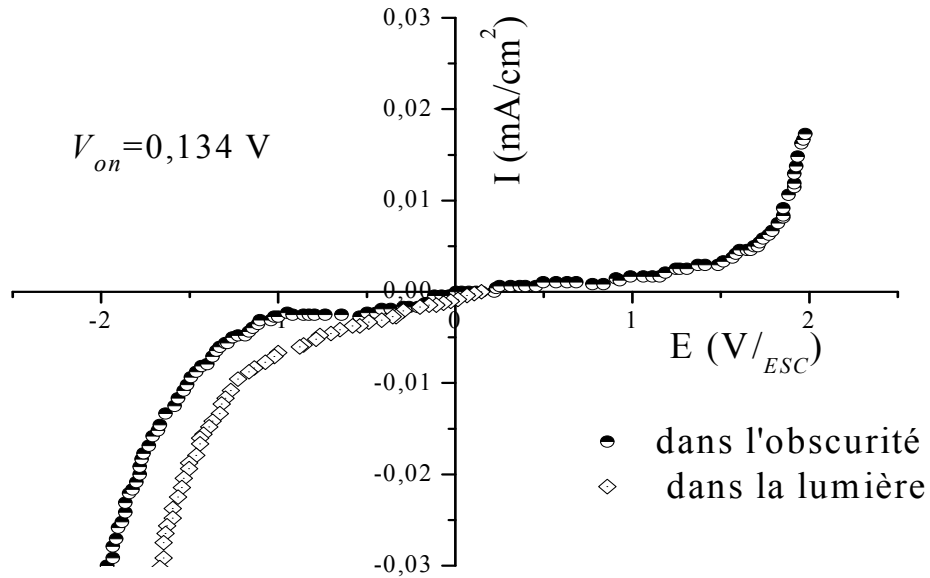


Figure II.16. Courbe (I-V) de CuAl_2O_4 dans KOH 1M dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

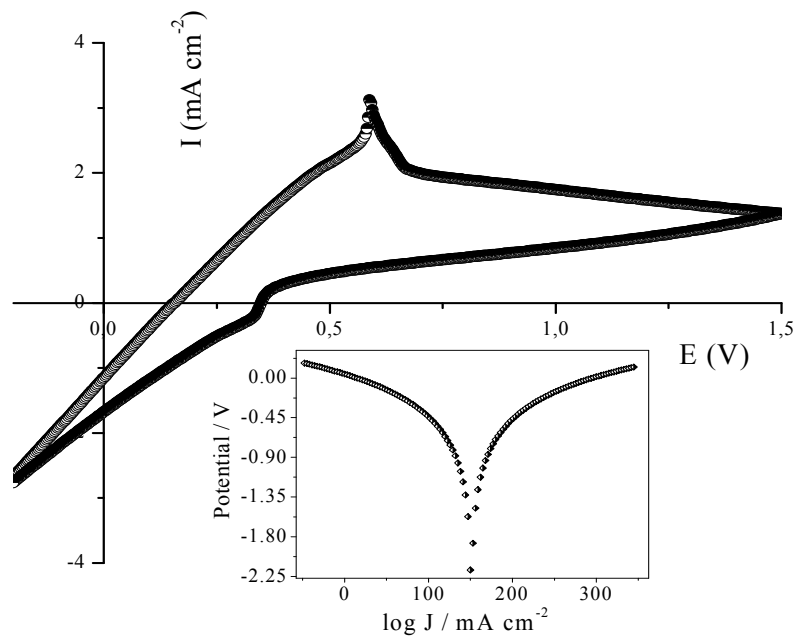


Figure II.17. Courbe I-V de CuAl_2O_4 en absence de lumière

III.4.3. Mesures capacitives à fréquence fixe

Cette méthode consiste à mesurer la capacité totale de l'interface semi-conducteur/solution en fonction de la polarisation à fréquence fixe. Le potentiel de la bande (V_{fb}) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface (Figure II.18).

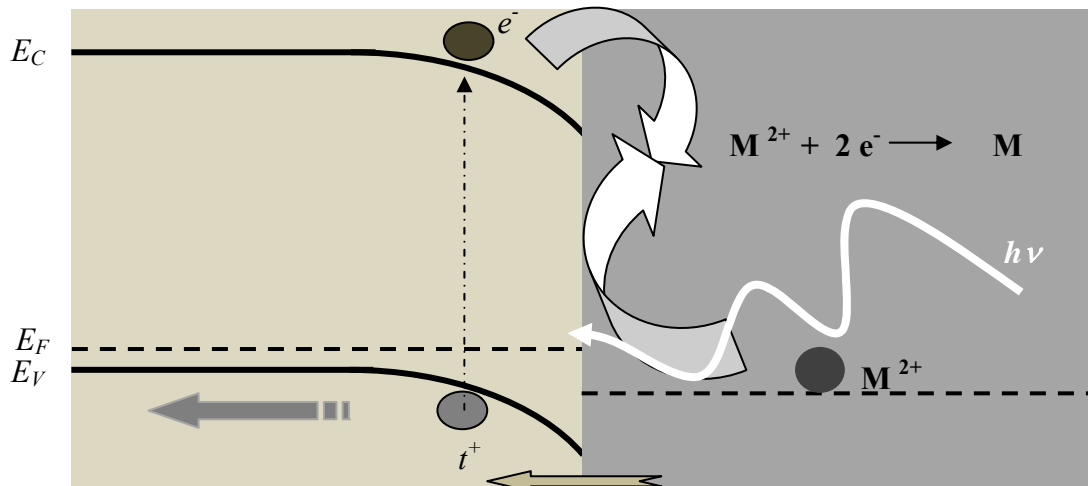


Figure II.18. Interface semi-conducteur/solution.

La valeur de ce potentiel est donnée par la relation de Mott-Schottky [67]

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_a} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{II.14})$$

e : Charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ Cb) ;

ϵ : Constante diélectrique du matériau, ($\epsilon \sim 50$) ;

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Cb.V.m⁻²) ;

N_a : Densité des porteurs de charge (m⁻³) ;

V_{fb} : Potentiel de la bande plate (V) ;

k : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) ;

T : Température (K).

C'est l'équation d'une droite pour laquelle $V = V_{fb}$ lorsque $\frac{1}{C^2} \rightarrow 0$. On obtient $V_{fb} \sim + 0,45$ V/ECS.

La Figure II.19 représente $\frac{1}{C^2}$ en fonction de V pour une fréquence de 20kHz.

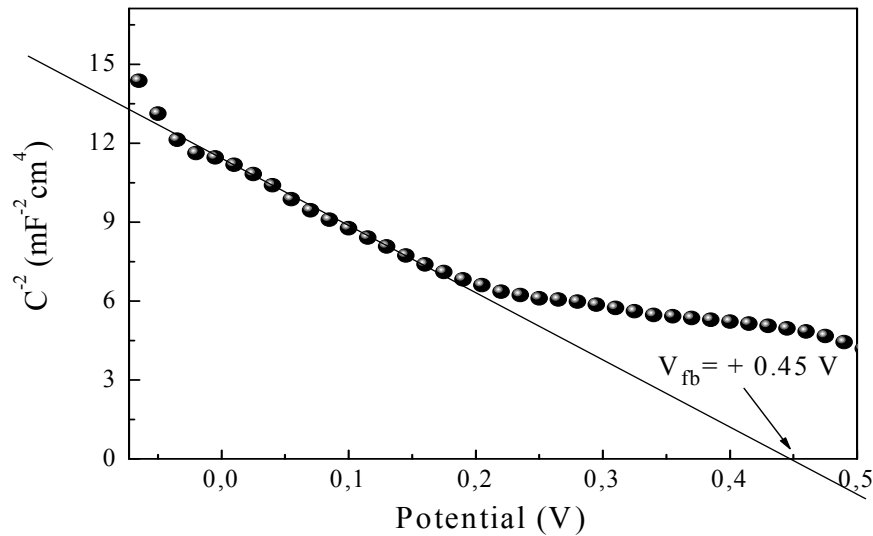


Figure II.19. C^{-2} en fonction du potentiel à fréquence fixe (20 kHz) dans H_2SO_4 0,05 M.

III.4.4. Facteur de forme (FF)

Le facteur FF a été mesuré sur l'électrode $CuAl_2O_4$ combinée à une électrode de platine dans une solution de $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Le facteur de forme qui représente l'idéalité du système photoélectrochimique est donné par :

$$FF = \frac{J_{\max} U_{\max}}{J_{sc} U_{OC}} \quad (II.15)$$

J_{\max} : le photocourant maximal ($\mu A/cm^2$) ;

U_{\max} : le photovoltage maximal (V) ;

J_{sc} : le photocourant du court circuit ;

U_{OC} : le photovoltage du circuit ouvert.

Le produit $I_{\max} \cdot E_{\max}$ mesure le pouvoir maximale. I_{sc} et E_{OC} sont respectivement le courant du court circuit et le potentiel du circuit ouvert.

Le facteur de forme doit être près de l'unité pour une cellule photoélectrochimique efficace dans le cas idéale. Dans notre cas, la faible valeur du facteur de forme (FF= 0,23) peut être attribuée au fait que la solution ne contient pas de capteur de trou et/ou bien à la faible conductivité ainsi que les dimensions des grains. Evidemment, l'absence des capteurs de trous

diminue l'efficacité de la séparation de la charge et la vie des porteurs de charge. La faible valeur du FF est une bonne indication sur la possibilité d'utiliser le CuAl_2O_4 sans être sacrifié [68].

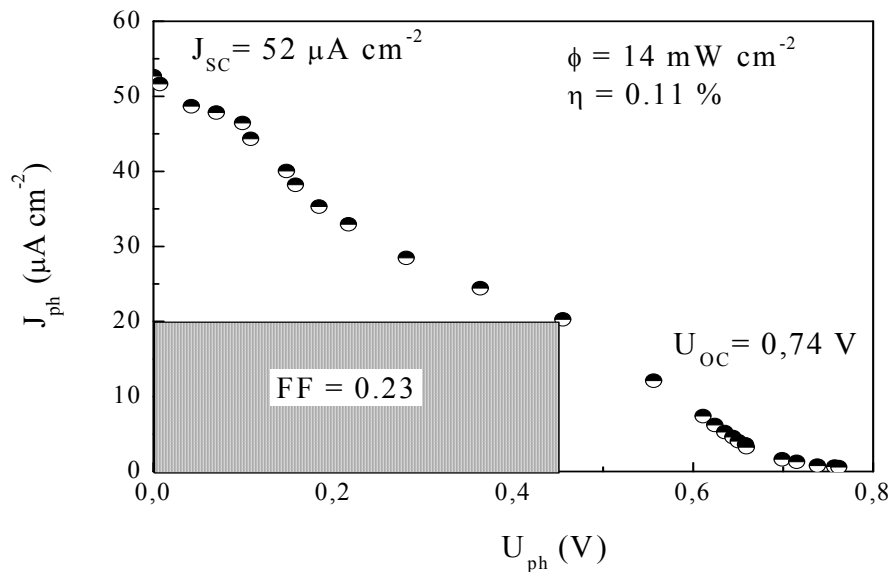


Figure II.20. Caractéristiques Photocourant-photovoltage pour le CuAl_2O_4 à PH=2 sous illumination

Tableau II.6. Valeurs des paramètres physiques de CuAl_2O_4

Paramètre	E_g (eV)	V_{fb} (V)	E_a (eV) [62]	ρ_{300K} (Ω cm).	FF
Valeur	1,70	0,45	0,2	$2,6 \times 10^{+3}$	0,23

ρ_{300K} : Résistivité électrique à 300 K (Ω cm).

III.5. Etude photoélectrochimique de TiO_2

L'oxyde de titane utilisé dans ce travail est de type anatase (la forme la plus active) préparé par la méthode sol-gel dans le but d'avoir une surface spécifique la plus élevée. Le TiO_2 est l'oxyde le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse, il a été étudié par plusieurs auteurs et ces propriétés photoélectrochimiques sont disponibles dans la littérature [69].

Les principales propriétés photoélectrochimiques sont les suivantes :

$$E_g = 3,2 \text{ eV}$$

$$V_{fb} = -0,6 \text{ V}$$

III.6. Diagramme énergétique de l'hétérojonction CuAl₂O₄/TiO₂

La détermination préalable des caractéristiques photoélectrochimiques et électriques, telles que la valeur du potentiel de la bande plate V_{fb} , et la bande interdite E_g permettent de localiser sur le diagramme énergétique la bande de conduction de CuAl₂O₄ par rapport au vide (Figure II.21).

La détermination de $V_{fb} = 0,45$ V permet de prévoir le potentiel de la bande de conduction de CuAl₂O₄. Cette dernière est positionnée par rapport au vide par la relation (VI.12):

$$V_{BC} = V_{fb} + |e|E_a - |e|E_g + V_H \quad (\text{VI.12})$$

où V_H est une correction de potentiel, due à l'adsorption des ions (OH⁻) et (H₃O⁺) qui sont à caractère cationique et dérivent de l'orbitale Cu-3d. Ceci implique une faible adsorption d'ions OH⁻ et H₃O⁺.

A partir de l'expression précédente, une valeur du potentiel de V_{BC} de -1,05 V (-3,69 eV/vide) est obtenue. Cette dernière confirme le caractère cationique de la bande de valence dont le potentiel est obtenu à partir la relation suivante:

$$E_{BV} = V_{fb} + E_a = 0,65 V_{ECS} \quad (\text{VI.13})$$

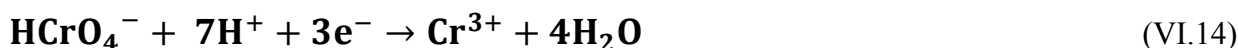
ECS : électrode de référence au calomel saturé.

Le positionnement des bandes d'énergie de TiO₂ est obtenu de la même manière.

Tableau II.7. Propriétés électrochimiques

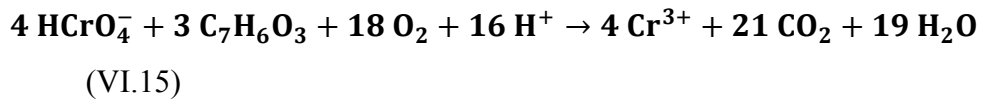
Composé	E_g (eV)	V_{fb} (V/ECS)	V_{BV} (V)	V_{BC} (V)
CuAl ₂ O ₄	1,7	0,134	0,65	-1,05
TiO ₂	3,2	-0,6	2,4	-0,8

De point de vue thermodynamique, le transfert de charges entre particules constituant la jonction se fait de CuAl₂O₄-BC vers TiO₂-BC (Figure V.13.). Inversement, les trous passent de TiO₂-BV vers CuAl₂O₄-BV. De plus, le potentiel du couple HCrO₄⁻/Cr³⁺ se situe à +0,585 V déterminé par potentiométrie.



Cette valeur devrait permettre la réduction spontanée du Cr(VI) par TiO₂, mais pas par CuAl₂O₄ car sa bande de valence est moins positive que le potentiel de réduction du couple HCrO₄⁻/Cr³⁺.

La jonction p-CuAl₂O₄/n-TiO₂, thermodynamiquement, possède une force pour inciter la réaction suivante :



L'efficacité sur l'hétérojonction CuAl₂O₄/TiO₂ est attribuée à la différence de potentiel entre la bande BC-CuAl₂O₄ et celle de l'oxyde de titane TiO₂ ($E_{BC}\text{-CuAl}_2\text{O}_4 - E_{BC}\text{-TiO}_2 = 0.25\text{V}$). Cette différence est définie comme étant la force électromotrice d'électrons injectés dans la bande BC-TiO₂. Plus l'écart est important entre les deux bandes BC des semi-conducteurs, plus la séparation des paires (e⁻, t⁺) est efficace et par conséquent la recombinaison est moindre et la durée de vie des porteurs de charges sera importante, ces derniers diffusent en sens opposés vers les pôles de réduction et d'oxydation où ils subissent des réactions électrochimiques correspondantes.

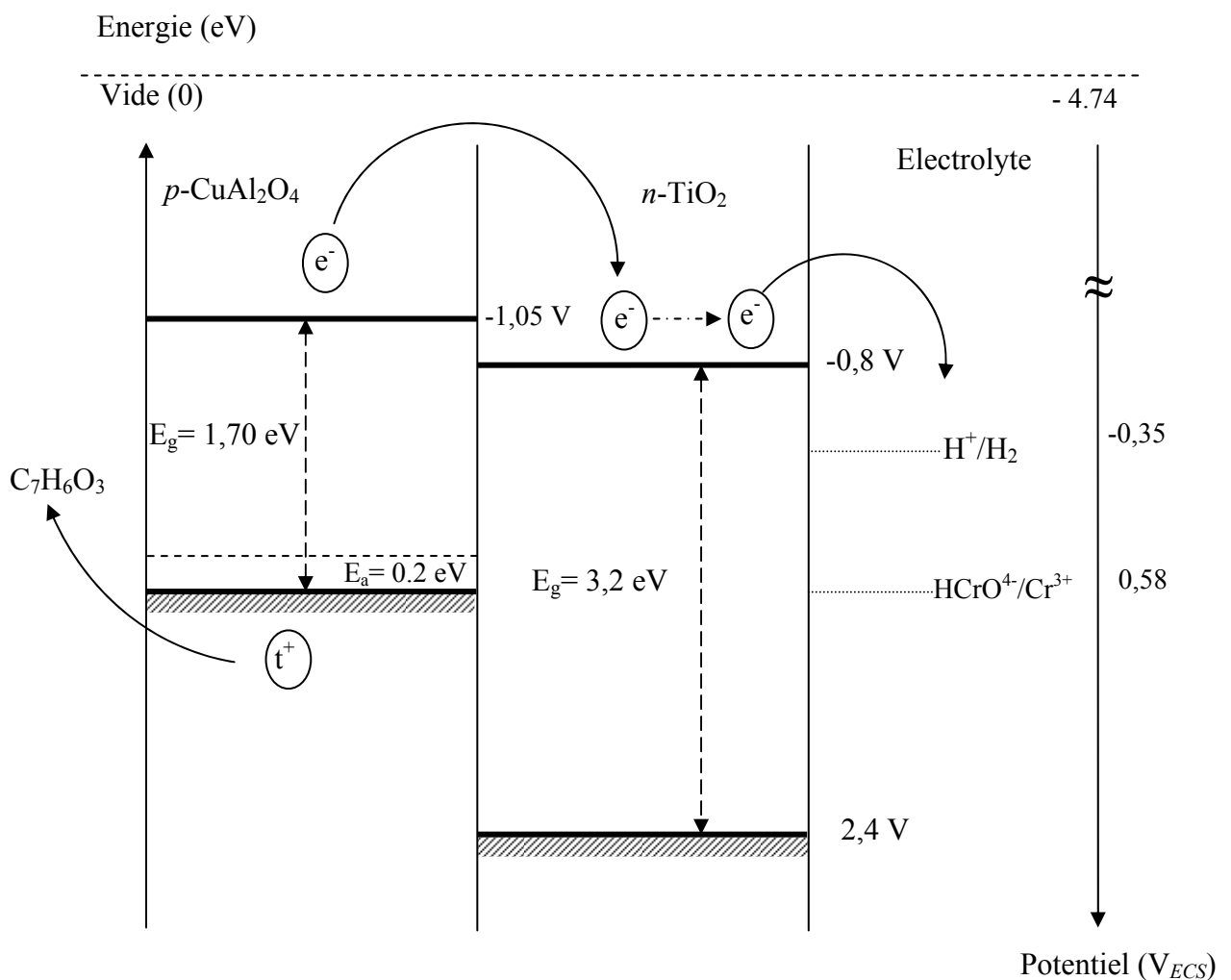


Figure II.21. Diagramme énergétique de l'hétérojonction CuAl₂O₄/TiO₂

Conclusion

Un semi-conducteur est un métal ayant une conductivité électrique proportionnelle à la température. C'est la caractéristique essentielle qui permet à ce type de métaux de générer des paires, électrons/trous, après avoir absorbé des photons sous une irradiation lumineuse dont l'énergie émise est supérieure ou égale à celle de la bande interdite. Ces paires ainsi produits ont la possibilité d'initier une réaction photoinduite capable de dégrader les polluants contenus dans l'électrolyte.

Chapitre III

Etude de la photoactivité Dans un photoréacteur

I.1. Introduction

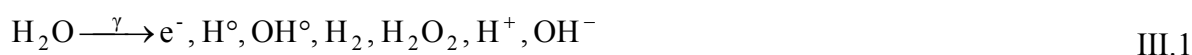
La photocatalyse hétérogène est une science pluri disciplinaire. Elle fait appel à des connaissances complexes dans le domaine de la physique des semi-conducteurs et des interfaces ; ces derniers dépendent du type de l'application souhaitée. La photocatalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant minéraliser la matière organique et réduire les nitrates et les métaux lourds. Bien qu'elle soit très efficace dans le traitement de très faibles concentrations, la photocatalyse s'inscrit parmi les méthodes les plus engageantes en prenant le relai dans des systèmes couplés (hybride).

I.2. Procédés d'Oxydation Avancés (POA's)

Les nouvelles techniques récemment développées, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA's), sont très efficaces pour dégrader les matières organiques-non-dégradables par rapport aux méthodes ordinaires telles que, fluctuation, précipitation, et absorption sur le charbon. Le traitement chimique par POA's conduit à la minéralisation totale des polluants en CO₂. Les POA's sont basés sur la génération et l'usage des radicaux hydroxyles comme des oxydants primaires pour dégrader les matières organiques-non-dégradables. Les POA's les plus efficaces sont : les systèmes UV-peroxyde, ozone ou processus photo-Fenton. Les trois POA's qui sont issus ces dernières années sont la photocatalyse, la sonolyse et la radiolyse gamma [70].

I.2.a. Radiolyse

Elle est basée sur l'interaction rayon ionisant-milieu traversé, il résulte d'un : électron, photon, neutron et ion lourd chargé. Le plus utilisé est le rayon Gamma émis par le ⁶⁰Co (photons de 1,17-1,33 MeV), soit par le ¹³⁷Cs (photons d'environ 660 keV) [70]. En ionisant le milieu aqueux ou éthanolique et en produisant (en quelques nanosecondes) des espèces radicalaires. En présence d'air, l'hydrogène et les électrons sont attirés vers l'oxygène et forment des radicaux peroxydes H₂O[°] et O₂^{°-}. Le soluté subit l'effet de ces radicaux ainsi formés.



NB : la radiolyse Gamma est utilisée pour étudier des molécules d'intérêt biologique telles que les protéines, lipides, et glucides afin de désigner les sites d'attaques des radicaux et les mécanismes réactionnelles.

I.2.b. Sonolyse

Cette technique utilise les ultrasons pour dégrader les polluants en milieu aqueux. La propagation de ces ondes engendre la formation des microbulles où il règne des conditions de Température et de Pression extrêmes en favorisant la formation des OH^\cdot et HOO^\cdot . La gamme est supérieure à 400 kHz qui est la plus favorable pour la formation de OH^\cdot [70].

I.3. La catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant saine à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de la barrière énergétique nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié, donc plus économique en termes d'énergie, tout en garantissant le même résultat final [71].

I.4. Catalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, minéraux, etc., adsorbés sur le catalyseur [71]. Il faut, en effet, qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir une réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.

I.5. La photocatalyse

Le terme photocatalyse est très vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière. Mais plutôt, sur l'accélération de la photoréaction à l'aide d'un catalyseur. Le terme photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou bien par réaction photoactivée.

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface d'un catalyseur. Le processus peut être photoréaction catalysée ou bien sensibilisée : si la photoexcitation se produit sur le catalyseur, lequel alors interagit avec une substance adsorbée, le processus est appelée photoréaction sensibilisée. Si la photoexcitation initiale a eu lieu sur la molécule adsorbée et qu'ensuite la molécule photoexcitée réagisse avec le catalyseur, on parle de photoréaction catalysée [71].

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 concernant le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap grâce aux travaux de Fujishima et Honda [72]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO₂ (type rutile). Cependant, la conversion de l'eau en hydrogène n'est pas efficace à cause du pouvoir d'absorption de la lumière de soleil ; ce métal a une absorption fondamentale dans la région des ultraviolets.

Actuellement, les chercheurs portent l'intérêt sur d'autres méthodes d'application de la photocatalyse. La recherche s'est tournée vers la destruction des polluants par l'action des oxydes métalliques semi-conducteurs dans un milieu aqueux.

I.5.1. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation d'un oxyde métallique semi-conducteur par une source lumineuse d'une longueur d'onde à laquelle l'activité photocatalytique doit être maximale. Un électron excité va passer de la bande de valence (BV), en créant un site d'oxydation (trou h⁺), vers la bande conductrice (BC), en créant un site de réduction (électron e⁻).



Les électrons réagissent avec les accepteurs des électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes. Le rôle de ces réactions est de limiter la recombinaison des charges.



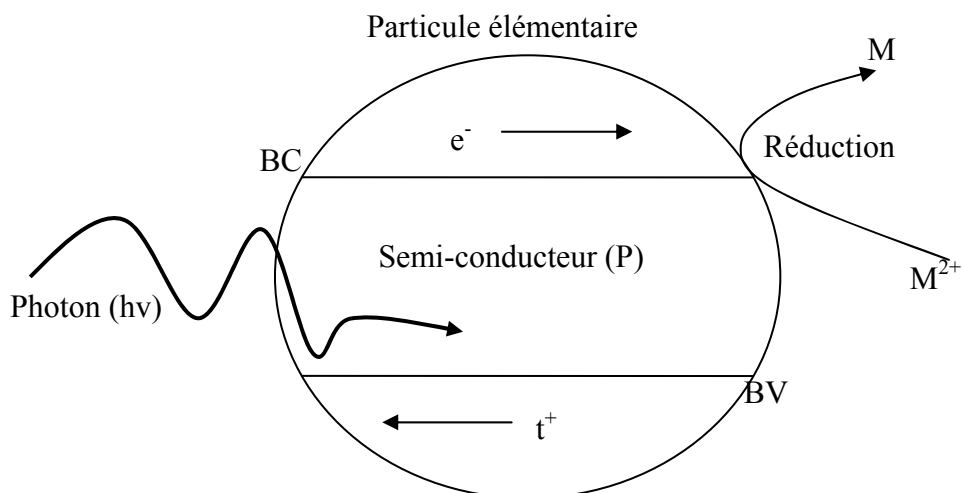


Figure. III.1. Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électron tels que l'eau, les anions OH^- et les polluants organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxydes.



En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans la réaction de dégradation photochimique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. Il existe plusieurs solutions pour remédier cet inconvénient : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [73] (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement U.V.) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, etc.) [74].





Le peroxyde d'hydrogène a double avantage d'absorber dans l'U.V. et de conduire à la formation des nouveaux radicaux hydroxyles :



Les réactions photocatalytiques dépendent de l'intensité de la lumière incidente et de la surface spécifique du semi-conducteur (Figure.III.1).

Quand on illumine le semi-conductrice par une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$), des paires (e^-/t^+) sont générées sur une longueur (l) appelée longueur de pénétration de la lumière : $l=1/\alpha$, (α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde. Les paires ainsi générées sont alors séparées par un champ électrique de jonction au niveau d'une région dite région de la charge spatiale, au-delà de cette région, le pairs se combinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion de porteurs (Figure.III.2).

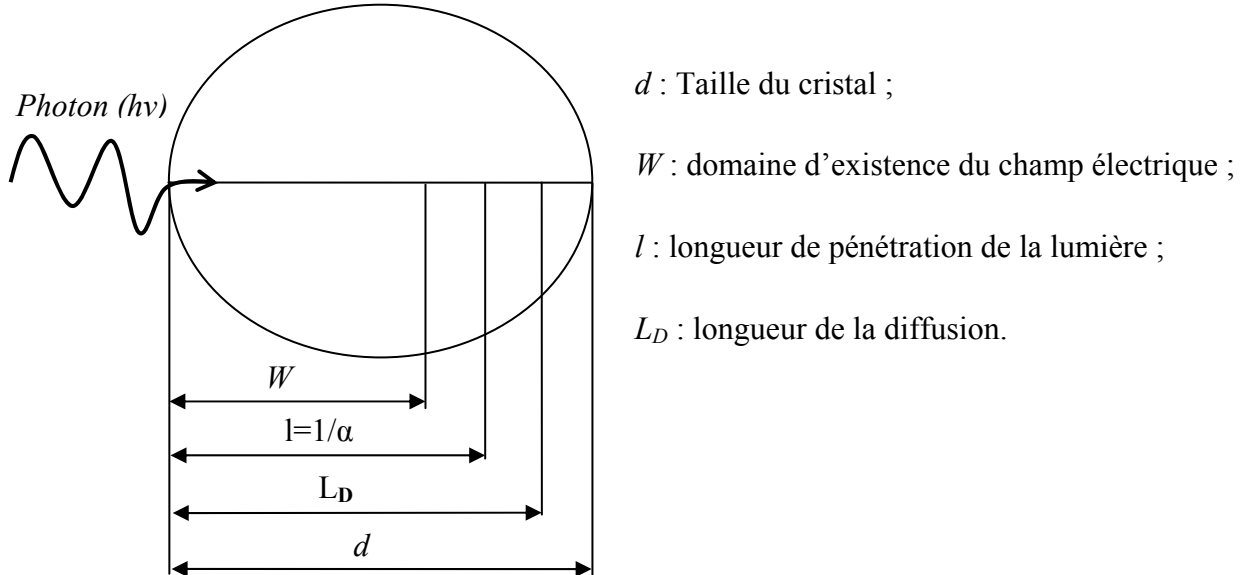


Figure.III.2. Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

La recombinaison des paires sera accompagnée par un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [75]. Pour l'effet radiatif, l'énergie est dégagée sous forme de photons émis par le matériau. Dans l'effet thermique, l'énergie induite sera dissipée au sein du réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter une telle recombinaison des paires, il faut

opérer dans des conditions de telle manière que la longueur de la région de charge spatiale¹ (W) soit plus grande que celle de la longueur (l) de pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être suffisamment séparées par le champ électrique de jonction.

Après une bonne séparation des paires, les électrons migrent vers l'interface semi-conducteur/électrolyte pour dégrader les polluants (métaux lourds pour notre cas).

I.5.2. Modèle cinétique de la photocatalyse

La photocatalyse en milieu aqueux est un procédé de catalyse hétérogène classique qui fait intervenir cinq étapes nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes à la surface du solide [76]:

- ❖ Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface de catalyseur ;
- ❖ Adsorption sur le catalyseur (au moins le composé cible) ;
- ❖ Réaction en phase adsorbée ;
- ❖ Désorption du (ou des) produit(s) de réaction ;
- ❖ Diffusion du (ou des) produit(s) dans la phase liquide.

La vitesse de la réaction de photocatalyse dépend ainsi de ces cinq étapes. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse.

Pour les réactions d'adsorption-désorption, de nombreuses équations peuvent être utilisées pour modéliser l'équilibre : équations « mono-soluté » de type Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Langmuir généralisé, Redlich-Peterson, Sips, Toth, etc. Equations « multi-soluté » de type Langmuir étendu, IAST, etc. Pour modéliser la cinétique d'adsorption on trouve les équations dite de Largegren, Vermeulen, Weber-Morris, Langmuir, HSDM, etc. [76]. En catalyse hétérogène, une simplification consiste à utiliser un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption.

Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photocatalyse est de la forme suivante [76]:

¹ C'est la région dans laquelle règne le champ électrique de jonction qui permet une bonne séparation des paires générées.

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \left[\frac{KC}{1+KC} \right] \quad \text{III.15}$$

V_0 , vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en m.s^{-1})

$$\theta = N_{\text{ads}}/N_{\text{max}} \text{ (Provenant de l'isotherme de Langmuir } \theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{max}}} = \frac{KC}{1+KC})$$

K , constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_L),

k , constante de la vitesse de réaction de second ordre global,

C , concentration en composé (supposée à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

En milieu dilué ($KC \ll 1$) [76], on peut considérer que la cinétique apparente est une réaction d'ordre 1, soit en forme intégrée :

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C_t} = k \cdot K \cdot t = k_{\text{app}} \cdot t \quad \text{III.16}$$

I.5.3. Notion de photo-électrochimie

L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une source lumineuse adéquate, ayant une énergie ($h\nu$) plus grande que celle de la barrière énergétique qui correspond à la bande interdite (E_g), induit un photocourant (I_{ph}) qui dépend du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution qui fournit des données concernant la nature du processus photoélectrochimique, les grandeurs énergétiques qui lui sont associées et la cinétique des réactions mises en jeux.

Les phénomènes photoélectrochimiques sont souvent considérés pour leurs intérêts pratiques, parce que la production d'un photocourant à partir d'une source lumineuse reflète la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique qui s'avère engageante dans le domaine des énergies renouvelables. De plus, ces phénomènes sont souvent examinés afin de chercher une bonne connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. La plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur une électrode semi-conductrice.

L'étude des phénomènes photoélectrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur/ électrolyte.

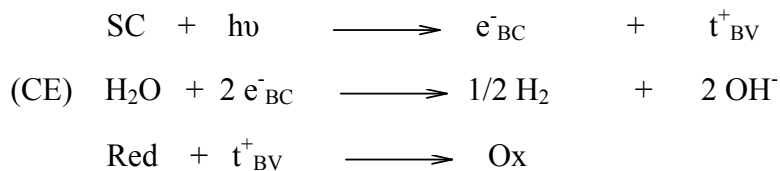
L'étude photoélectrochimique nous permet de :

- i) tracer les courbes intensité-potentiel (I-V),
- ii) d'identifier le type du matériau SC et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-V) sous

lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond à la manifestation du photocourant I_{ph} . I_{ph} est proportionnel au flux lumineux de la lumière utilisée et peut s'exprimer par la relation [77] :

$$I_{ph} = Cst (V_{fb} - V) \quad \text{III.17}$$

Après une mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique est atteint, le niveau de Fermi (E_F) dans le SC et celui du couple redox s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résultant d'un transfert de charges entre le SC et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'un pliage de bandes. Sous illumination, les réactions photoélectrochimiques entre les paires photogénérées qui sont séparées par ΔU dans une région appelée région de charge spatiale (RCS) dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit :



CE : contre électrode.

I.5.4. Processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs

Le processus que nous décrivons se produit dans le cas où les bandes d'énergie des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les unes par rapport aux autres et que les processus de recombinaison sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergie peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergie différents est considérée actuellement comme une bonne configuration d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, la bande de conduction du semi-conducteur à large bande interdite doit être plus anodique que la bande correspondante au semi-conducteur à bande interdite réduite.

Sous une irradiation, les deux semi-conducteurs sont excités (Figure III.3). Les électrons générés dans la bande de conduction du SCx sont injectés dans la bande de conduction du SCy pour s'ajouter aux électrons issus de sa propre activation. Inversement, les trous générés dans la bande de valence du SCy sont transférés vers la bande de valence du SCx pour s'ajouter à ces propres trous photogénérés. Dans cette configuration, les électrons s'accumulent à la surface du SCy et les trous à la surface du SCx.

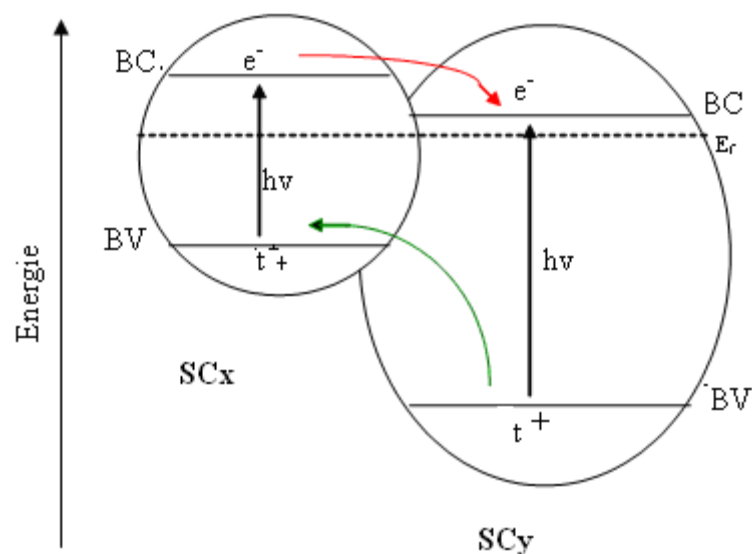


Figure III.3. Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre deux semi-conducteurs [56]

I.6. Synthèse bibliographique sur l'utilisation d'hétérojonctions en photocatalyse

La photocatalyse apparaît comme étant une solution prometteuse concernant la lutte contre divers polluants ; de plus, la technique s'inscrit dans le cadre du développement durable qui est basé sur l'exploitation de l'énergie solaire et la convertir tout en produisant de l'hydrogène qui est susceptible d'être stocké. De nos jours, plusieurs travaux publiés s'intéressent à l'exploitation de cette technique pour dégrader une large gamme des polluants, allant des COV, colorant et acides organiques jusqu'à la déposition des métaux lourds. Nous tenterons de rapporter dans l'ordre chronologique les différentes études sur la photocatalyse. Et aussi, nous aborderons les travaux les plus importants relatifs à l'utilisation d'hétérojonctions en photocatalyse. Nous avons

prie en considération les applications qui concernent non seulement les processus d'oxydation, mais aussi ceux des processus de réduction. Parmi ces travaux on trouve :

Nan Wang et al. [78] ont étudié la réduction/oxydation photocatalytique et la désactivation du TiO_2 dans les systèmes composés de Cr(VI) et de l'acide salicylique. Il a été trouvé une très légère désactivation du TiO_2 dans le cas de la réduction/oxydation photocatalytique simultanée. L'étude montre que la désactivation est atténuée par la présence de l'acide salicylique du fait que son oxydation réduit l'activité du Cr(III) déposé sur la surface du media photocatalytique. En outre, l'étude montre que, dans un tel système, la détermination de la concentration en Cr(VI) en mesurant son absorbance (bande caractéristique à 348 nm) est falsifiée à cause des interférences générées par les espèces intermédiaires issues de la photodégradation de l'acide salicylique.

L. Wang et al. [79] ont étudié la réduction photocatalytique du Cr(VI) sur différents types de TiO_2 ainsi que l'effet des espèces organiques dissouts. Ils ont trouvé que la photoréduction dépend de la surface spécifique et la structure cristalline en absence des corps organiques, mais elle est dominée par la surface spécifique en présence des espèces organiques à cause de l'effet synergique entre la photoréduction du Cr(VI) et la photooxydation des composés organiques.

J-K. Yang et S-M. Lee [80] ont étudié l'efficacité de la dépollution du Cr(VI) et de l'acide Humique (AH) en utilisant le TiO_2 avec la variation du pH et le rapport des deux substrats. La réduction du Cr(VI) est favorisée par un pH acide en présence de l'AH, alors que la dégradation de l'AH est incitée par un pH élevé. De plus, la réduction du Cr(VI) devient importante au fur et mesure que le dosage en TiO_2 augmente, alors qu'elle diminue au-delà de 3g.l^{-1} . L'étude montre que la réaction photocatalytique, avec illumination de TiO_2 , peut être appliquée plus effectivement au traitement des effluents contenant le Cr(VI) et l'AH simultanément.

G. Colón et al. [81] ont effectué une étude sur la désactivation photocatalytique du TiO_2 commercial lors de la photoréduction et photodégradation simultanée du Cr(VI) et de l'acide salicylique. L'étude révèle que les conversions élevées sont trouvées dans le cas du système mixte en présence des deux substrats, de plus, la photodégradation est beaucoup plus rapide par rapport la photoréduction. Cependant, une désactivation du processus est clairement observée ; d'après les résultats microscope à balayage électronique (MEB), des espèces carbonés et du Cr

(VI) sont déposés sur la surface photocatalytique qui peuvent être à l'origine de la diminution de l'activité photocatalytique.

S. G. Shrank et al. [82] ont étudié la réduction photocatalytique du Cr(VI) et l'oxydation d'un colorant, simultanément, issu d'une tannerie (Luranzol S Kong) sur TiO₂ dans un réacteur en suspension. Le travail montre que les deux substrats sont dégradés en milieu acide ; de plus, la concentration en deux polluants ainsi que le pH sont les principaux paramètres qui influent sur la dégradation. En outre, la réduction du Cr(VI) est plus rapide en présence du colorant ce qui prouve un synergisme entre les deux réactions.

S. Bassaid et al. [83] ont étudié la réduction photocatalytique du Cadmium sur le CuFeO₂, un semi-conducteur de type *p* synthétisé par la méthode sol-gel. Ce travail comprend en plus un système CuFeO₂/TiO₂ afin d'effectuer une étude comparative. L'expérience montre que, après une période d'adsorption à l'obscurité, la déposition du Cd est bonne, mais elle diminue quand le temps d'irradiation est prolongé au-delà de 50mn à cause de l'effet compétitif de la réduction de l'eau qu'est liée à l'apparition des particules bi-fonctionnelles CuFeO₂/Cd ; ces dernières, ayant un potentiel faible, favorisent la production de l'hydrogène. La photoactivité est optimisée tout en respectant quelques paramètres physiques : Dans un milieu acide, le pH a un effet négatif ; les ions Cd²⁺ sont poussés par la surface chargée positivement.

S. Omeiri et al. [84] ont étudié la possibilité de réduire les métaux bivalents par une photoréduction sur un semi-conducteur, CuFeO₂. Une électrodéposition catalytique des ions métalliques M²⁺ (Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ag⁺) était réalisée sous la lumière visible dans un milieu aqueux contenant le semi-conducteur en suspension. Il en ressort que le Ag⁺ est faiblement déposé à cause de son faible adsorption et son potentiel élevé. En revanche, les ions Cd²⁺ et Cu²⁺ sont efficacement réduits à cause de la bonne adsorption à l'obscurité ; de plus, on observe une compétition entre la déposition du métal et la génération de l'hydrogène, ce dernier l'emporte quand l'intervalle du temps est grand. Une bonne réduction de l'eau est observée pour le cas d'une solution contenant 30ppm en Cd²⁺.

K. Kabra et al. [85] ont étudié la dégradation photocatalytique solaire des ions métalliques (Cu(II), Ni(II), Zn(II) et Pb(II)) dans les eaux de rejet, en utilisant comme support photocatalytique le TiO₂. L'acide Citrique a été utilisé comme un capteur des trous et la modélisation des espèces métalliques était réalisée afin de discuter la tendance du processus de photodéposition. L'étude divulgue que la réduction du Cuivre est la plus intéressante par voie

solaire, elle a atteint un taux de 97% ; alors que pour les autres, le taux de réduction ne dépasse pas 45%. De plus, en absence d'acide citrique, l'ordre de la déposition est comme suit : Cu(II) > Ni(II) > Pb(II) > Zn(II), ceci est en accord avec les prédictions thermodynamiques théoriques concernant les différents métaux. En présence de l'acide citrique, le métal se comporte différemment à cause de la complexation qui rend le métal plus stable et résistant à la photodégradation.

S. Götzendörfer et al. [86] ont étudié les propriétés des films minces de CuAlO_2 et CuCrO_2 synthétisés par la méthode sol-gel ; les deux photocatalyseurs préparés sont de type p et de phase délafossite. L'étude indique que la variation de la composition du film et l'optimisation de l'agent dopant sont facile à entreprendre par un traitement chimique humide; ceci conduit à une amélioration significative des performances du film, notamment par un dopage extrinsèque.

Weizhong Lv et al. [87] ont étudié la synthèse et la caractérisation des propriétés photocatalytiques des nanoparticules de CuAl_2O_4 , type spinal, par la méthode sonochimique. Les résultats indiquent que la phase possède une surface spécifique de $102 \text{ m}^2/\text{g}$ et le catalyseur est très efficace concernant la dégradation du méthyle orange sous une irradiation visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$), le taux de dégradation est supérieur à 98% pendant deux heures.

Jian-Wen Shi [88] ont étudié les propriétés photocatalytiques des films de TiO_2 - dopé avec du Fe(III) et du Ho(III) (Holmium)- chargés sur les fibres de charbon actif. Les résultats montrent qu'un tel média photocatalytique peut être un matériau efficace pour la décontamination des eaux de rejets colorées dans l'industrie de textile ; la dégradation du méthyle orange est facile à cause de l'effet synergique de deux facteurs : l'absorption sur les fibres de charbon actif et le pouvoir photocatalytique des films, le taux de dégradation atteint 99%.

K. Faungnawakij et al. [89] ont étudié les propriétés photocatalytiques des oxydes de type spinal à base de cuivre, CuB_2O_4 (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, et $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$), envers le reformage de la vapeur du diméthyle éther pour produire de l'hydrogène. On examine le pouvoir de réduction, les propriétés du Crystal et l'état d'oxydation du cuivre, l'étude révèle que la stabilité des oxydes métalliques et l'interaction entre les particules de cuivre et les oxydes du métal B contribue d'une façon significative dans la performance du reformage. En plus, cette

étude montre que l'ordre décroissant des différentes activités sera comme suit : CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4 > \text{CuAl}_2\text{O}_4 > \text{CuCr}_2\text{O}_4 > \text{CuMn}_2\text{O}_4 > \text{CuGa}_2\text{O}_4$.

C. C. Wang et al. [90] ont étudié la dégradation photocatalytique d'un colorant (C. I. Basic Violet 10) avec du TiO_2 supporté par le Zéolite. L'étude montre que la dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la masse du semi-conducteur ; mais au-delà de certaine masse, la turbidité de la solution augmente ce qui augmente l'opacité de la solution et block le chemin des radiations et donc la dégradation commence à se diminuer. De plus, le taux de dégradation est faible quand la concentration initiale en polluant est élevée.

S. Saadi et al. [91] ont étudié la photoproduction de l'hydrogène sur des photocatalyseurs de type spinal à base de cuivre - CuM_2O_4 ($M = \text{Al, Cr, Mn, Fe et Co}$)- synthétisés par voie nitrate. Après caractérisation, les différents oxydes sont des photocatalyseurs de type p. l'étude prouve que ce type de spinal émerge comme photocathode d'hydrogène promoteur sous la lumière visible. Le plus actif est le CuCo_2O_4 et le bon résultat est enregistré en présence des ions SO_3^{2-} qui engendrent un pliage des bandes large et une bonne cinétique. L'optimisation du système montre que le réacteur fermé limite la quantité de H_2 produite à cause des réductions compétitives de $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et S_n^{2-} . Le barbotage de la solution à l'aide d'un gaz inerte s'avère un bon processus pour restaurer la photoactivité initiale ; alors que la répétition des cycles n'altèrent pas la performance du catalyseur.

I.7. Photoproduction de l'hydrogène sous lumière visible

Une photoactivité efficace nécessite l'utilisation d'un matériau SC à bande interdite réduite pour pouvoir absorber une grande partie du spectre solaire. De plus le choix du réducteur doit être judicieux pour avoir un potentiel de jonction important à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ce qui a pour conséquence d'augmenter efficacement la séparation de charges (e^- , t^+) photogénérées par la lumière.

L'application d'une hétérojonction formée d'un matériau SC à bande interdite étroite et un autre SC à bande interdite large tel que TiO_2 sous lumière visible est un processus très attractif notamment dans le domaine du traitement de l'eau [92]. Comme TiO_2 est inactif sous lumière visible, toute modification photocatalytique ne peut être attribuée qu'à la jonction formée. Différents facteurs peuvent l'améliorer ou l'inhiber tels que le pouvoir d'injection d'électrons entre les particules, le potentiel de jonction formé dans la région RCS.

Après mise en contact les deux matériaux SC et l'électrolyte redox, les niveaux de Fermi s'égalisent. Un champ électrique de jonction résultant d'un transfert de charges entre les deux SC apparaît sous forme d'un pliage de bandes d'énergie dans la région RCS. Cette dernière rassemble les régions RCS des deux matériaux SC. Comme le côté p de la jonction est négativement chargé à cause des niveaux accepteurs et le côté n est positivement chargé à cause des niveaux donneurs, ces deux zones ressemblent aux armatures d'un condensateur plan formant ainsi une double couche dans laquelle il se crée un champ électrique dirigé de n vers p. Ce dernier empêche la diffusion et maintient la séparation des deux types de charges donnant naissance à une différence de potentiel entre les deux zones appelé potentiel de jonction. A l'interface, le fonctionnement de l'hétérojonction est le même qu'une jonction semi-conducteur/électrolyte. Dans ce cas, le principe de fonctionnement de l'hétérojonction p-n est basé sur le phénomène d'injection d'électrons entre particules (I. E. P.) [93].

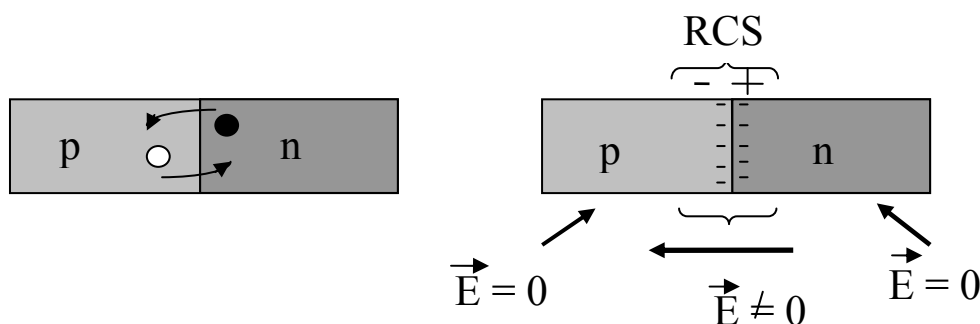


Figure III.4. Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la région RCS de la jonction à l'équilibre [56].

Si la jonction est éclairée, l'absorption d'un photon génère une paire (e^- , t^+) dans la région RCS, le champ électrique de la double couche entraîne les trous vers la zone p et les électrons vers la zone n comme l'indique la figure III.5.

L'application d'une hétérojonction (p-n) en contact avec un couple redox dans la production de l'hydrogène nécessite un positionnement adéquat des bandes d'énergie des deux matériaux SC. La bande BC-SC doit être plus cathodique que celle de TiO_2 pour que l'injection d'électrons soit possible. De plus les couples redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) et (Ox/Red) doivent être disposés selon la figure III.6. Les électrons excités de la bande BV-SC vers la bande BC-SC (type p) s'injectent dans la

bande BC-TiO₂ (type n) où ils vont réagir avec de l'eau pour donner de l'hydrogène. En parallèle, les trous laissés dans la bande BV-SC se déplacent vers l'interface pour oxyder les espèces réductrices.

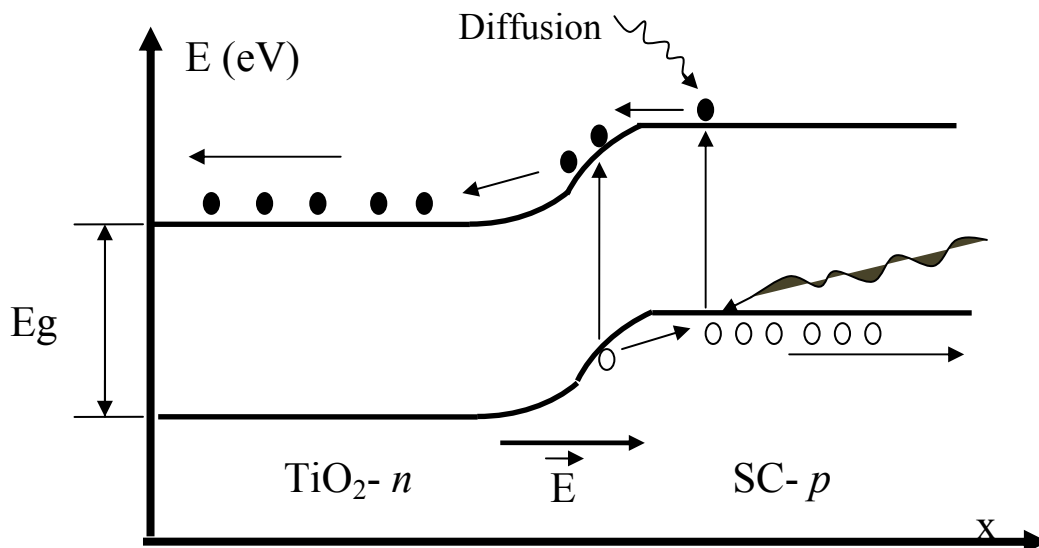


Figure III.5. Transfert de charges après excitation de l'hétérojonction p-n par la lumière [62].

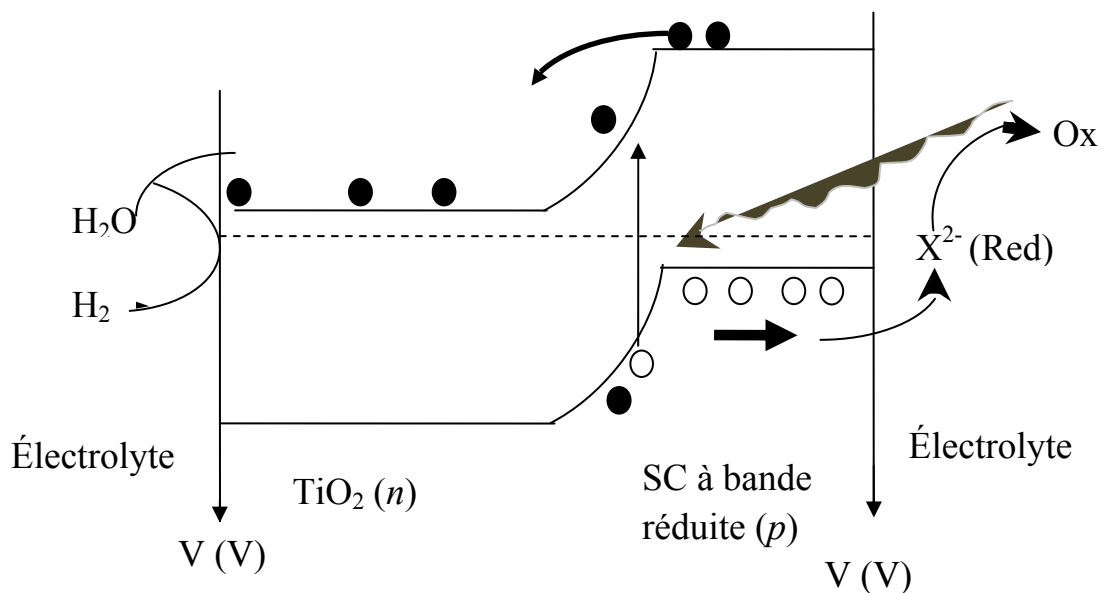


Figure III.6. Transfert de charges lors de l'excitation de l'hétérojonction p-n par la lumière pour la production de l'hydrogène [62].

I.8. Modèles de la cinétique d'adsorption

La modélisation de l'équilibre d'adsorption du soluté se fait généralement à partir d'équations faisant intervenir la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre, en fonction de la concentration à l'équilibre dans la solution, par l'intermédiaire de relations comprenant deux ou trois paramètres. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, l'espèce adsorbée (q_e) par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration (C_e) à l'équilibre. La quantité de l'espèce adsorbée peut être exprimée aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) sur la quantité maximale adsorbable (q_0), ce qui définit le taux de recouvrement θ [94].

La linéarisation ou la résolution numérique des modèles permettent d'accéder aux valeurs des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption d'un soluté sur un solide qui ont la capacité maximale d'adsorption, la constante d'équilibre adsorbat /adsorbant, l'énergie d'adsorption ou la constante de complexation entre les molécules adsorbées.

Plusieurs modèles sont disponibles dans la littérature, cependant il y a trois modèles qui sont très utilisés, à savoir le modèle de **Freundlich**, de **Temkin** et celui de **Langmuir** avec ses deux formes. Pour notre cas, on s'intéresse aux deux modèles, le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

I.8.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec interaction possibles entre les molécules adsorbées [94]. Freundlich et Heller ont proposé un modèle empirique de la forme :

$$q_e = k_f C_e^n \quad \text{III.17}$$

Le terme n , varie entre zéro et un, est lié à l'hétérogénéité de la surface, et aux variations des énergies d'interactions dépendant du recouvrement [95] ; de plus, il donne une indication sur l'intensité de l'adsorption ; k_f est une constante. Cette isotherme est souvent utilisée sous la forme logarithmique, plus simple à exploiter. Etablie initialement de manière empirique, elle est expliquée en admettant une loi de variation logarithmique de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Bien que précis et très facile d'utilisation, ce modèle est incompatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins, le coefficient de Freundlich k_f , est un indicateur

intéressant de la quantité adsorbée. Certains auteurs ont trouvé une forte corrélation entre le coefficient k_f et la maximum d'adsorption de l'équation de Freundlich. k_f peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents adsorbants [94].

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [94].

Le modèle de Freundlich tient compte de la diminution de l'affinité pour une surface entraînée par l'augmentation de l'adsorption sur cette surface. n est une mesure de la non linéarité de l'adsorption et est donc un facteur de courbure [96- 97]).

I.8.2. Modèle de Langmuir

La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- L'adsorption est localisée, c'est à dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_0).
- L'adsorption est réversible.
- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est basé sur un équilibre thermodynamique entre deux phénomènes : l'adsorption et la désorption (adsorption réversible), caractérisées respectivement par une constante de vitesse k_1 et une constante de vitesse k_2 . La relation suivante traduit ce double cinétique :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C(q_0 - q) - q_2 k_2 \quad \text{III.18}$$

A l'équilibre, $\frac{dq}{dt} = 0$, et on obtient la relation dite de Langmuir : $C = C_e$ et $q = q_e$.

$$q_e = q_0 \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{III.19}$$

q_0 et b représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesse d'adsorption (k_1) et de désorption (k_2) et qui est souvent appelée constante d'équilibre de Langmuir (K_L). Des développements de l'équation (II.19) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont très couramment utilisées [98]. L'équation (II.20) est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation (III.21) est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées [99].

$$\text{Première forme : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{bq_0} \frac{1}{C_e} \quad \text{III.20}$$

$$\text{Deuxième forme : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{bq_0} \frac{1}{C_e} \quad \text{III.21}$$

Quand q_e et q_0 sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (Eq. III.12) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [94].

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage d'être simple, de reposer sur des bases physiques, et d'être plus compatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins il présente plusieurs points faibles qui résident dans la considération d'une adsorption de type monocouche, d'une réversibilité dans les liaisons adsorbat-adsorbant, et d'une indépendance de l'énergie d'adsorption par rapport au degré de recouvrement de la surface [94].

I.9. Réacteurs photocatalytiques

L'industrie des photoréacteurs destinés au traitement d'air chargé en COV et en micro-organisme a connu un progrès attirant ces dernières années. Plusieurs études ont été menées sur divers types de réacteurs afin de tester leur faisabilité à l'échelle industrielle en améliorant leur efficacité : le lit fluidisé [100], lit fixe [101], le lit à nid d'abeille, le tube de vers imprégné. Cependant un travail important reste à faire pour améliorer l'élaboration de ces photoréacteurs tant pour augmenter leur efficacité que pour réduire leur encombrement afin de les incorporer au sein d'un processus de traitement.

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les dimensions entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée

pour obtenir un maximum d'irradiation de la source lumineuse. 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 obtenue dans le réacteur car c'est le facteur le plus important affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel.

I.9.1. Photoréacteurs à immersion

Ce sont les réacteurs les plus simples utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la suspension (Figure III.7). Cette configuration géométrique est très simple à mettre en place et permet d'obtenir une efficacité photonique très grande. L'inconvénient majeur est qu'il est possible de former un film de particules très fines à la surface de la lampe ce qui augmente la dispersion de la radiation lumineuse.

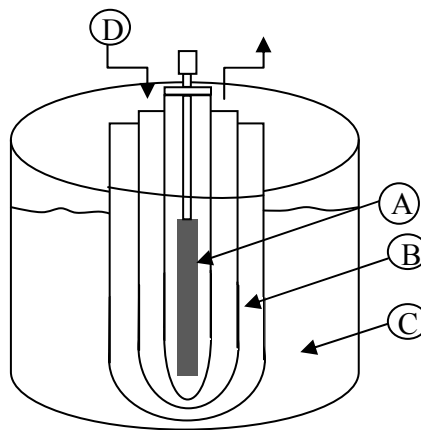


Figure III.7. Photoréacteur à immersion ; A) lampe U.V., B) isolation thermique, C) milieu réactionnel, D) eau de refroidissement

I.9.2. Photoréacteurs annulaires

La zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce système permet de travailler en continu et en discontinu. Pratiquement tous les photons émis par la lampe peuvent agir sur le milieu réactionnel. Si l'épaisseur de la solution est faible, il est possible d'ajouter un miroir autour du réacteur afin d'augmenter la quantité de photons dans le milieu réactionnel. En outre, ce type de réacteur permet de fixer le photocatalyseur sur un support ou bien d'opérer en système de lit fluidisé, Figure III.8.

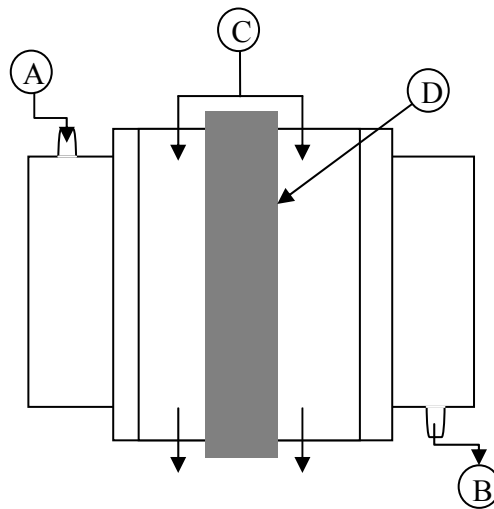


Figure III.8. Photoréacteur annulaire : A) arrivés des réactants, B) sortie des produits, C) liquide de refroidissement, D) lampe.

I.9.3. Photoréacteurs multi-lampes

Le réacteur est de forme cylindrique, entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes car ont une puissance très faible. Généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au centre, figure III.9.

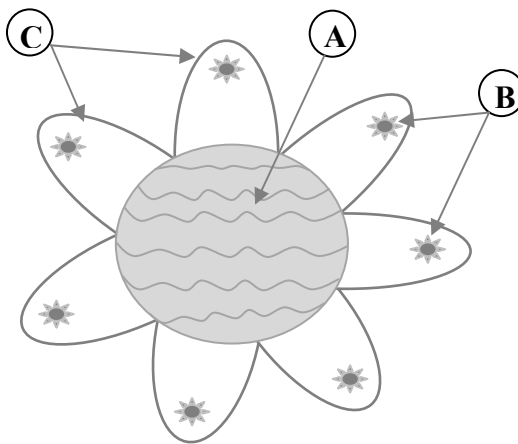


Figure III.9. Photoréacteur multi-lampe : A) réacteur tubulaire, B) lampes, C) réflecteurs Paraboliques

I.9.4. Photoréacteurs elliptiques

Le réacteur cylindrique et la lampe sont placés au centre d'un cylindre réfléchissant elliptique. Dans cette géométrie, la majorité des photons arrivent sur le réacteur après réflexion sur la surface

réfléchissante. Il a été montré que l'énergie n'est pas uniforme dans le photoréacteur, et que l'intensité dépend des paramètres de l'ellipse, figure III.10.

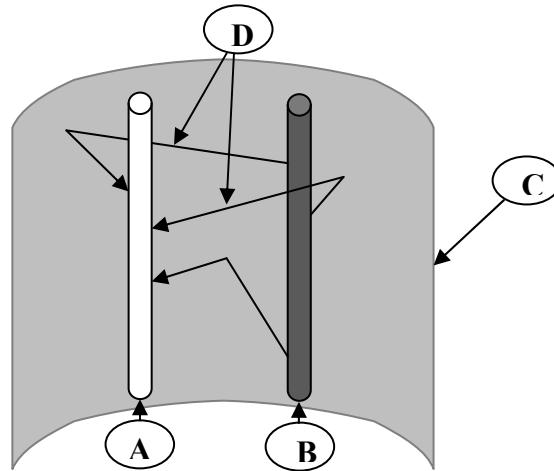


Figure III.10. Photoréacteur elliptique, vue en perspective, A) réacteur cylindrique, B) lampe, C) réflecteurs elliptiques, D) propagation des photons

I.9.5. Photoréacteurs à film de catalyseur

Le réacteur cylindrique est constitué d'un film mince de catalyseur dans la paroi interne ou circule à la solution. Dans ce cas, l'irradiation peut être de l'extérieur ou bien de l'intérieur du réacteur, figure III.11.

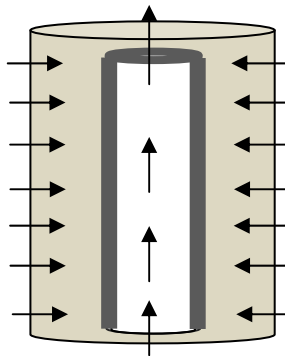


Figure III.11. Photoréacteur à film de catalyseur

I.9.6. Photoréacteurs à plaques

Le réacteur est constitué de deux plaques parallèles, l'entrée et la sortie de la solution se font perpendiculaire au sens de déplacement du liquide. L'irradiation lumineuse se fait face aux plaques. Le fonctionnement de cet appareil peut être en mode fermé, ou bien en mode lit fluidisé, figure III.12.

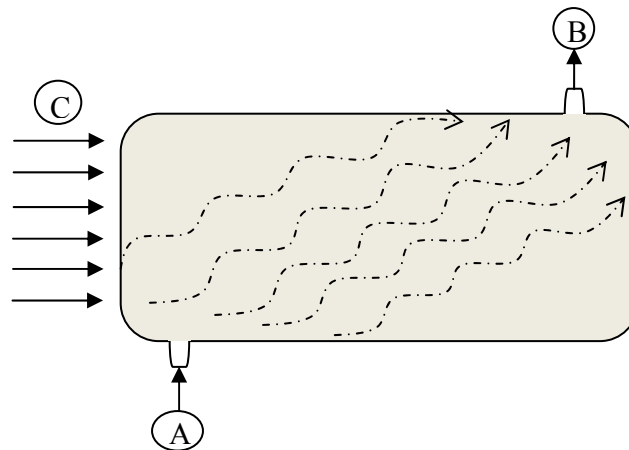


Figure III.12. Phtoréacteur à plaques, vue de face. A) entrée de la solution, B) sortie de la solution, C) irradiation lumineuse

I.9.7. Réacteurs pilotes

Les différents collecteurs solaires ont été classés selon la concentration obtenue à l'intérieur. Le rapport de concentration est défini par 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 l'aire interceptant les radiations et l'aire absorbante est l'aire recevant les radiations solaires concentrées.

Trois catégories sont ainsi définies :

- Faible concentration ou faible température : $\leq 150^{\circ}\text{C}$;
- Moyenne concentration ou température moyenne : $[150\text{ C}^{\circ}, 400\text{ C}^{\circ}]$;
- Forte concentration ou forte température : $> 400^{\circ}\text{C}$.

Les collecteurs à faibles concentrations sont statiques. Généralement, se sont des plaques plates orientées vers le soleil d'après la localisation géographique. L'avantage d'un tel système est son faible coût pour la mise en place.

Pour les collecteurs à moyennes concentrations ont un rapport de concentration 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. Les premiers ont 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 (similaire à des lentilles de Fresnel).

I.10. Les sources lumineuses

I.10.1. Irradiation solaire [102]

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie une énergie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 μm , qui est réduit entre 0,3 et 3 μm lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone...). 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 III.13 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

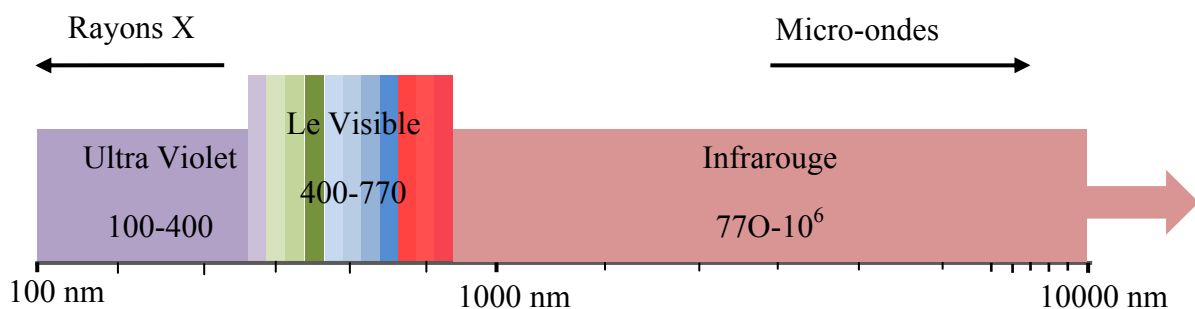


Figure III.13. Domaine de rayonnement

Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit.

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

La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructive, 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. Ce rayonnement 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 entre 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.10.2. Irradiation artificielle

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

Il y a quatre types de source de radiations [102]:

Les lampes à arcs : 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.

Les 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 UV. 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 : sont fréquemment utilisés en photochimie et dans d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arcs 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).

II. Etude photocatalytique

II.1. Recherche du catalyseur

Nous avons effectué plusieurs essais de photoréduction du chrome (VI) en utilisant différents catalyseurs afin de trouver celui qui donne le meilleur rendement.

Les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double paroi en Pyrex. Dans le réacteur, une solution de 50 ml contenant l'ion métallique (chrome (VI)) à une concentration de 30 mg/L à pH ~2. Une quantité de (25 mg/25 mg) de la jonction ($\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) en poudre est introduite dans ce réacteur qui est illuminé au moyen d'une lampe en tungstène de 200W sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de ce dernier dont la température est maintenue constante à 25°C grâce à un bain thermostaté (Julabo). Le dispositif expérimental est représenté par la figure III.14.

La concentration du départ est de 30 ppm (10^{-4} M) en $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, le dosage des différents échantillons prélevés lors des expériences a été effectué au moyen d'un dosage potentiométrique (voir annexe I). Les résultats sont donnés par un spectrophotomètre (UV-1800). Le Cr(VI) est dosé à 348 nm et l'Acide salicylique à 290 nm [81-82].

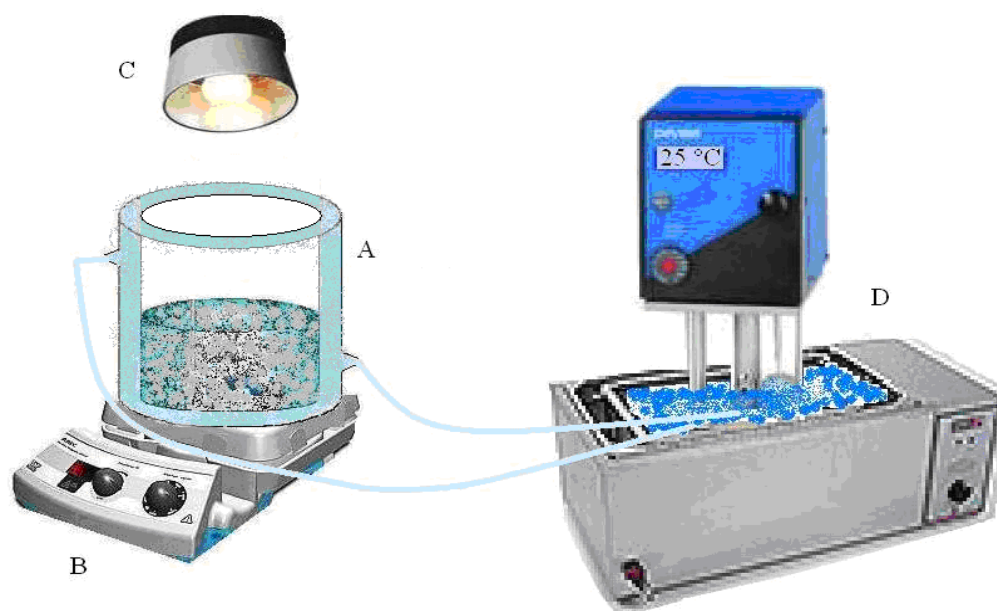


Figure.III.14. Dispositif expérimental pour la photoreduction du chrome.

Le Tableau III.1 montre les différents systèmes qui ont été testés ainsi que le pourcentage de réduction et d'adsorption correspondant.

Tableau III.1. Résultats des systèmes testés

Catalyseur/50ml	% Adsorption/noir	% réduction/lumière
50 mg CuAl ₂ O ₄ (pH ~7)	0	0
25 mg CuAl ₂ O ₄ /25 mg TiO ₂ (pH ~7)	0	0
50 mg CuAl ₂ O ₄ (pH~2)	25	8,33
25 mg CuAl ₂ O ₄ /25 mg TiO ₂ (pH~2)	33,33	41,66

D'après les résultats donnés dans le tableau III.1, nous remarquons que la réduction photocatalytique du chrome hexavalent est impossible dans un milieu neutre. Nous déduisons que le mono-système constitué du CuAl₂O₄ sans hétérojonction ne présente pas un résultat important, aussi bien en termes de réduction qu'en termes d'adsorption. Un système mixte représenté par l'hétérojonction CuAl₂O₄/TiO₂ donne un résultat probant avec un taux de réduction supérieur à 40%, ce dernier fait l'objet de notre choix afin de poursuivre ce travail.

Le pH a une influence sur les propriétés d'adsorption et de réduction, celles-ci augmentent avec la diminution du pH. Notons que pour le chrome, le HCrO₄⁻ est prédominant que le Cr₂O₇²⁻ dans le domaine de pH étudié (pH~2) (voir annexe I, diagramme de Pourbaix [103]). L'acidification du milieu réactionnel pour des pH inférieurs aux p_H_{pzc} (~7,6) des deux semi-conducteurs induit l'apparition des charges positives en surface. Au fur et à mesure que le HCrO₄⁻ est de plus en plus adsorbé quand le pH diminue. La diminution du pH induit une augmentation des performances photocatalytiques

II.1.1. Amélioration de la réduction

Afin d'augmenter le taux de réduction du Cr(VI) sur notre nouvelle hétérojonction, nous avons ajouté un composé carboné des acides, à savoir l'acide Salicylique et l'acide Oxalique, en concentration égale à celui du Cr(VI). Les résultats sont représentés sur la figure III.15.

On constate que l'ajout de ce composé présente un effet considérable sur le processus de la réduction photocatalytique qui est considéré en tant que capteur de trous, ces composés montrent un effet synergique important notamment en présence du Cr(VI) [78, 82].

En augmentant la réduction jusqu'à 95%, l'acide salicylique s'avère être l'additif le plus efficace envers l'amélioration de la réduction photocatalytique du Cr(VI). En outre, l'addition de tels composés de nature acide améliore davantage l'adsorption du polluant sur la surface photocatalytique (33,33 % pour l'Acide Salicylique, et 50% pour l'acide oxalique).

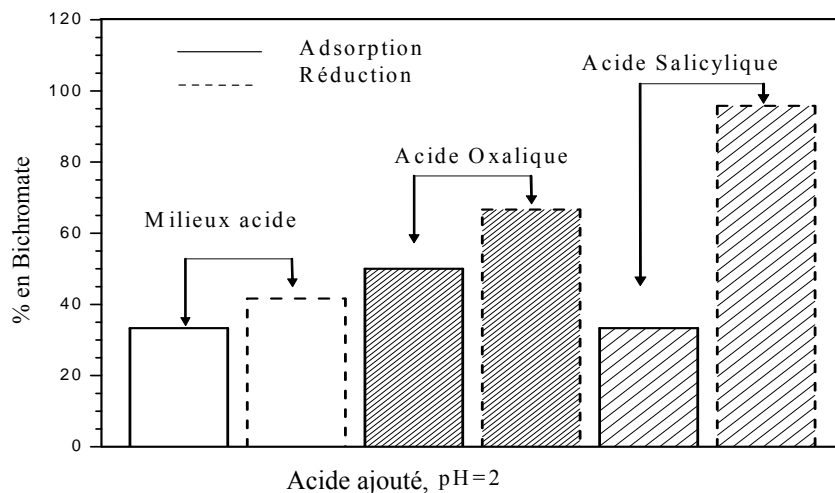


Figure III.15. Variation de l'adsorption et de la réduction de dichromate en fonction de l'acide ajouté ; $C_0=10^{-4}$ M, cas de 50% TiO_2 .

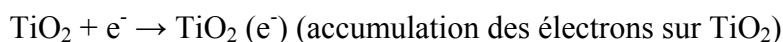
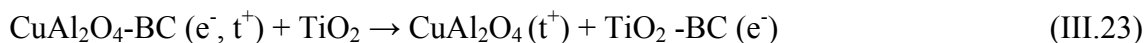
II.1.2. Rapport des catalyseurs dans l'hétérojonction

La figure III.16 montre l'effet des rapports des deux catalyseurs ($CuAl_2O_4/TiO_2$) sur la photoréduction ainsi que l'adsorption du Cr(VI). Les courbes montrent que le pourcentage de réduction augmente avec le pourcentage de TiO_2 . Vu que le TiO_2 , de couleur Blanche n'absorbe que 3% du spectre solaire, il joue dans ce cas le rôle d'un pont de transfert d'électrons. Du fait que le potentiel de sa bande de valence est inférieur à celui du couple $HCrO_4^-/Cr^{3+}$ qu'est de l'ordre de 0,585V, sous irradiation, Le $CuAl_2O_4$ est excité et le transfert de charges peut être alors résumé à travers les étapes suivantes :

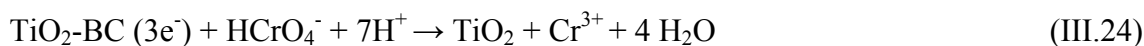
a) Génération des charges :



b) Transfert des charges



c) Réactivité avec le milieu





A partir du mécanisme proposé, le CuAl_2O_4 joue le rôle d'un accélérateur de production et de transfert des électrons pour TiO_2 , puisque la production et l'injection d'électrons fait apparaître une force électromotrice appelée potentiel de diffusion. Cette dernière est proportionnelle à la différence des niveaux d'énergie des bandes de conduction respectives

($eV_D = |E_{\text{TiO}_2\text{-BC}} - E_{\text{CuAl}_2\text{O}_4\text{-BC}}| = 0.25$). Ce potentiel permet, d'une part, d'accélérer l'injection d'électrons et d'autre part, de limiter la probabilité de recombinaison des charges. Le mécanisme proposé démontre que l'hétérojonction fonctionne comme une photodiode électrochimique (cascade), CuAl_2O_4 fonctionne comme générateur et TiO_2 comme accumulateur (réservoir).

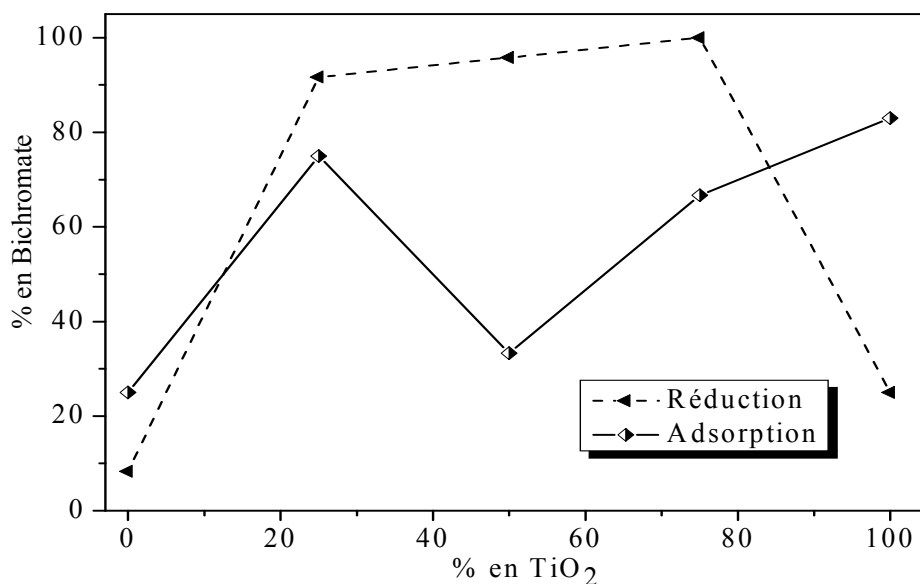


Figure III.16. Variation de la réduction et d'adsorption de Bichromate en fonction du pourcentage en TiO_2 dans l'hétérojonction $\text{TiO}_2 / \text{CuAl}_2\text{O}_4$.

L'hétérojonction constituée de 75% en TiO_2 assure une réduction complète du Cr(VI) . Pour des raisons environnementales (le seuil imposé par l'OMS² : 5 ppm [104]), nous avons opté pour ce rapport (1/3) dans l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ afin de voir l'influence des autres paramètres ainsi que la cinétique de l'adsorption.

² Organisation Mondiale de Santé

La figure III.17 montre que l'écart maximal souhaité entre la réduction et l'adsorption dans l'hétérojonction est de rapport égale à l'unité.

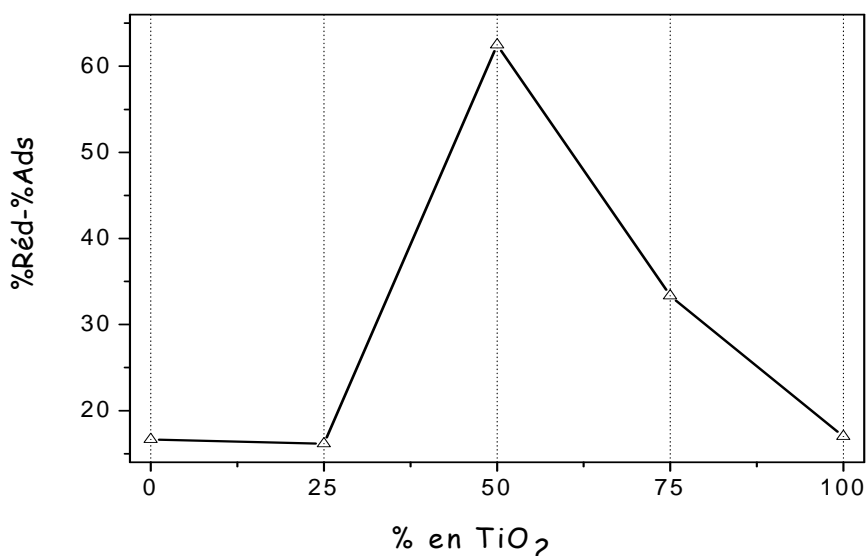


Figure III.17. L'écart entre la réduction et l'adsorption en fonction du pourcentage en TiO₂ dans l'hétérojonction TiO₂/CuAl₂O₄

II.I.3 Courbe chronopotentiométrique

Afin de déterminer le temps nécessaire pour que le processus d'adsorption atteigne l'équilibre, nous avons mesuré la variation du potentiel de la solution en fonction du temps. En effet, l'adsorption du polluant sur le media catalytique engendre une diminution de sa concentration, cette dernière traduite par une diminution du potentiel de la solution ; une fois ce dernier se stabilise et l'équilibre atteint.

D'après la figure III.18, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour les deux systèmes (1/1 et 1/3) est environ de deux heures ; cependant, on remarque que le temps diminue avec l'augmentation de la masse de TiO₂. Il est à noter que le Cr(VI) s'adsorbe sur CuAl₂O₄ en milieu acide (pH~2), avec une valeur de l'ordre de 25 % (tableau III.1). Il est aussi important que non seulement la réduction de HCrO₄⁻ sur CuAl₂O₄ (seul) irradié n'a pas été observée, mais une photo-désorption a été enregistrée. Ainsi, lors de la dégradation sur l'hétérojonction p-CuAl₂O₄/n-TiO₂, la réaction de réduction de HCrO₄⁻ ne peut se produire qu'à la surface de TiO₂. En effet, c'est la raison pour laquelle nous avons opté pour l'acidification du milieu après l'adsorption au noir.

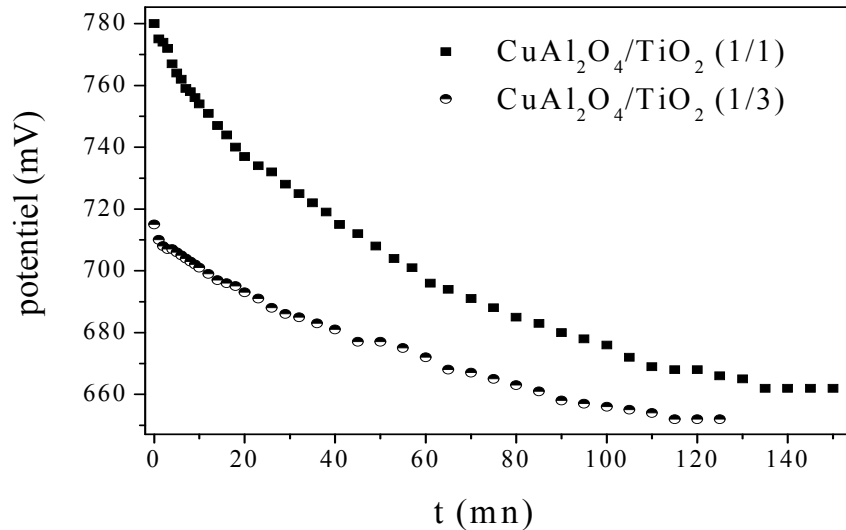


Figure III.18. Courbe chronopotentiométrique effectuée sur une solution $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

II.I.4. Optimisation de la concentration

La figure III.19 montre l'influence de la concentration initiale en bichromate sur les taux de réduction et d'adsorption. Ces deux derniers diminuent au fur et à mesure que la concentration en Cr(VI) augmente. Ceci est due au nombre des sites actifs limité sur la surface photocatalytique. Notre travail s'intéresse à des concentrations proches à celle qui est disponible dans l'environnement et qui est de l'ordre de 30 ppm.

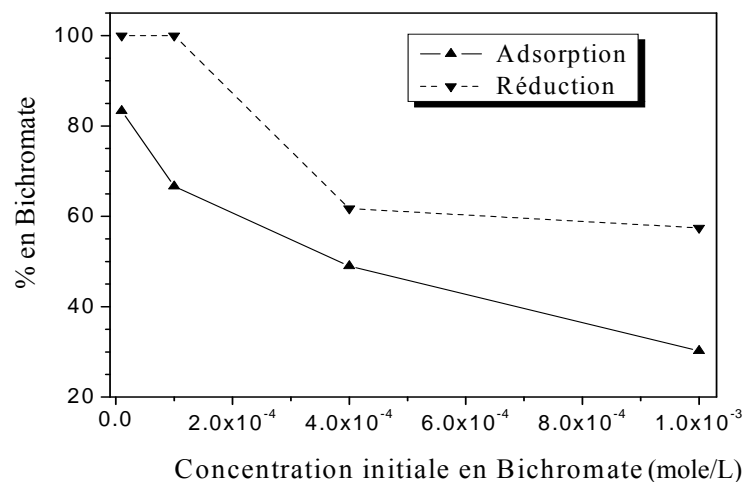


Figure III.19. Variation de l'adsorption et de la réduction du Bichromate en fonction de sa concentration initiale en bichromate (75% TiO_2).

II.I.5. Cinétique de la photoréduction du Cr(VI)

La figure III.20 montre l'étude cinétique de la photoréduction du Cr(VI) sous la lumière. La photoréduction augmente après avoir placé la solution à l'abri de la lumière afin que les molécules du polluant puissent s'adsorber sur la surface du photocatalyseur. Cette étude a été réalisée avec la jonction 1/3 à pH~2.

On constate que la photoréduction est importante au début de l'expérience. Plus de 70 % de la concentration initiale est présente dans la solution, après adsorption, a été réduit au bous de 70 mn ; ceci résulte d'une bonne adsorption dans le noir, les molécules qui sont adsorbés sont facilement réduites et désorbées pour qu'elles soient libérées dans la solution sous forme de Cr(III). Dans de telles conditions, la solution s'appauvri en Cr(VI) et s'enrichi en Cr(III). De plus, la variation de la conversion instantanée, se caractérise par une alternance entre deux cycles, une diminution et une augmentation ; ceci prouve très clairement que les molécules adsorbées sont les plus considérées par la photodégradation tout en éliminant l'hypothèse d'une photoréaction catalysée. Après un temps (~90 mn), on constate que la conversion subit une chute importante puis raugmente lentement et ce doit être liée au phénomène de diffusion au sein du film entourant la particule photocatalytique ; cette dernière, trop chargée en Cr(III) et pauvre en Cr(VI) doit libérer la première espèce envers un milieu relativement riche en Cr(III) et adsorbe la deuxième espèce à partir d'un milieu relativement pauvre en Cr(VI), ceci est expliqué par le faible gradient de concentration qui gouverne le processus et ceci ne peut être vaincu que par une bonne agitation qui favorise l'échange de matière. L'activité photocatalytique diminue au fur et a mesure que le temps augmente jusqu'à la disparition total du polluant dans la solution après 3heures, ceci est en accord avec les résultats trouvés par [78] concernant la désactivation du TiO₂ à cause des espèces carboné issue de la photodégradation de l'acide salicylique, ce dernier a remis en cause l'hypothèse préalablement posé par [81].

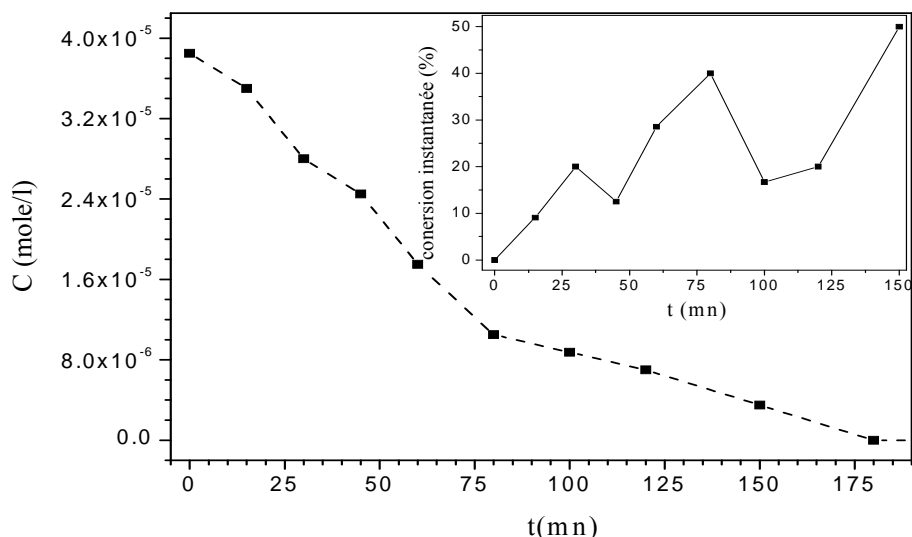


Figure III.20. Cinétique de la réduction ; $C_0=10^{-4}M$, pH~2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (75% TiO_2).

Pour déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé $\ln C = f(t)$, l'obtention d'une droite indique une cinétique apparente de disparition de $HCrO_4^-$ d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente $k_{app} = 1.625 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi réaction $t_{1/2} = 54 \text{ mn}$ (Figure III.21).

Cette constante est caractéristique du processus photocatalytique global, adsorption et photoréduction, et ce d'après le modèle de Langmuir-Hinshelwood et l'hypothèse évoquant le cas d'un milieu dilué, équation (III.16). De plus, Ce résultat indique que le processus est limité par la diffusion des réactifs vers les sites actifs de la jonction. Autrement dit, l'adsorption de $HCrO_4^-$ est l'étape limitante de la photoréduction.

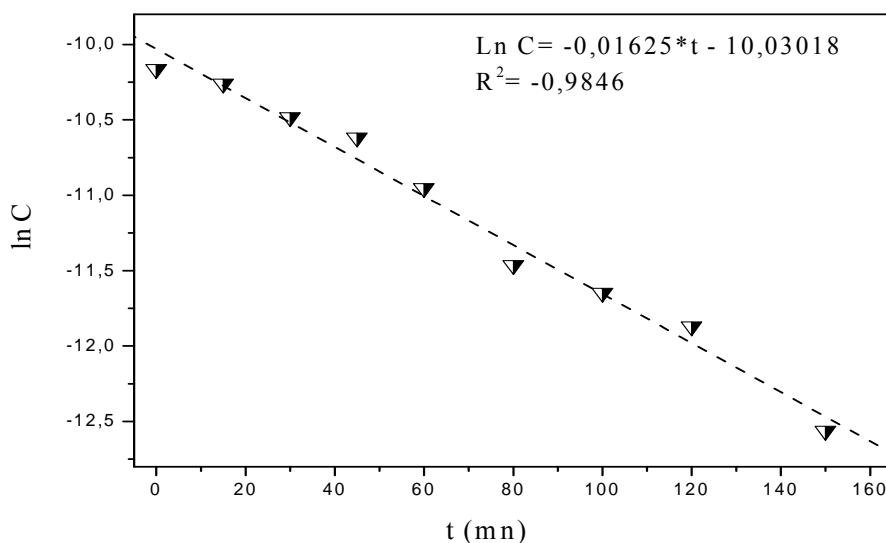


Figure III.21. $\ln C$ en fonction du temps ; $C_0=10^{-4}M$, pH~2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (75% TiO_2).

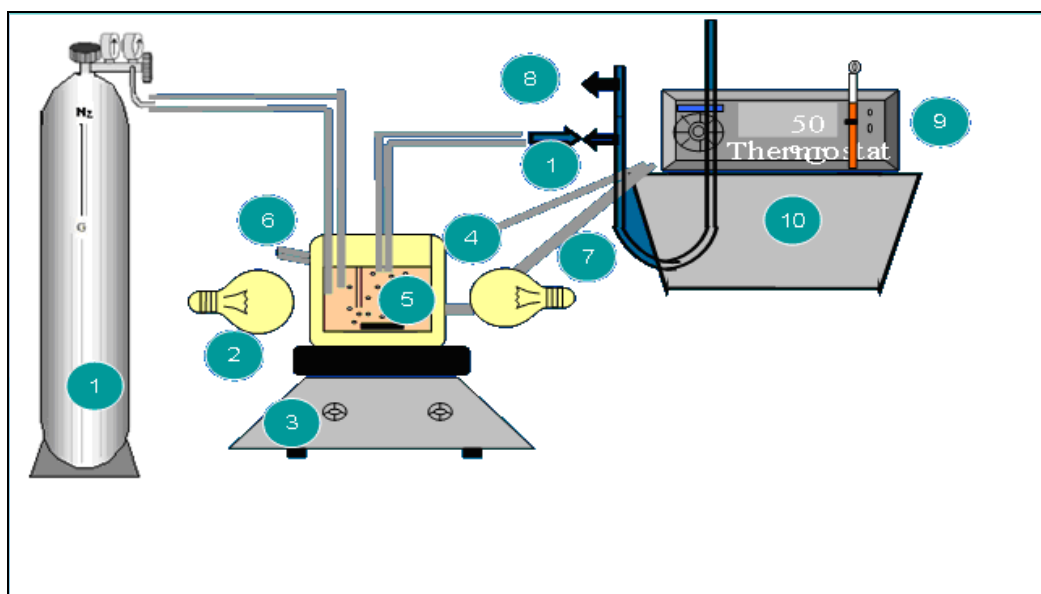
II.1.6. Photoproduction d'hydrogène

II.1.6.a. Mode opératoire

Le réacteur contient 200 ml d'une solution de 10^{-4} M et une quantité connue du catalyseur ($\text{CuAlO}_2/\text{CuAl}_2\text{O}_4$) en suspension. Un barbotage de la solution pendant 35 min est nécessaire pour éliminer l'oxygène dissous. Le système est éclairé par 3 lampes de tungstène (200W) disposées symétriquement autour du réacteur sous agitation magnétique à vitesse constante.

Il est à noter que des tests à blanc ont été effectués sous les mêmes conditions expérimentales en l'absence du catalyseur pour corriger les volumes d'hydrogène obtenus. La lecture directe sur un manomètre à eau indique le volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps. Les manipulations ont été effectuées dans un réacteur fermé à double paroi maintenu à une température constante (30 °C) à l'aide d'un thermostat. Le manomètre à eau a été utilisé à cause de la faible solubilité de H_2 dans l'eau (15 ml H_2 /l d'eau) [105].

Le dispositif expérimental utilisé pour la photoproduction de l'hydrogène est représenté par la figure III.22.



- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| 1. Azote (N_2) | 6. Entrée de l'eau à T contrôlée |
| 2. Lampes de tungstènes (200W) | 7. Sortie de l'eau |
| 3. Agitateur magnétique | 8. Sortie vers Chromatographie |
| 4. Réacteur à double paroi | 9. Manomètre à eau |
| 5. Catalyseur | 10. Thermostat |

Figure III.22. Dispositif expérimental pour la photoproduction de l'hydrogène.

Le diagramme énergétique (Figure II.21) indique que les deux couples redox à savoir $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ sont localisés dans la bande interdite et peuvent par conséquent être réduits simultanément. Notons que le flux lumineux étant constant, les photoélectrons sont injectés soit sur HCrO_4^- pour donner Cr^{3+} ou bien sur H^+ pour libérer H_2 . Ceci devrait conduire à l'une des réactions concurrentes où une réduction maximale de HCrO_4^- s'accompagne d'un faible volume d'hydrogène. La figure III.23 montre le volume de H_2 libéré, les deux courbes ont été tracées après avoir retranché le volume du test à Blanc.

De ces résultats, nous pouvons calculer la vitesse de production d'hydrogène qu'est de l'ordre de $3,75 \text{ ml.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ catalyseur, ce dernier entre dans le cadre énergétique. L'hydrogène est une énergie propre (sa combustion ne libère que de l'eau avec une enthalpie de 58 kcal/mole).

De plus, ce résultat peut nous renseigner sur le pourcentage des électrons qui sont destinés à la réduction du Chrome et de ceux qui sont consommés pour la photoréduction de l'eau ; en effet, les deux phénomènes sont en compétition lors d'un processus photocatalytique [80-82, 91].

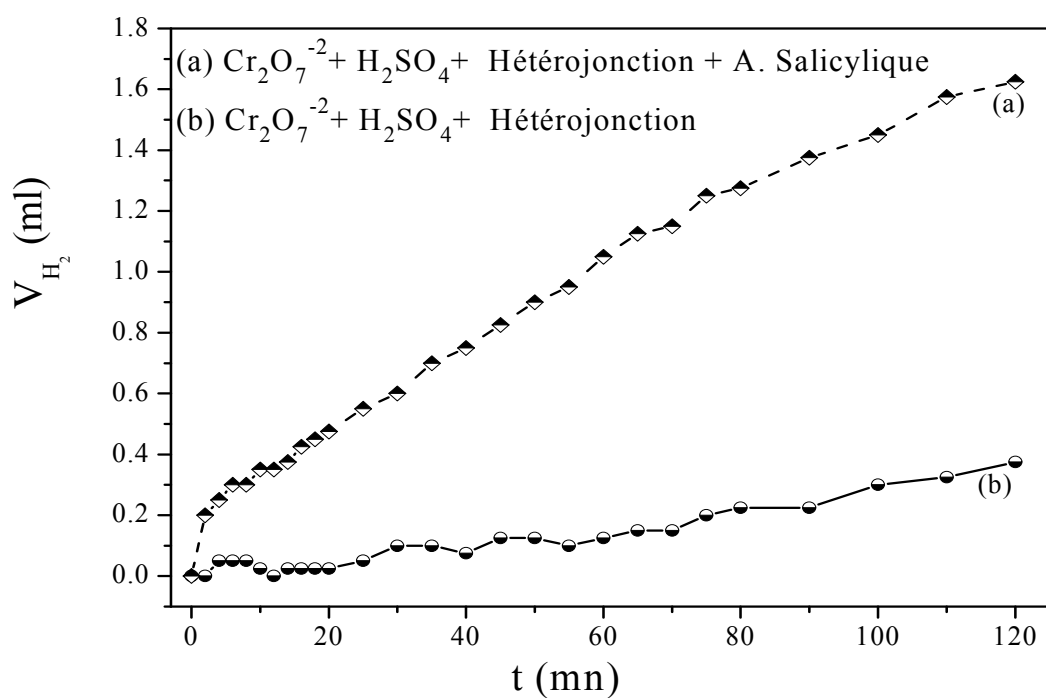


Figure III.23. Production d'hydrogène, $C_0=10^{-4}\text{M}$, $\text{pH}\sim 2$, (75% TiO_2).

II.7. Application dans un photoréacteur

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet des facteurs physiques et hydrodynamiques sur la photoréduction du Chrome hexavalent ; en premier lieu nous présentons

l'effet de la masse de l'hétérojonction sur le rendement du processus photocatalytique, puis, nous étudions l'effet du flux lumineux ; le type du mobile d'agitation et l'effet de l'agitation mécanique sur le taux de réduction du Cr(VI).

Dans cette étude, pour des raisons économiques, nous avons utilisé une hétérojonction du système $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ avec un rapport de masse égale à l'unité.

II.7.1. Effet du rapport (masse de l'hétérojonction/volume de la solution)

La figure III.24 présente l'effet de la masse de l'hétérojonction sur l'activité photocatalytique, la courbe donne une augmentation significative jusqu'à un rapport égale à 1, puis une diminution continue. Ceci est expliquée par l'augmentation des sites actifs sur le media photocatalytique, et par conséquent une amélioration de l'activité photocatalytique, à partir du seuil (rapport égale à 1), l'activité photocatalytique connaît une chute et ce peut être lié au blocage des rayons lumineux incidents par la forte concentration du photocatalyseur en suspension [106]. De plus, D'autres facteurs peuvent être considérés lorsque la quantité en catalyseur augmente : la formation d'écran optique et/ou l'augmentation de la diffusion de la lumière par les particules. Il est important que le transfert de charges s'effectue lorsque les deux semi-conducteurs sont en contact et que l'augmentation de la concentration en catalyseur a pour effet primaire d'augmenter la probabilité de collision des particules [106]. Ceci reste valable jusqu'à une valeur de concentration critique.

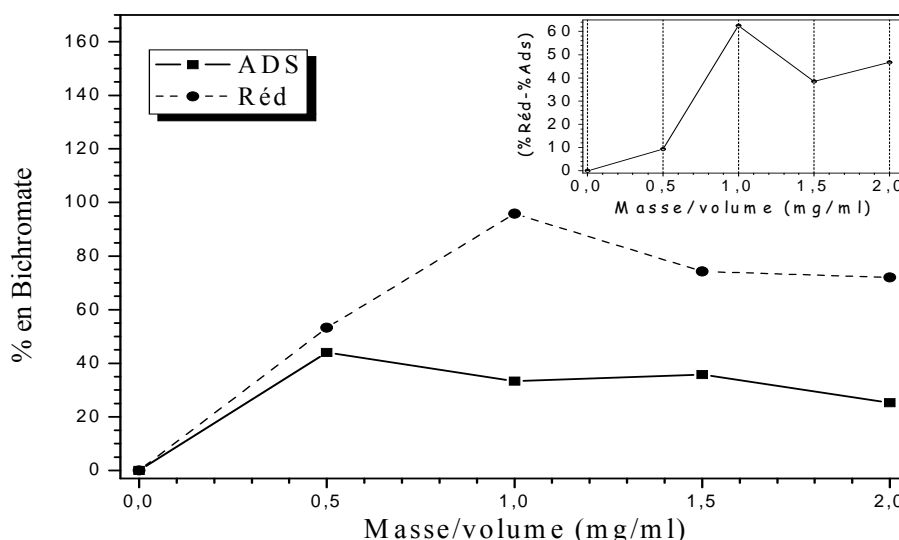


Figure III.24. Variation de l'adsorption et de la réduction en fonction du rapport (masse Hétérojonction/volume de la solution) $C_0=10^{-4}$ M, pH~2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

II.7.2. Effet du flux lumineux

La figure III.25 représente l'effet du flux lumineux sur la photoréduction du Cr(VI), cette dernière augmente à mesure que l'intensité lumineuse augmente (tableau.III.2). Cela est lié au fait que le processus photoinduite est basée sur l'excitation du catalyseur par les rayons possédant une énergie supérieure au gap électronique. Un flux faible ne suffit pas pour exciter toute la masse photocatalytique, l'activité s'avère être proportionnelle à l'intensité lumineuse [70]. En effet, ceci est vérifié par le résultat ainsi présenté. À partir du flux N° 5, le taux de réduction reste constant au delà de cette valeur ne fait que chauffer la solution et génère davantage un excès de chaleur à évacuer. Cette optimisation nous permet de bien contrôler notre consommation énergétique.

Tableau III.2. Valeurs des différents flux en lux ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Flux	1	2	3	4	5	6
Intensité (lux)	80	150	660	2060	8000	18000

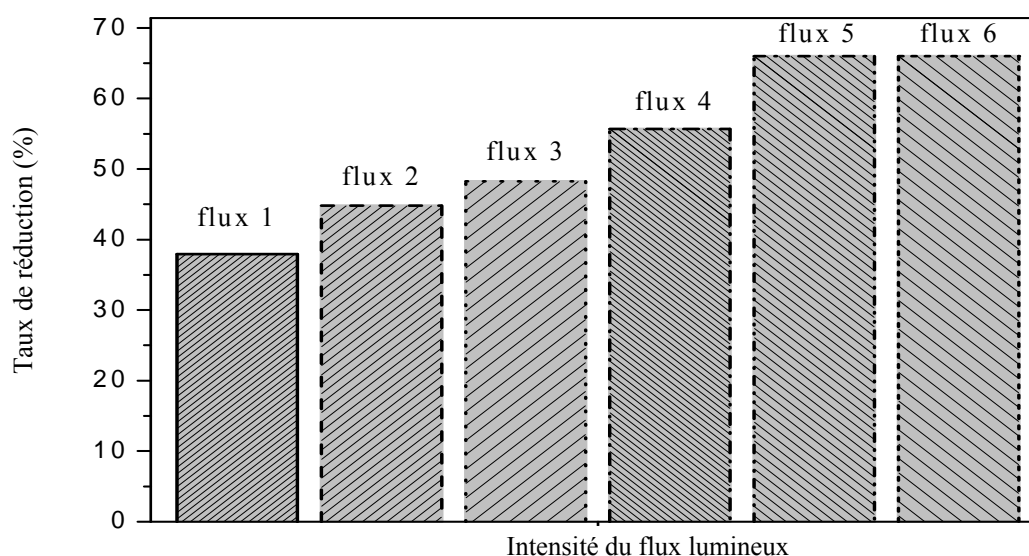


Figure III.25. Effet du flux lumineux sur la réduction en Cr(VI) ; $C_0=10^{-4}\text{M}$, $\text{pH}=2$, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

II.7.3. Effet du type de mobile d'agitation

La Rushton est caractérisée par le développement d'un écoulement radial perpendiculaire à l'arbre de rotation. Le flux du liquide est expulsé depuis les pales du mobile vers les parois de la cuve, puis se divise en deux parties, créant ainsi deux boucles de circulation qui se développent : l'un au dessus du mobile, l'autre en dessous [16], Figure III.26.

La Rushton dans une moindre mesure a un écoulement tangentiel. Elle donne généralement satisfaction en régime turbulent ($Re > 10^4$). L'interaction entre le flux de liquide et les parois est très forte, ceci se traduit par une augmentation de la demande énergétique, puisque les parois vont jouer le rôle d'un obstacle frontal à l'écoulement, entraînant une surpression importante au voisinage de la paroi [16], et consécutivement une augmentation de la perte de charge au sein de l'écoulement.

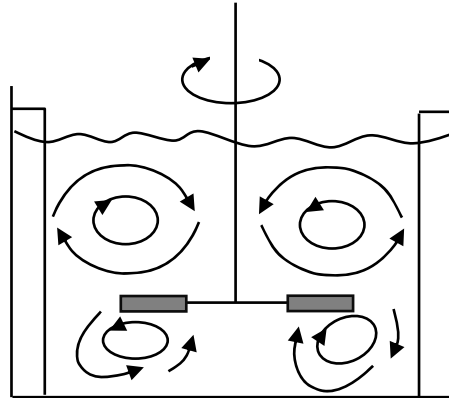


Figure III.26. Mobile à débit radial

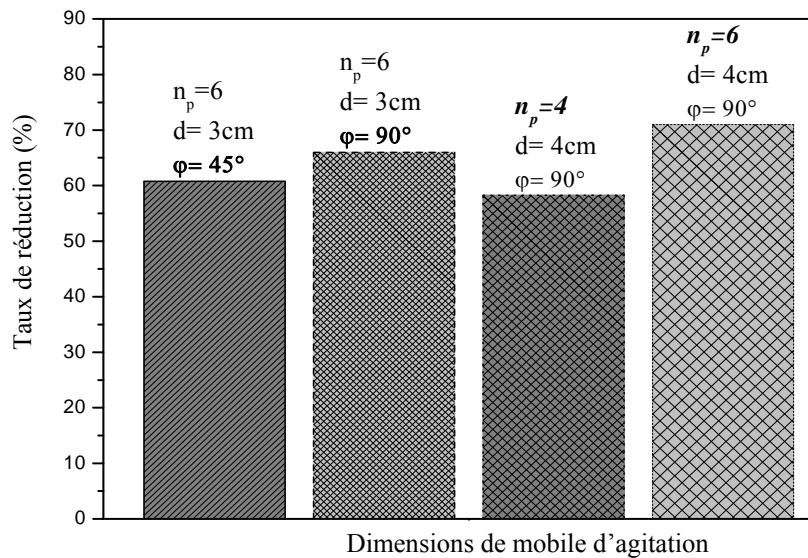


Figure III.27. Effet du type de mobile d'agitation sur la réduction en Cr(VI) ;
 $C_0=10^{-4}\text{M}$, $\text{pH}=2$, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

Nous avons utilisé dans cette étude quatre mobiles d'agitation de type Rushton. Les résultats expérimentaux pour les différents mobiles sont illustrés sur la figure III.27.

Nous avons représenté la variation du pourcentage de réduction de Cr(VI) en fonction de dimensions de l'agitateur. Nous constatons d'après la Figure III.27 que le nombre de pales a une

influence significative sur les caractéristiques de l'écoulement et du mélange au sein du réacteur. L'augmentation du nombre de pales se traduit par une augmentation de la demande énergétique et de la résistance opposée par le fond de la cuve à l'écoulement en sortie de la Rushton, et d'autres part à l'augmentation de la perte de charge dans la partie remontée du fluide [22].

De plus, d'après les résultats expérimentaux, nous constatons que l'angle d'inclinaison n'a pas une influence significative sur les caractéristiques de l'écoulement et du mélange au sein du réacteur et ceci est confirmé par le travail de la littérature [21].

II.7.4. Effet de la vitesse du mobile d'agitation

Le mélange global dans le réacteur agité est souvent défini par le nombre adimensionnel Rem [14]. En plus, il peut être caractérisé par un nombre adimensionnel $N.t_m$; ce groupement adimensionnel représente physiquement le nombre de tours d'agitation nécessaire pour l'obtention d'un mélange parfait [21].

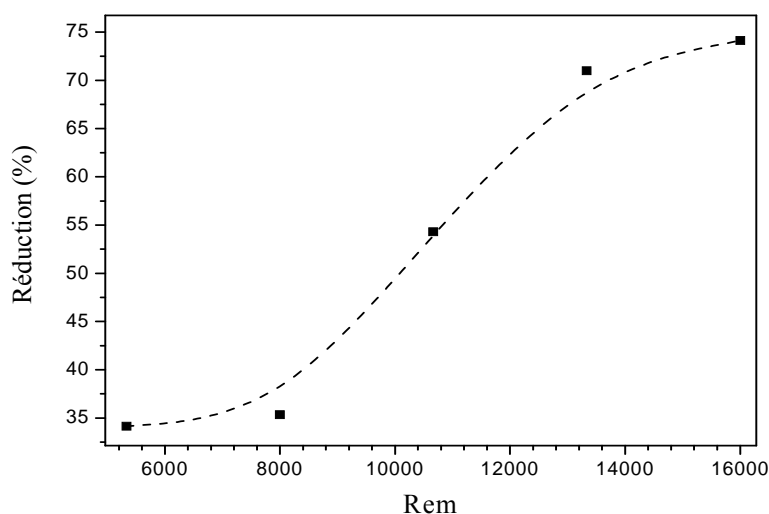


Figure III.28. Effet de la vitesse d'agitation sur la réduction en Cr(VI) ;

$C_0=10^{-4}M$, $pH\sim 2$, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

La figure III.28 montre l'influence du régime d'écoulement hydrodynamique sur la photoréduction du Cr(VI) ; du fait qu'un régime turbulent favorise les processus de transfert et améliore les échanges de masse, de chaleur et de mouvement ; on assiste à une augmentation de l'activité photocatalytique à mesure que le nombre de Rem augmente. En effet, un bon mélangeage augmente la vitesse du renouvellement de la surface, par la désorption du Cr(III) et

l'adsorption du Cr(VI). Les forces de cisaillement induites par le mobile d'agitation limitent l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique au voisinage de la particule solide et de la couche limite massique, autrement dit le film de diffusion autour de la particule photocatalytique, c'est à ce niveau où s'effectue l'échange de matière entre la surface du catalyseur et le milieu.

Pour une faible agitation, l'échange se fait en premier lieu par diffusion selon le gradient de concentration ainsi établi au sein du film. Or, ce phénomène, est caractérisé par une vitesse lente, qui limite l'activité photocatalytique. Quand le gradient est faible ; l'agitation améliore le transport au détriment de la diffusion et augmente l'échange entre la surface du média catalytique et le milieu environnant.

II.7.5 Etude cinétique dans le réacteur agité

La cinétique de réduction présentée sur la figure III.29 concerne le cas où l'hétérojonction est formée d'un rapport de masse égale à l'unité ; la courbe montre que la cinétique est moins rapide dans ce cas ; on remarque qu'après presque 1 heure, le taux de réduction globale ne dépasse pas 20 %. Ceci doit être lié à la faible quantité adsorbée dans le noir ; de plus, ce résultat prouve que la photoréduction se fait sur le TiO₂, comme ainsi prévu. Analysons la variation du taux de conversion instantané, on constate que ce dernier ne varie pas beaucoup au court du temps, la courbe révèle un sort de cycles mais d'intervalle de temps court et d'intensité faible en particulier au début. Après deux heures, l'activité augmente d'une façon importante puis subit une chute considérable au bout de trois heures où le taux de conversion global atteint 70 %. L'activité s'avère un peu lente du faite que la concentration en TiO₂ est faible en le comparant au cas précédent.

Le tracé de Ln C en fonction de temps indique que la photoréduction est une réaction d'ordre 1 avec une constante de vitesse $k_{app} = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$; et un temps de demi réaction égale à 157mn. Il est à noter que la constante de vitesse trouvé est aussi considérée comme étant la constante apparente de la cinétique du processus photocatalytique globale, y est compris l'adsorption, et ce d'après la relation (III.16) tout en adoptant l'hypothèse d'une phase diluée.

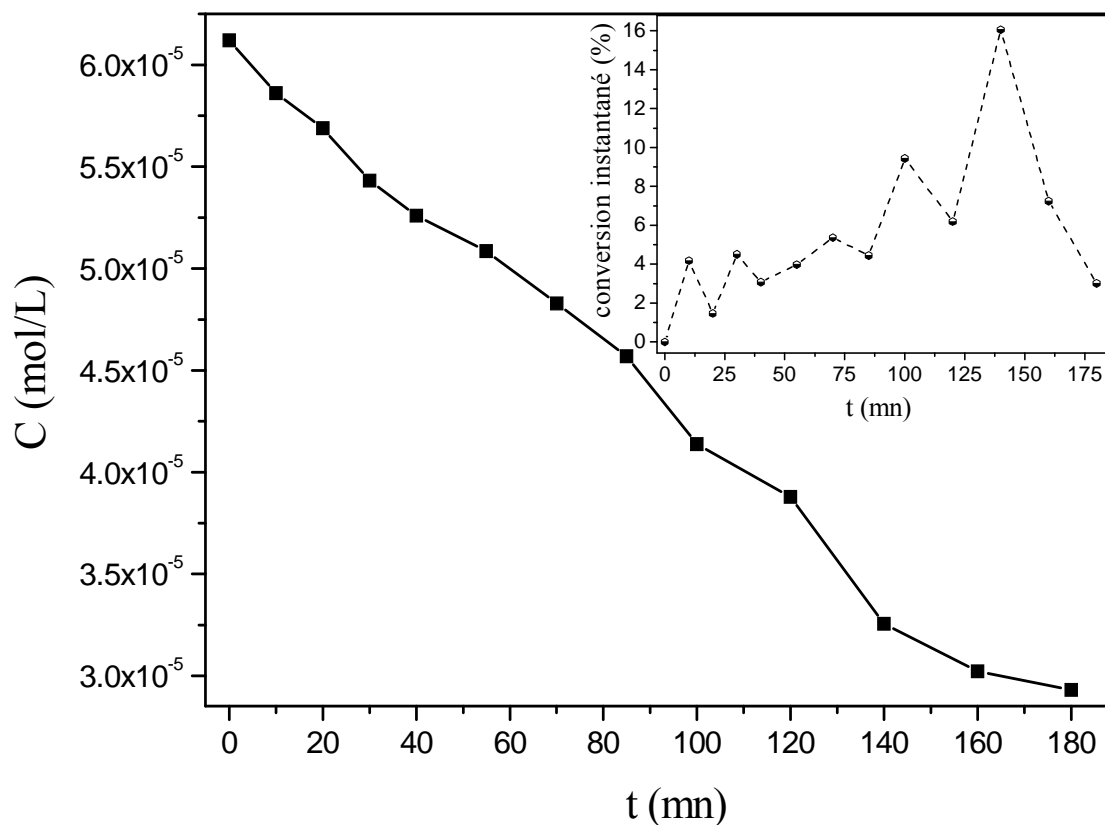


Figure III.29. Cinétique de la réduction ; $C_0=10^{-4}$ M, pH~2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

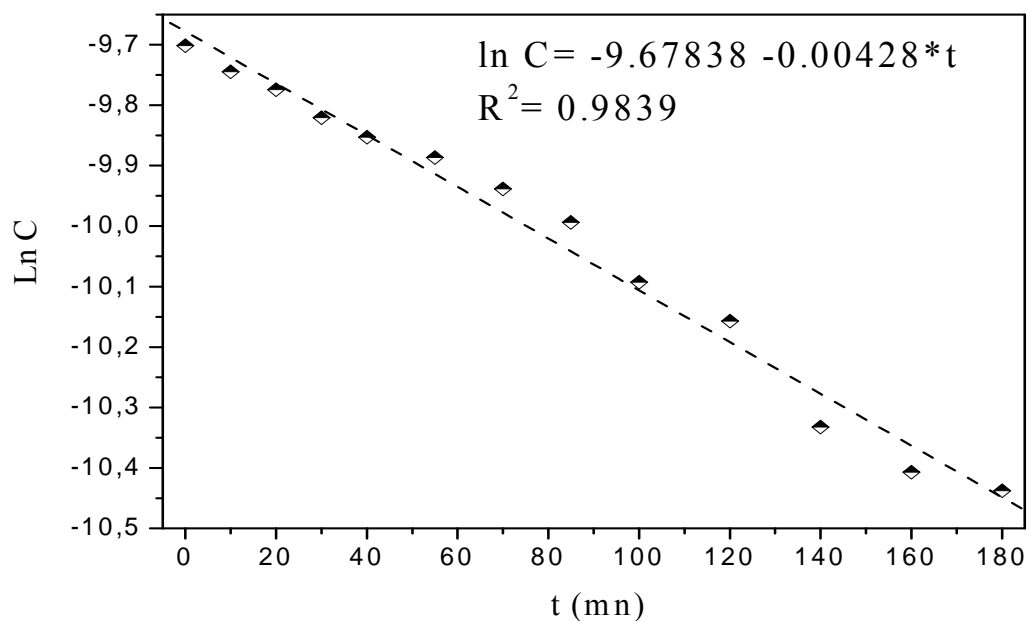


Figure III.30. $\ln C$ en fonction de temps ; $C_0=10^{-4}$ M, pH~2, ajout d'acide salicylique, cas optimal (50% TiO_2).

II.7.6. Etude cinétique de l'acide salicylique dans le réacteur agité

La cinétique de dégradation de l'acide salicylique en présence du Cr(VI) pour les deux cas du rapport de masse dans l'hétérojonction (1/1, 1/3) est illustrée sur la figure III.31. Les courbes montrent que la dégradation est lente pour les deux systèmes, on déduit qu'après une heure, le taux de dégradation n'excède pas 20% pour les deux cas. En plus, le taux de dégradation total pour le premier et deuxième cas respectivement ne dépasse pas 37% et 42%. Ceci se traduit par la compétition qui a eu lieu entre la photoréduction du Cr(VI) et la photodégradation de l'acide Salicylique [78]. En outre, la présence de l'acide Cr(VI) diminue clairement la photooxydation de l'acide Salicylique [80-81].

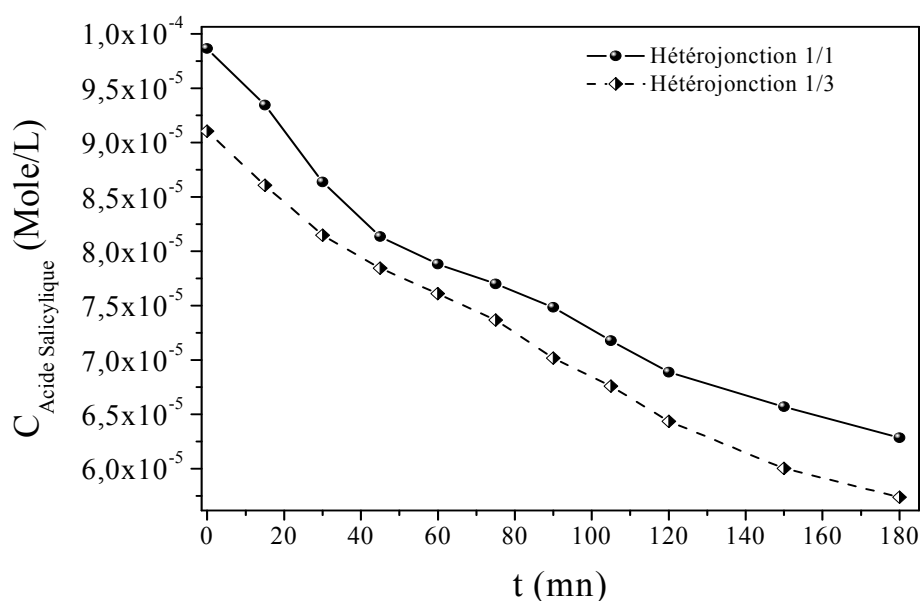


Figure III.31. Cinétique de la dégradation de l'acide Salicylique en présence du Cr(VI) ; $C_0=10^{-4}$ M, pH~2.

Pour tirer l'ordre apparent de la cinétique de dégradation de l'acide salicylique, nous avons tracé $\ln C$ en fonction de temps (Figure III.32). Les deux droites montrent que la cinétique globale est d'ordre 1 avec une constante apparente $K_{app}=2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ pour le système (1/1) et $K_{app}=2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ pour le système (1/3).

Les deux constantes sont très proches l'une de l'autre ce qui indique davantage que la cinétique de dégradation est lente dans les deux cas de figures. De plus, on note que pour le système (1/1) la cinétique de photoréduction du Chrome hexavalent est presque deux fois plus rapide que celle correspondant à la dégradation de l'acide salicylique ; alors que pour le système

(1/3), la cinétique de la photoréduction du Cr(VI) est six fois plus rapide que celle de la dégradation de l'acide Salicylique. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration de CuAl_2O_4 dans l'hétérojonction favorise la consommation des trous au détriment des électrons, tout en connaissant que la photoréduction du Cr(VI) a lieu sur le TiO_2 .

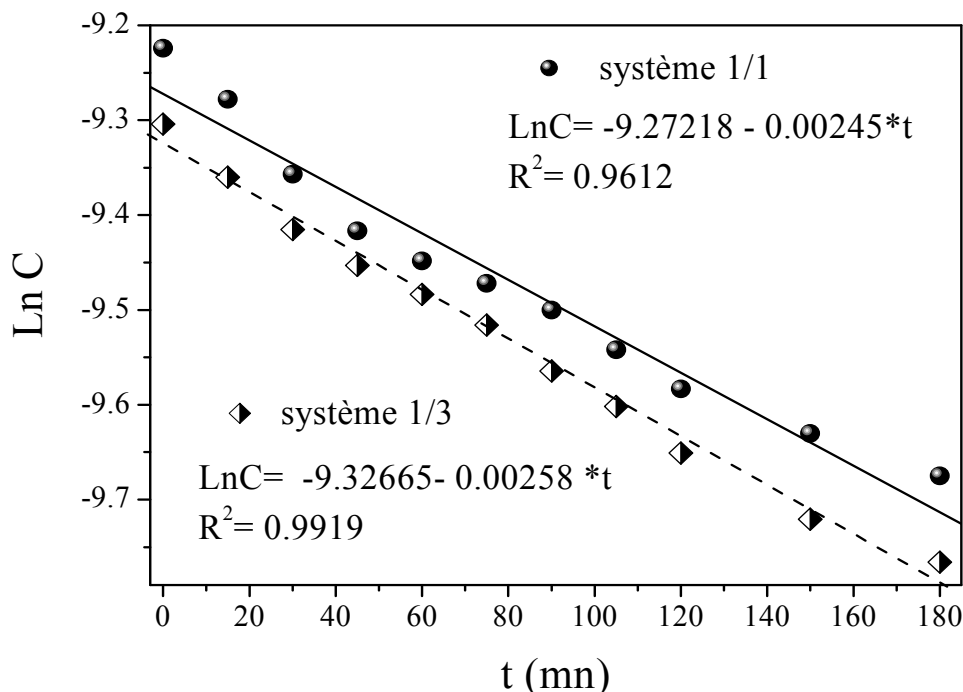


Figure III.32. Ln C en fonction de temps ; $C_0=10^{-4}\text{M}$, $\text{pH}\sim 2$, ajout d'acide salicylique.

II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.8.1. Cinétique d'adsorption sur l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ de rapport 1/3

Les figures III.33-36 donnent les résultats de la modélisation de l'adsorption du Cr(VI) en noir sur l'hétérojonction composée de 75% en TiO_2 . Les figures montrent que les trois modèles, Freundlich, Langmuir 1 et 2, représentent bien les résultats expérimentaux ainsi trouvés avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité. Cependant, la première forme de Langmuir, la Figure III.33, est caractérisée par un chevauchement des points du fait que les concentrations du polluant sont relativement élevées, ce qui consolide davantage l'hypothèse concernant l'application de cette relation pour le cas des concentrations très faibles en substrat.

En outre, la reproduction des différents modèles en se basant sur les coefficients obtenus par la modélisation (figure III.33) montre que le modèle de Langmuir, Forme 2, comme étant le plus adéquat pour représenter les résultats expérimentaux avec une erreur relative de 15% ; ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption est de type monocouche et elle se fait sur la surface du TiO_2 qui est importante dans ce cas (75% de la surface totale).

Utilisant la valeur de la constante de Langmuir « b » (équation III.16), on peut estimer la valeur de la constante de la vitesse de la réaction de la photoréduction du second ordre globale (k), cette dernière trouvée égale à $0,5663 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

II.8.2. Cinétique d'adsorption sur l'hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ de rapport 1/1

Les figures III.37-40 représentent la modélisation du phénomène d'adsorption pour le cas de l'hétérojonction dont le rapport de masse entre les deux photocatalyseurs égale à l'unité. Les courbes montrent que les trois modèles représentent bien les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation très acceptable. La reproduction des résultats, (figure III.40), indique que les trois modèles sont très adéquats pour représenter les résultats expérimentaux avec une erreur relative inférieure à 10%.

Tenons compte des résultats de cette modélisation ainsi que les hypothèses des différents modèles, nous constatons que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour représenter au mieux les résultats expérimentaux dans ce cas. L'hypothèse de l'adsorption multicouche est beaucoup plus prévisible du fait que la surface jouant le rôle d'adsorbant ne constitue que $\sim 50\%$ de la surface globale (bien qu'elle soit de $\sim 75\%$ dans le premier cas) ; donc, la formation de multicouches est plus probable ainsi que des interactions intermoléculaires peuvent avoir lieu ; en effet, ce phénomène bien qu'elle soit importante en point de vue Adsorption, elle ralentit l'activité catalytique et abaisse le rendement de la photoréaction.

De plus, nous constatons que les constantes du modèle de Langmuir (q_0 et b), aussi bien la première que la deuxième forme, sont du même ordre de grandeur ; et sont différentes dans le premier cas (rapport 1/3), ces constantes sont un peu différentes pour le deuxième cas ce qui prouvent encore l'adéquation des deux formes dans ce cas.

En outre, concernant la constante de Freundlich, cette dernière est faible par rapport à celle du premier cas ; en effet, cette constante est en relation proportionnelle avec la capacité de l'adsorption, sa faible valeur indique une faible adsorption. L'indice n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption [94] ; cette dernière, trouvée est supérieure à 0,6, ceci montre que l'adsorption est modérée et ceci est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (Figure.III.16).

Pour évaluer la constante de vitesse du second ordre globale, nous avons pris la moyenne arithmétique de la constante de Langmuir. La constante de vitesse (k) trouvée égale $0,6303 \text{ mg.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$. Cette dernière s'avère supérieure à celle du premier cas, ceci peut être lié au flux d'électrons générés par le CuAl_2O_4 et qu'est important dans le deuxième cas.

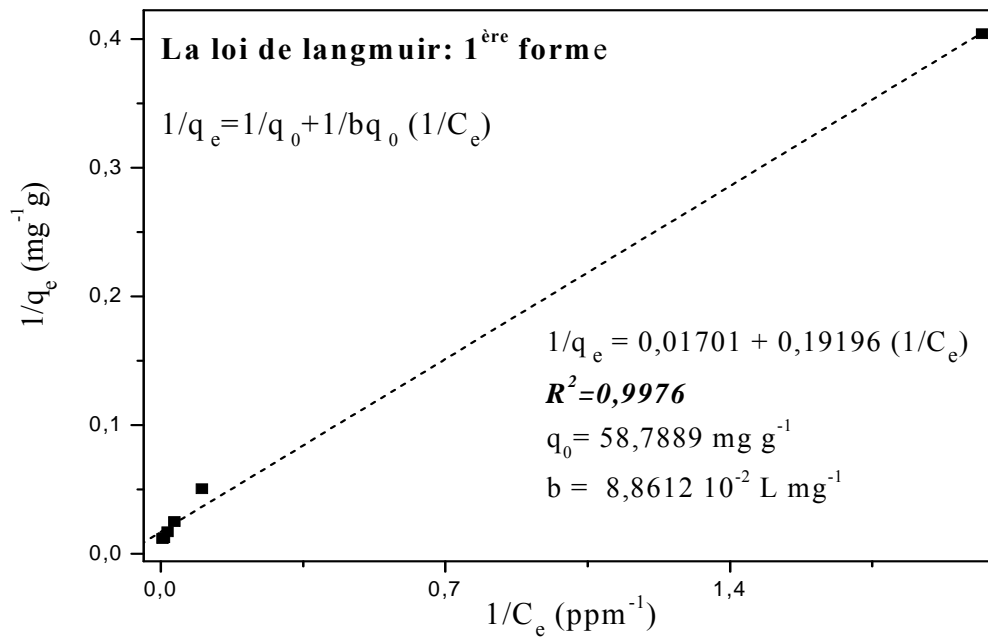


Figure III.33. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 1^{ère} forme, Hétérojonction 1/3

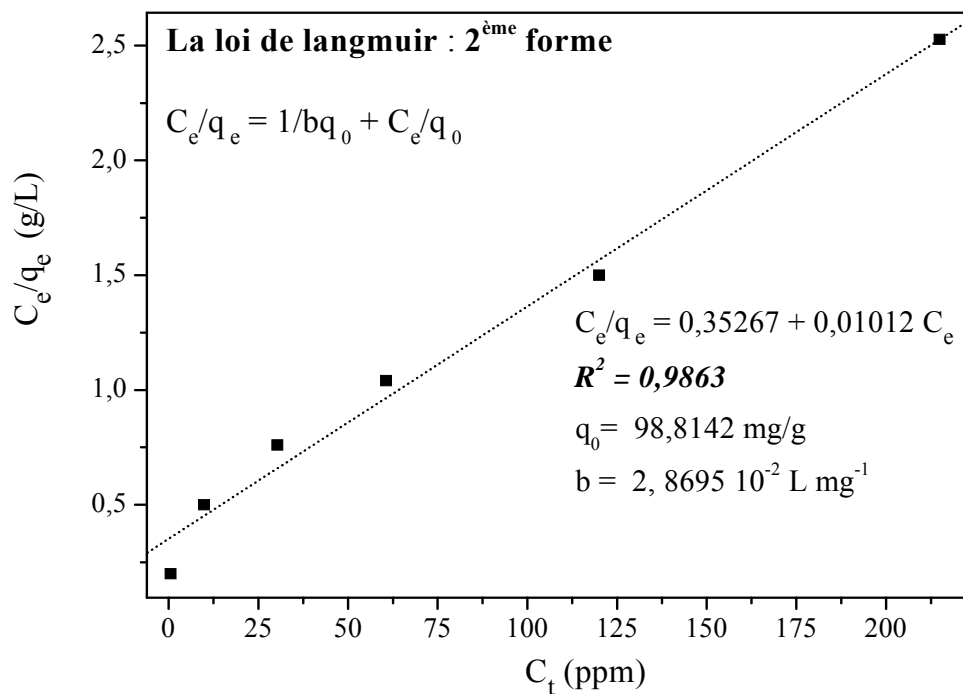


Figure III.34. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 2^{ème} forme, Hétérojonction 1/3

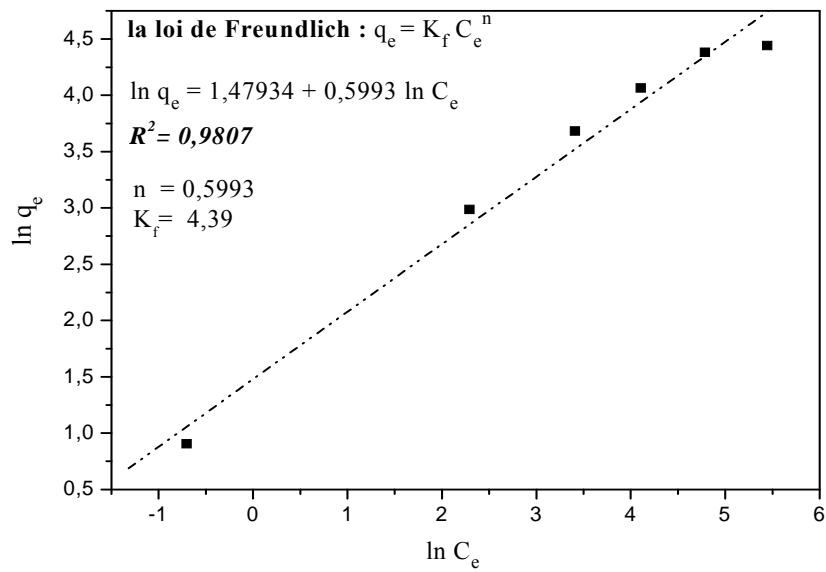


Figure III.35. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Freundlich, Hétérojonction 1/3

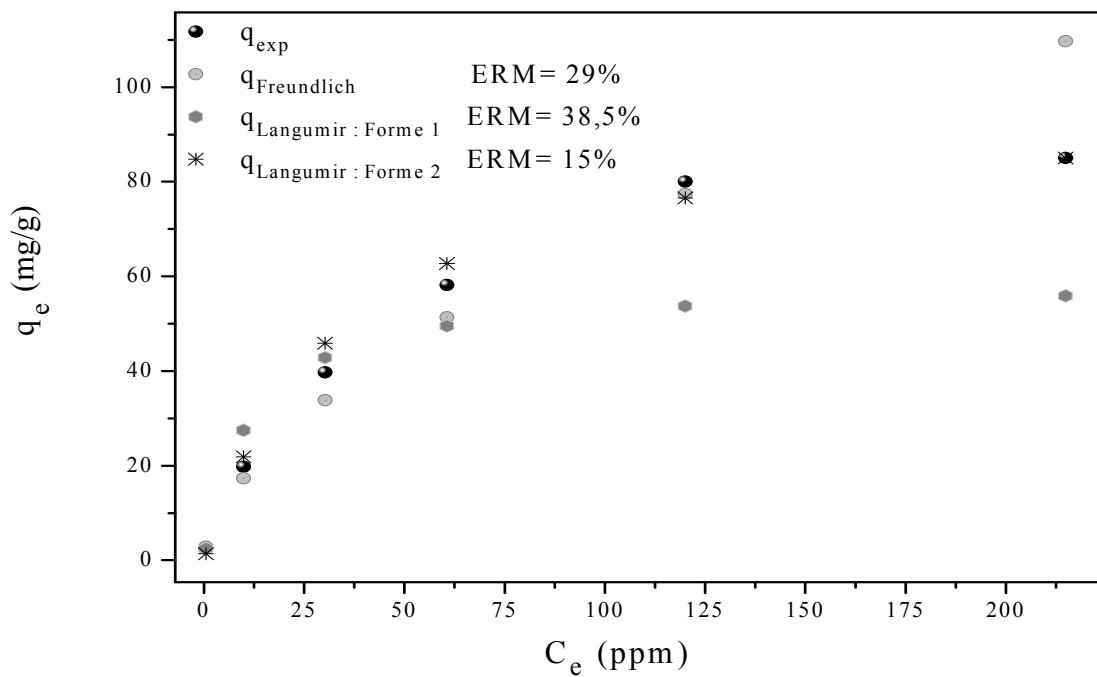


Figure III.36. Reproduction des différentes isothermes ainsi que leurs comparaisons avec les données expérimentales, Hétérojonction 1/3

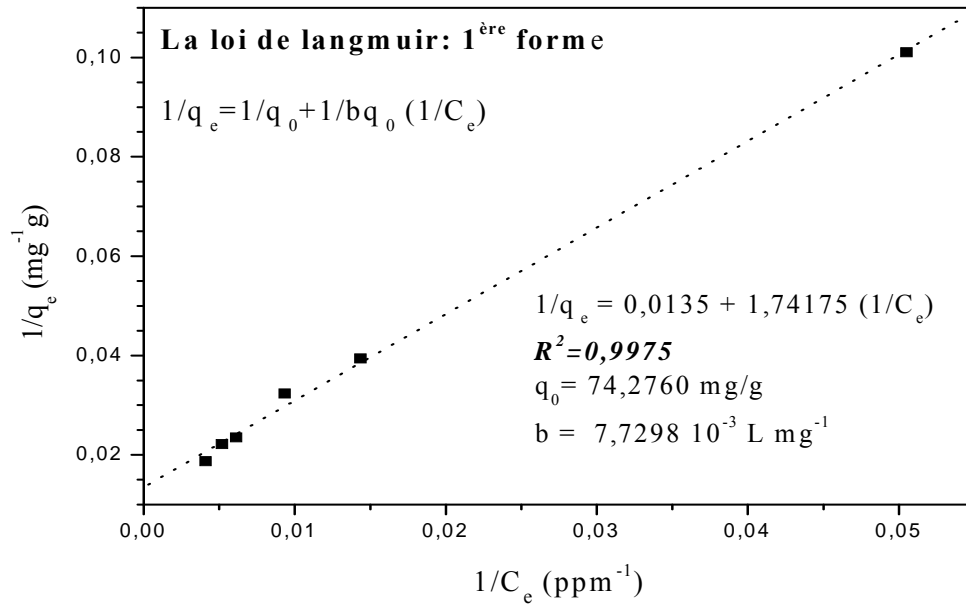


Figure III.37. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 1^{ère} forme, Hétérojonction 1/1

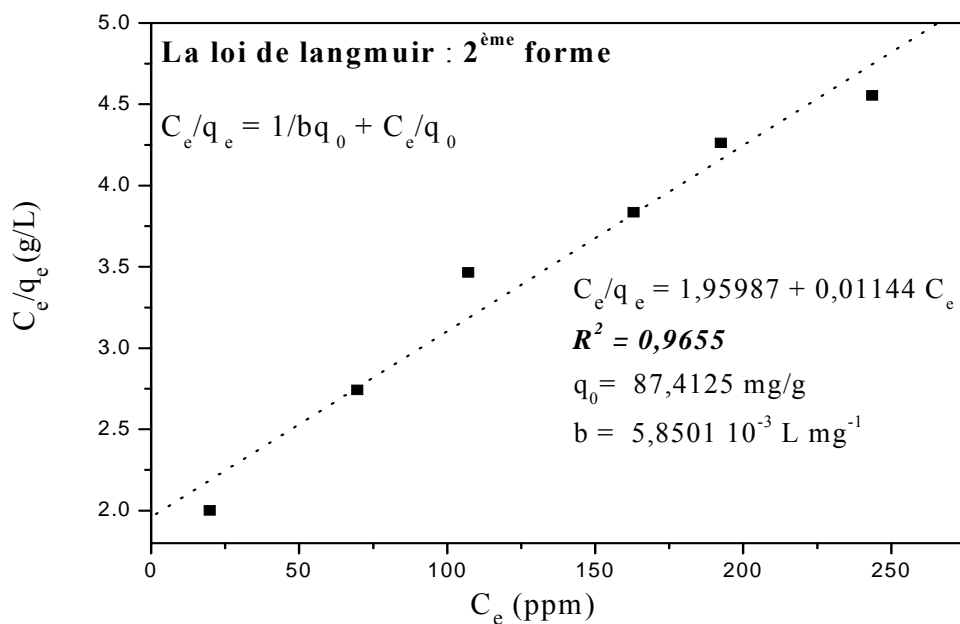


Figure III.38. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Langmuir : 2^{ème} forme, Hétérojonction 1/1

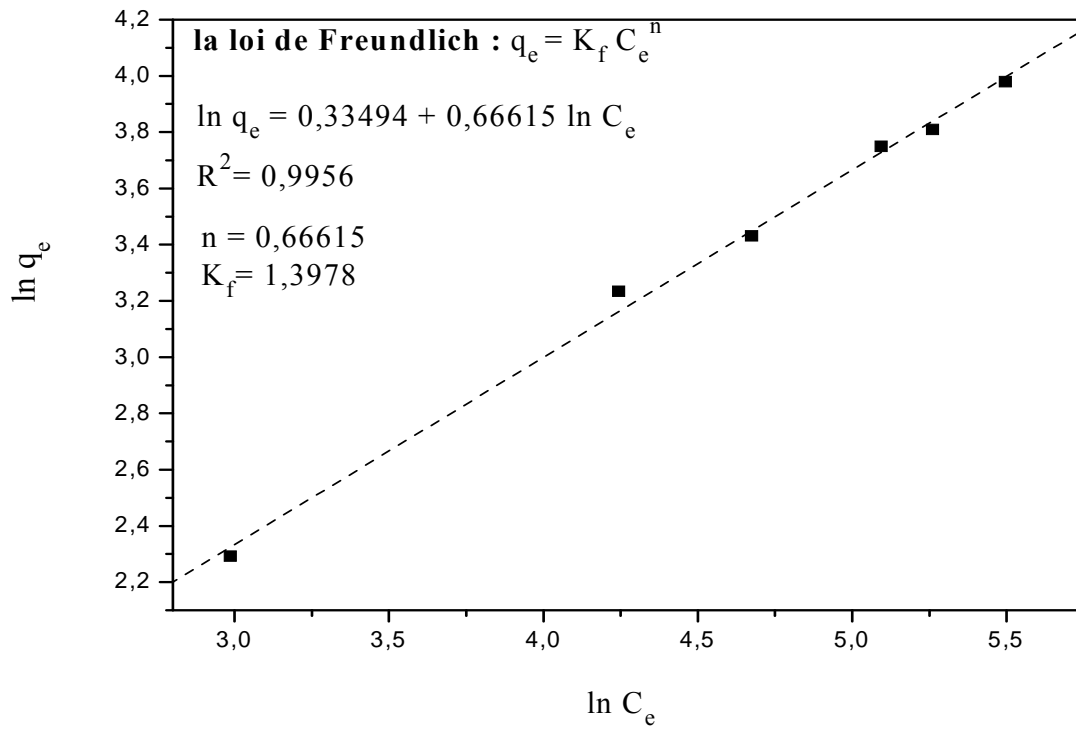


Figure III.39. Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle de Freundlich,

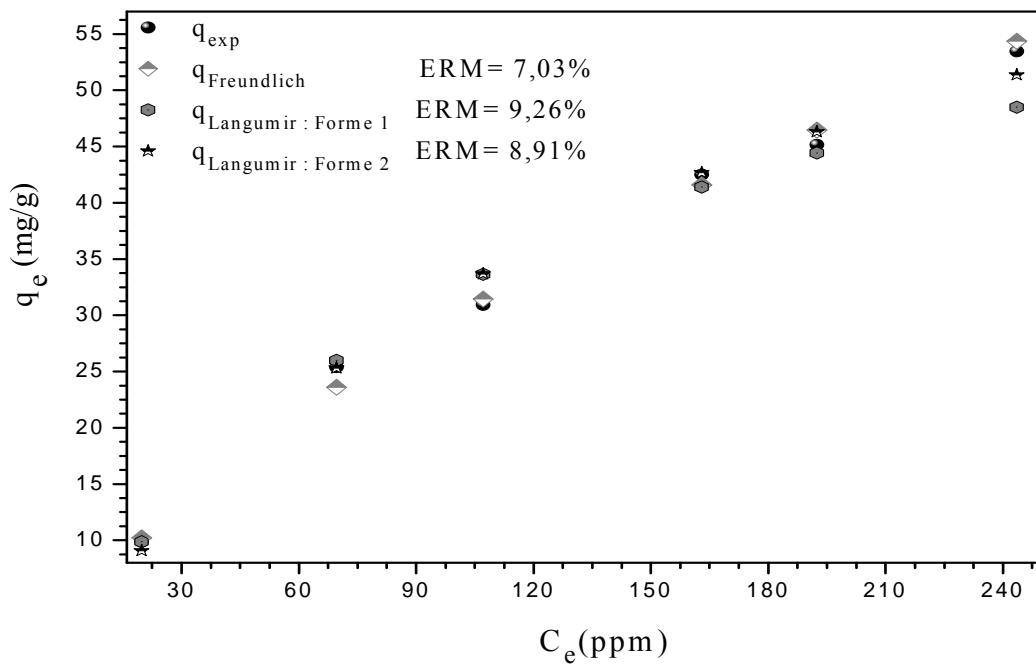


Figure III.40. Reproduction des différentes isothermes ainsi que leurs comparaisons avec les données expérimentales, Hétérojonction 1/1

Conclusion

Dans ce chapitre, l'optimisation des différents paramètres physicochimiques et hydrodynamiques, l'étude cinétique de la photoréduction du Cr(VI) et de l'acide salicylique ainsi que la modélisation de l'adsorption sont présentés et interprétés. D'après les résultats, nous constatons que :

- Le processus photocatalytique est très favorisé par un milieu acide et notamment en présence d'un composé carboné a un effet synergique avec le substrat
- Le rapport masse de l'hétérojonction par le volume de la solution le plus convenable s'avère être égale à l'unité et la concentration élevée en polluant induit une diminution significative de l'activité photocatalytique, alors que la compétition entre la photoréduction du substrat et celle de l'eau apparait relativement non importante, le volume de l'hydrogène calculé n'est pas assez faible.
- Le flux lumineux incident a une influence considérable sur le rendement photocatalytique, ce dernier est en relation proportionnel avec le flux lumineux ; cependant, au-delà d'une certaine valeur du flux, le rendement se stabilise.
- L'agitation mécanique est un facteur prépondérant lors de ce processus, un régime hydrodynamique turbulent favorise davantage les échanges et améliore l'activité photoréductrice.
- La cinétique de la photoréduction du Cr(VI) est du premier ordre apparent et du second ordre global ; il est à noter que les constantes de vitesse sont différentes pour les deux cas de figures et ce qui montre principalement que chaque facteur doit être pris en compte lors de l'optimisation du processus global.
- La modélisation du phénomène d'adsorption montre que les deux modèles, celui de Langmuir (1^{er} cas) et Freundlich (2^{ème} cas), représentent d'une façon satisfaisante l'expérimentation et permettent de tirer des informations assez importantes sur le déroulement global du processus photocatalytique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail entre dans un cadre environnemental lié au développement durable, il s'intéresse à l'étude de la faisabilité de la photoréduction du Chrome hexavalent sur une nouvelle hétérojonction $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ dans un réacteur agité à double parois.

- Pour mener à bien l'étude expérimentale sur le réacteur agité, nous avons exploité les résultats donnés par les travaux de N. Nasrallah [30] ; de plus, nous avons effectué une modélisation des réacteurs agités, afin de choisir le modèle qui représentera au mieux nos résultats expérimentaux. Nous avons déduit, que le modèle qui caractérisera au mieux le réacteur est celui de l'écoulement dans des mélangeurs en cascade placés en parallèle (avec $J= 4$ et $\alpha= 0,5$).
- Nous nous sommes intéressés au spinelle CuAl_2O_4 à cause de son faible coût, sa stabilité chimique et sa couleur noire qui permet d'adsorber jusqu'à proche de l'infrarouge. Les deux semi-conducteurs ont été élaborés par voie nitrate (CuAl_2O_4) et par voie sol-gel (TiO_2) respectivement, dans le but d'avoir une surface active élevée. A cause de la différence énergétique importante entre la bande de conduction et le niveau de l'eau qui est dû à l'effet important du couplage formé par les deux SC pour la photocatalyse.
- Les différentes caractérisations (diffraction X, photoélectrochimiques) nous ont permis de tracer un diagramme énergétique de la jonction. Ce dernier prévoit des réductions du Cr(VI) et de l'eau thermodynamiquement faisables.

Les tests préliminaires nous ont permis d'étudier la cinétique de la réaction. Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions optimales susceptibles de conduire à un taux de réduction de chrome maximal. La conception d'un nouveau réacteur photochimique à double enveloppe a permis de faire une étude hydrodynamique afin d'optimiser le type de mobile ainsi que la vitesse d'agitation. Des différents résultats obtenus, il en ressort que les paramètres optimaux sont :

- La photoréduction est plus importante dans un milieu acide à pH 2 ;
- Le rapport massique $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ qui donne le meilleur résultat correspond à l'unité ;

- L'étude cinétique a montré que la réaction est d'ordre 1 apparent ;
- Une hétérojonction à base de l'oxyde de titane TiO_2 a été appliquée à la production de l'hydrogène et à la réduction du Chrome comme polluant modèle sous lumière visible. La réduction du chrome est en compétition avec la photoproduction d'hydrogène qui représente une source énergétique renouvelable, gratuite et propre.
- Le flux lumineux a une influence importante sur la photoréduction du Cr(VI) , ce dernier nous assure une consommation énergétique rationnelle
- Le mobile de type Rushton à 6 pales a donné de meilleurs résultats, ceci se traduit par une meilleure qualité de mélange de la solution. Une vitesse de 600 tr/mn correspond à une meilleure réduction du Cr(VI) ;
- Un régime d'écoulement turbulent favorise l'activité photocatalytique.
- La modélisation du phénomène d'adsorption montre que les deux modèles, celui de Langmuir (1^{er} cas) et Freundlich (2^{ème} cas), représentent d'une façon satisfaisante l'expérimentation et permettent de tirer des informations assez importantes sur le déroulement global du processus photocatalytique.

Les différents résultats de cette étude ont apporté des informations importantes concernant l'adsorption et la photoréduction du chrome hexavalent en milieu aqueux sur une nouvelle hétérojonction faisant intervenir le dioxyde de titane et l'oxyde du cuivre Aluminium. En exploitant que le domaine de la lumière visible, les résultats s'avèrent très satisfaisants pour un éventuel développement et une optimisation d'un procédé industriel photocatalytique destiné au traitement des eaux chargées en chrome (VI). En outre, considérons son degré de mélangeage assuré et son implantation industrielle facile, le réacteur agité pourrait être un récipient convenable pour un tel processus photocatalytique.

Comme perspective de ce travail, l'équipe de recherche (Laboratoire de Génie de la réaction chimique USTHB en collaboration avec les laboratoires de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (L.S.V.E.R) (*U.S.T.H.B*) et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226 (France)) pourrait poursuivre cette étude mais dans le cas d'un régime continu. Un autre type de réacteur pourrait être envisagé comme réacteur torique à double paroi. Enfin, pour se rapprocher beaucoup plus du cas réel, la coexistence de plusieurs polluants pourraient être prise en compte.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Wesley W. Eckenfelder. L'eau Dans L'introduction, Pollution, Traitement, Recherche de qualité. Edition Barnes and Noble, New York, Jr (1970).
- [2] Ledin, A., Auffarth, K., Boe-Hansen, Eriksson E., Albrechtsen H.-J., Baun A., Mikkelsen P.S. Identification of potentially problematic parameters in rainwater collected from roofs and urban areas. Report to Danish EPA, (2002).
- [3] Müller S.R., Zweifel H-R, Kinnison D.J., Jacobsen J.A., Meier M.A., Ulrich M.M., Schwarzenbach R.P., Occurrence, sources, and fate of trichloroacetic acid in Swiss waters, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9), 1470-1478 (1996).
- [4] Baez A.P., Belmont R.D., Padilla H.G., Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. *Atmospheric Environment*, 31(6), 915-925(1997)
- [5] Simmons G., Hope V., Lewis G., Whitmore J., Wanzhen, Contamination of potable roof-collected rainwater in auckland, New Zeland. *Wat. Res.*, 35(6), 1518-1524 (2001).
- [6] Evans C.A., Coombes P.J., Dunstan R.H. Wind, rain and bacteria: the effect of weather on the microbial composition of roof-harvested rainwater. *Water Ressources*, 40, 37-44 (2006).
- [7] Crabtree K.D., Ruskin R.H., Shaw S.B., Rose J.B., The detection of Cryptosporidium oocysts and Giardia cyst in cistern water in the U.S. virgin islands, *Water Ressources*, 30(1), 208-216 (1996).
- [8] Vallet F., Mesure des pesticides en Poitou-Charentes. Rapport technique d'ATMO Poitou-Charentes, France, (2004).
- [9] Oramip études. Recherche de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie en Midi-Pyrénées, France (mars 2002- mars 2003).
- [10] Bucheli T. D., Müller S.R., Heberle S., Schwarzenbac R.P., Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof, runoff and artificial stormwater infiltration, *Environment Science Technology*, 32, 3457-3464 (1998).
- [11] Garnaud S., Mouchel J-M, Chebbo G., Thévenot D.R., Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff, *The science of the total environment*, 235, 235-245 (1999).
- [12] Lacoste P., Picque E., Delattre J.M., Etude de la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires dans la région Nord-Pas-de-Calais. *European Journal of water quality*, 35(2), 129-152 (2004).

- [13] Holand F.A., Chapman F.S., 1966, Liquid mixing and processing in stirred tank, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- [14] Yaziz M.I., Gunting H., Sapari N., Ghazali A.W., Variations in rainwater quality from roof catchments, *Water Resources*, 23(6), 761-765 (1989).
- [15] Zadghaffari R., Moghaddas J.S., Revstedt J., A mixing study in a double-Rushton stirred tank, *Computers and Chemical Engineering* 33 (2009) 1240–1246
- [16] Rutherford K., Lee K., Mahmoudi S. M., Yianneskis M., Hydrodynamic characteristics of dual Rushton impeller stirred vessels. *AIChE Journals*, 42(2) (1996)
- [17] Bonvillani P., Ferrari M. P., Ducrés E. M., Orejas J. A.. Theoretical and experimental study of the effects of scale-up on mixing time for a stirred-tank bioreactor, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23 (2006) 01-10
- [18] Chunmei P., Jian M., Xinhong L., Zhengming G., Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank using particle image velocimetry, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(5) (2008), 693.
- [19] Vrabel P., Van der Lans R. G. J. M., Luyben K. Ch. M., Boon L., Nienow A. W., Mixing in Large-Scale Vessels Stirred with Multiple Radial or Radial and Axial Up-pumping Impellers: Modeling and Measurements, *Chemical engineering Science*, 55(2000)5881–5896.
- [20] Jaworski Z., Bujalski W., Otomo N., Nienow A.W., CFD study of homogenization with dual Rushton turbines-comparison with experimental results. Part 1. Initial studies. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A—Research & Design*, 78(2000)327–333.
- [21] Deshpande V. R., Ranade V. V., Simulation of flows in stirred vessels agitated by dual Rushton impellers using computational snapshot approach, *Chemical Engineering Communications*, 190(2)(2003)236–253.
- [22] Bujalski W., Nienow A. W., Chatwin S., Cooke M., The dependency on scale of power numbers of Rushton disc turbines, *Chemical Engineering Science*, 42(1987)317.
- [23] Yapici K., Karasozen B., Schäfer M., Uludag Y., Numerical investigation of the effect of the Rushton type turbine design factors on agitated tank flow characteristics, *Chemical Engineering Communications*, 47(8)(2008)1340.
- [24] Roustan M., Pharamond J-C., 1999 ; Agitation. *Mélange, Technique de l'ingénieur*, J 3800
- [25] Khang J.S., Levenspiel O., New scale up and design method for stirred agitated batch mixing vessels, *Chemical Engineering Science*, 31(1976)569-577.

- [26] Prochazka J., Landau J., Homogenization of miscible liquids in the turbulent region, Coll Czech, Chemical Communications, 26(1961)2961-2973.
- [27] Villiermaux. Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Ed. Lavoisier Tech.&Doc. (1995)
- [28] Rouston M., Transferts gas-liquides dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Génie des procédés de l'environnement, Edition Tec & doc. Lavoisier, Paris, 2001.
- [29] Tanaka M., Sendai T., Hosogai K., Flowing characteristics in a circular loop reactor , Chemical Engineering Research, 67, 423-427 (1989).
- [30] Nasrallah N., thèse doctorat, Acétylation des protéines de pois: comparaison des réacteurs toriques et agités à l'échelle pilote, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB-Alger, 2008.
- [31] Callender, E. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105, 2003.
- [32] Alloway, B.J. et Ayres, D.C. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp, 1997.
- [33] Candelone, J.-P., Hong, S., Pellone, C. et Boutron, C.F., 1995. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. Journal of Geophysical Research, 100(8): 605-616.
- [34] Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L., 1990. Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- [35] Fergusson, J.E. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effets, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp, 1990.
- [36] Gavilán García, I., Gavilán García, A. et Castro Díaz, J., 2004. Organometales. In: A. Fernandez Bremauntz, M. Yarto Ramirez et J. Castro Díaz (Eds.), Las sustancias tóxicas persistentes. Instituto Nacional de Ecología, México, pp. 1-64.
- [37] Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D. et Baubron, J.C., 2002. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. Waste Management, 22(2): 159-172.
- [38] Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C. et Boutron, C.F., 1994. Greenland ice evidence of Hemispheric Lead Pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. Science, 265(september): 1841-1843.

- [39] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310, 2003.
- [40] Sukandar, S., Yasuda, K., Tanaka, M. et Aoyama, I. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*, 144(3): 726-735, 2006.
- [41] Du Bray, E., 1995. Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models, 1. United States Geological Survey, Denver, 272 pp.
- [42] Larocque, A.C.L. et Rasmussen, P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33(2-3): 85-91.
- [43] Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. et Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662, 2000.
- [44] Nriagu, J.O. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224, 1996.
- [45] BRGM, DGEMP, FEDEM, SIM. www.mineralinfo.org. Site rassemblant un certain nombre d'informations relatives à l'extraction minière en France, 2006.
- [46] Guha-Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, A., Chakraborti, D. et Smith, A.H. Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, 29: 1047-1052, 2000.
- [47] T. Missana et al., "Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment" *Applied Clay Science* 26 (2004), 137–150
- [48] HSDB - Chrome. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> (1999).
- [49] Li, Y.-H., Burkhardt, L. et Teraoka, H. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10): 1879-1884, 1984.
- [50] Jacques Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*.
- [51] Robert Perrin ; Jean-Pierre Scharff, *Chimie industrielle*, 2eme édition ; Dunod 1999.
- [52] Mahan, B.H., 1987. *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- [53] INERIS- « Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques » Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques 16/02/2005.
- [54] Nriagu, J.O., A History of Global metal Pollution, *Science*, 272: 223-224, 1996.

- [55] Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. et Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662, 2000.
- [56] W. KETIR, Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux, thèse de magister, Faculté de chimie-USTHB, 2007.
- [57] J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique ; édition Ellipses
- [58] Kittel C. *Physique de l'Etat Solide*. 5^e Edition, Paris, 1983.
- [59] Kaneko M., Okura L. *Photocatalysis Science and Technology*. Edition Springer, Japan, 2002.
- [60] Galasso F., *structure and properties of inorganic solids*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [61] Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon press, Oxford, , 1975.
- [62] Saadi S. Elaboration et Caractérisation des Oxydes CuCrO₂ et CuM₂O₄ (M = Co, Fe, Cr, Mn et Al) Application à la Photoproduction de l'Hydrogène , thèse Magister, Faculté de chimie-USTHB, 2005.
- [63] Lv W., Liu B., Qiu Q., Wang F., Luo Z., Zhang P., Wei S., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl₂O₄ nanoparticles by a sonochemical method, *Alloys and Compounds* 479 (2009) 480–483
- [64] *Handbook of Sol-Gel science and technology, Processing characterization and Applications*. Editor Sumio Sakka, Vol. 1, Osaka, Japan, 2005.
- [65] D. Tassalit, Etude de la photocatalyse hétérogène d'un pesticide dans un réacteur hélicoïdal, thèse de magister, Faculté de Génie de Procédés et de Génie Mécanique-USTHB, 2008.
- [66] Mckay G., Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chemistry: Technology Biotechnology*, 32(1982)759-772.
- [67] Nozik A. J., Menning R., semiconductor-liquid interfaces, *J. Physical Chemistry* (1996) 100-13061.
- [68] Brahimi R., Bessekhoud Y., Bouguelia A., Trari M., Improvement of eosin visible light degradation using PbS-sensitized TiO₂, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (2008) 173–180
- [69] Bessekhoud Y., Robert D., Weber J.V., Preparation of TiO₂ nanoparticles by *Sol-Gel* route, *I.J. Photoenergy*, 5 (2003) 153-158.
- [70] Pétrier C., Francony A., Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (4) (1997)295-300

- [71] Scacchi G., Bouchy B., Foucaut J.F., Zahraa O., Cinétique et catalyse, Tec&Doc-Lavoisier, Paris, (1996).
- [72] Fujishima A., Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238(1972)37-38
- [73] Cunningham J., Sedlak P., Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(1994)255-263
- [74] Brezova V., Blazkova A., Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109, 177-183 (1997).
- [75] Dordor P., Marquestaut E., Salducci C., Dispositif automatique de mesures de résistivité entre 4 et 1100 K = Automatic equipment for resistivity measurements between 4 and 1100 K, *Revue de Physique Appliquée*, 20(11) (1985)795-799
- [76] Hoang L.V. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, thèse doctorat ESIP – Poitiers, France, 2009.
- [77] D. E. Scaif, *Solar Energy*, 25 (1980) 41.
- [78] Wang N., Xu Y., Zhu L., Shen X., Tang H., Reconsideration to the deactivation of TiO₂ catalyst during simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of salicylic acid, *photochemistry and photobiology A: Chemistry* 201 (2009) 121–127.
- [79] Wang L., Wang N., Zhu L., Yu H., Tang H., Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide, *Hazardous Material*, 152 (2008) 93–99.
- [80] Yang J-K., Lee S-M., Removal of Cr(VI) and Humic acid by using TiO₂ photocatalysis, *Chemosphere*. 63 (2006) 1677–1684.
- [81] Colón G., Hidalgo M.C., Navío J.A., Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of Salicylic acid, *photochemistry and photobiology A: Chemistry* 138 (2001) 97-85.
- [82] Schrank S.G., José H.J., Moreira R.F.P.M., Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in TiO₂ slurry reactor, *Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 71-76.
- [83] Bassaid S., Chaiba M., Omeiri S., Bouguelia A., Trari M., Photocatalytic reduction of cadmium over CuFeO₂ synthesized by sol-gel, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201 (2009) 62–68

- [84] Omeiri S., Gabès Y., Bouguelia A., Trari M., Photoelectrochemical characterization of the delafossite CuFeO₂: Application to removal of divalent metals ion, *Electroanalytical Chemistry* 614 (2008) 31–40
- [85] Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R.L., Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal–citric acid complexes, *Hazardous Materials* 155 (2008) 424–432
- [86] Götzendörfer S., Polenzky C., Ulrich S., Löbmann P., Preparation of CuAlO₂ and CuCrO₂ thin films by sol–gel processing, *Thin Solid Films* xxx (2009) xxx–xxx
- [87] Lv W., Liu B., Qiu Q., Wang F., Luo Z., Zhang P., Wei S., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl₂O₄ nanoparticles by a sonochemical method, *Alloys and Compounds* 479 (2009) 480–483
- [88] Shi J-W., Preparation of Fe(III) and Ho(III) co-doped TiO₂ films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 241–246
- [89] Faungnawakij K., Shimoda N., Fukunaga T., Kikuchi R., Eguchi K., Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 139–145
- [90] Wang C.C., Lee C.K., Lyu M.D., Juang L.C., Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 817–824.
- [91] Saadi S., Bouguelia A., Trari M., Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M = Al, Cr, Mn, Fe and Co), *Renewable Energy* 31 (2006) 2245–2256
- [92] D. Chatterjee, A. Mahata, *J. Photochem. and Photobiol., India.*, 153 (2002)199.
- [93] N. Sapone, E. Borgarello, M. Gratzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 32
- [94] Al Mardini F., 2008, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse doctorat ESIP – Poitiers, France.
- [95] Al-duri B., McKay G., Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption using dyes onto activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 46(1991)133-204.
- [96] Sibbesen E., some new equations to describe phosphate sorption by soils, *Soil Science*, 32(1981)67-74
- [97] Soon Y.K., Solubility and retention of phosphate in soils of the northwestern Canadian prairie. *Can. Soil Science*, 71(1991)453-463.

- [98] Juang R.J., WU F.C., TSENG R.L., Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41(1996)487-492.
- [99] Mckay G., Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chemistry: Technology Biotechnology*, 32(1982)759-772.
- [100] Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M., Inhibition by inorganic ions of the adsorption and the Photocatalytic degradation of organic contaminants in TiO₂ aqueous suspension, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 37-44.
- [101] Doucet N., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor, *Chemosphere* 65 (2006) 1188-1196.
- [102] Augugliaro V., Loddo V., Schiavello M., Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley series in photoscience and photo engineering, 3(6)(1997)169-189
- [103] M.Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthiers-Villards, Paris.1963
- [104] World Health Organisation, Guidelines for drinking water quality. 3rd Edition, WHO: Geneva 1 (2004).
- [105] Handbook of Chemistry and Physics 78th Edi., Editor-in-Chief David R. Lide CRC Press (1997-1998)
- [106] Y. Bessekhoud, propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂, Thèse de doctorat, Université de Metz, 2003.

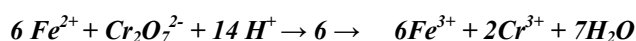
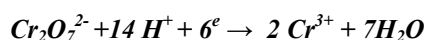
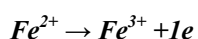
ANNEXE

A.1. Méthode de dosage : dosage potentiométrique

C'est un dosage redox mettant en jeu un échange d'électrons entre l'espèce à titrer (dont on souhaite déterminer la concentration) et l'espèce titrant (dont on connaît la concentration avec précision).

Nous voulons doser l'ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ présent au sein de l'échantillon, pour ce faire nous allons ajouter à l'aide d'une burette graduée une solution d'ions Fe(II) (sel de Mohr) dont le titre est connu.

Le bilan de la réaction de dosage est le suivant :



La présence de protons dans le bilan de la réaction indique que le dosage doit être réalisé en milieu acide.

Le dosage est effectué en faisant un suivi potentiométrique, en mesurant le potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence (calomel saturé) reliées par l'intermédiaire d'un voltmètre. La neutralisation correspond à une forte chute de potentiel.

Le montage est représenté sur la **figure.A.1**.

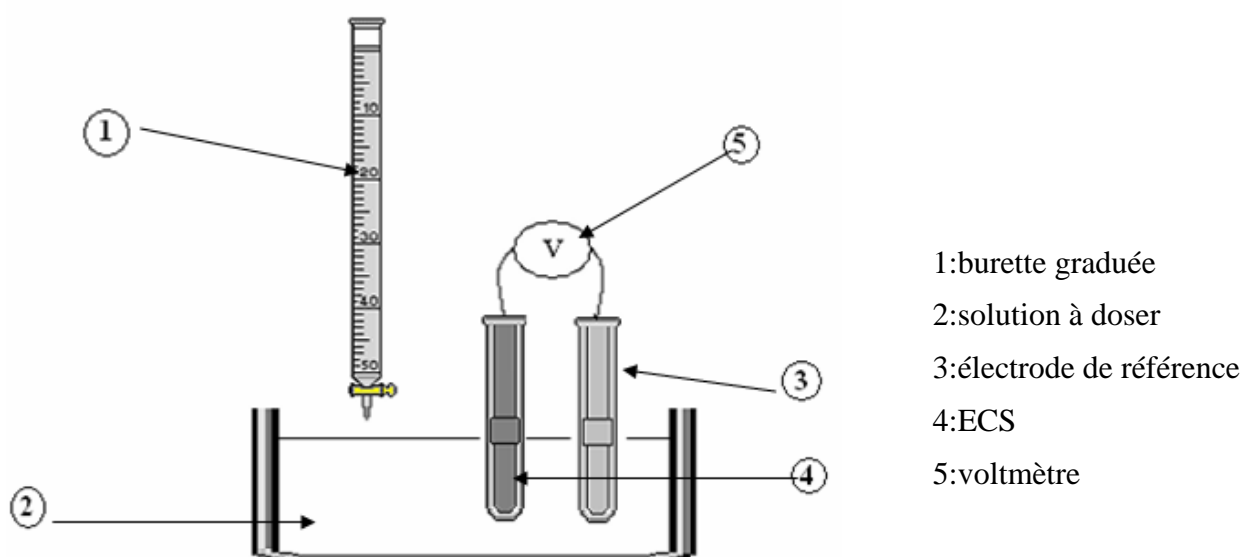


Figure .A.1. Dispositif de dosage

A.2. Courbes d'étalonnages du spectrophotomètre (Jenway 6305)

Les courbes d'étalonnage ont été tracées en préparant plusieurs solutions avec des concentrations différentes connues ; la lecture de l'absorbance de ces solutions nous fournit les deux courbes d'étalonnages ci-dessous.

A.2.1. Etalonnage par rapport au Cr(VI) à $\lambda=348$ nm

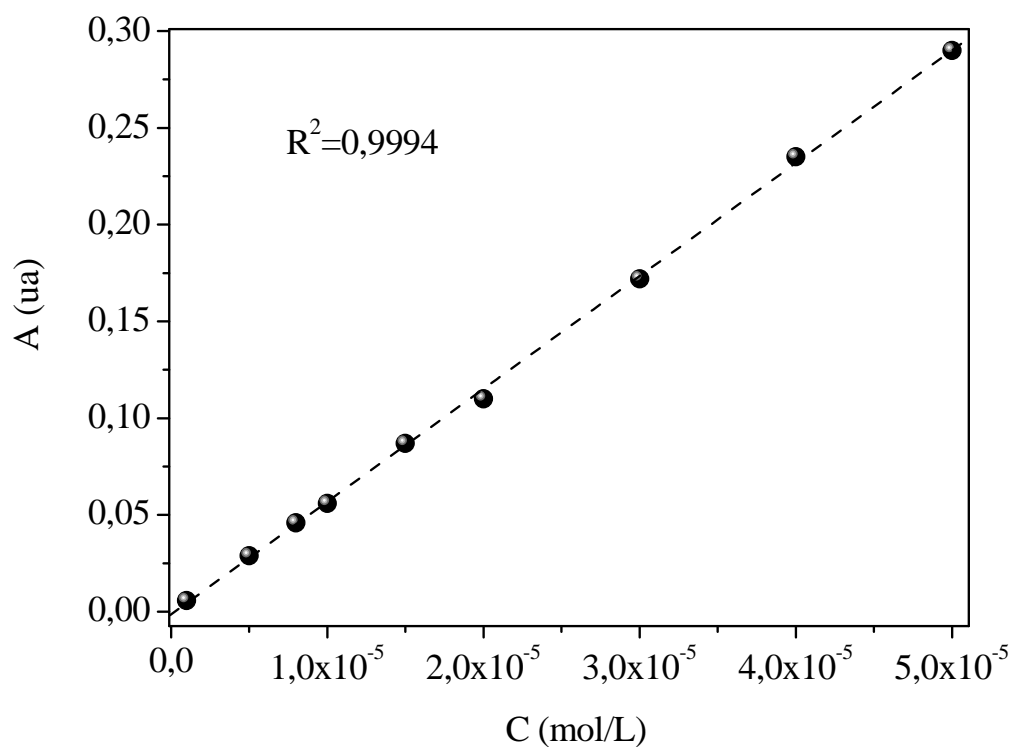


Figure .A.2. Courbe d'étalonnage pour le cas du Cr(VI)

A.2.2. Etalonnage par rapport à l'acide Salicylique à $\lambda= 290$ nm

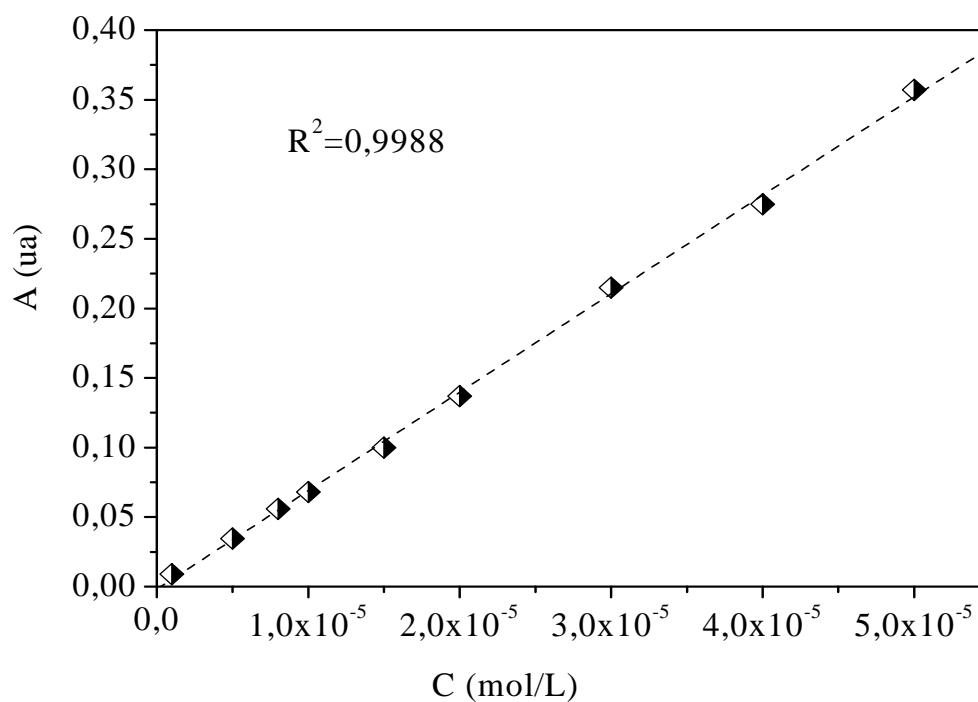


Figure .A.3. Courbe d'étalonnage pour le cas de l'acide salicylique

A.3. Stabilité du chrome hexavalent :

La figure A.4 donne les domaines de prédominance relative des formes dissoutes H_2CrO_4 , HCrO_4^- et CrO_4^{2-} en fonction du pH et de la teneur des solutions en chrome dissous. Les solutions de bichromate de potassium sont parfaitement stables et peuvent conserver leur titre indéfiniment [122].

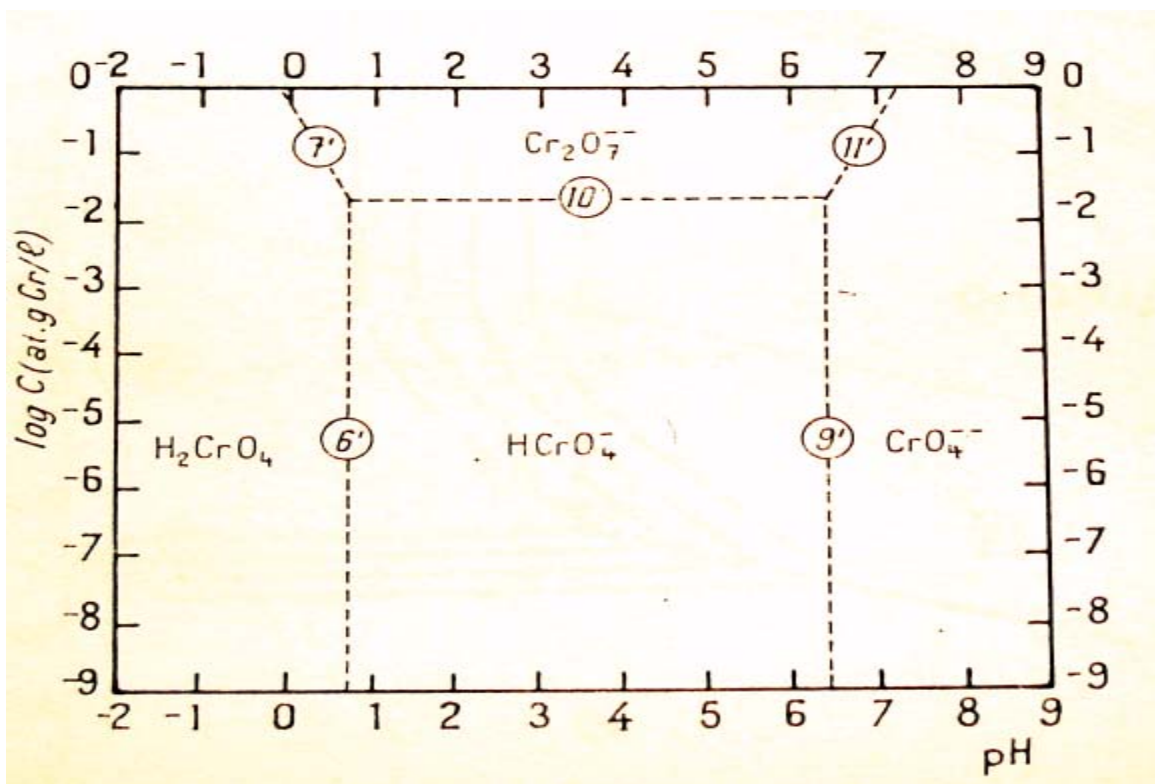


Figure. A.4. Domaine de prédominance relative des ions du chrome hexavalent à 25°C

Fiche ASTM CuAl₂O₄

33-0448	Quality: *	CuAl ₂ O ₄						
CAS Number:		Copper Aluminum Oxide						
Molecular Weight: 181.51		Ref: Lambert, Eysel, Mineralogical-Petrograph. Institute, Universität Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1980)						
Volume[CD]: 526.54								
Dx: 4.579 Dm:								
Sys: Cubic								
Lattice: Face-centered								
S.G.: Fd3m (227)								
Cell Parameters:								
a 8.075	b	c						
α	β	γ						
SS/FOM: F14=37(.0166, 23)								
I/lcor: 1.1								
Rad: CuKα1								
Lambda: 1.54056								
Filter:								
d-sp: diffractometer								
Fixed Slit Intensity ↑								
d(Å)	Int-f	h k l	d(Å)	Int-f	h k l	d(Å)	Int-f	h k l
4.6600	4	1 1 1	1.5542	25	5 1 1	1.0793	4	6 4 2
2.8560	55	2 2 0	1.4279	35	4 4 0	1.0514	8	7 3 1
2.4360	100	3 1 1	1.2767	3	6 2 0	1.0094	3	8 0 0
2.0190	16	4 0 0	1.2311	7	5 3 3	.93230	6	7 5 1
1.6490	16	4 2 2	1.1651	3	4 4 4			