

**FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES**



**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

En: Génie des Procédés  
Spécialité: Energétique des procédés

Par: M<sup>elle</sup> DJOUDER Radia

**THEME**

**ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION  
DE POLLUANTS ORGANIQUES  
DANS  
UN REACTEUR CATALYTIQUE**

Soutenu le 11/12/2006, devant le jury composé de:

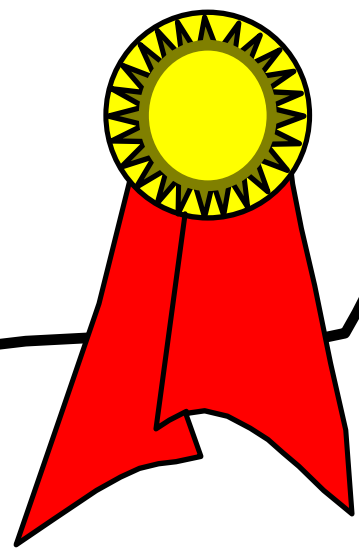
M<sup>me</sup> Z. BENDJEMA  
M<sup>me</sup> F. BENTAHAR  
M<sup>me</sup> N. LAOUFI  
M<sup>me</sup> A. BENSMAILI  
Mr K.Y. BENKAHLA

Professeur (USTHB)  
Professeur (USTHB)  
Chargée de Cours (USTHB)  
Professeur (USTHB)  
Maître de Conférences (USTHB)

Président  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse  
Examinatrice  
Examineur

*A mes parents  
A ma sœur Douniazed  
A mon frère et à ma belle soeur  
A mes sœurs et à mes beaux frères  
A ma nièce et mes neveux  
A tous mes amis*

**JE DEDIE  
CE MODESTE TRAVAIL**



## **REMERCIEMENTS**

*Avant toutes choses, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné la volonté et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des phénomènes de transfert rattaché à la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB).*

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de recherche, le Professeur F.BENTAHAR, pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse au sein du laboratoire de recherche pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apportée au cours de cette thèse et de m'avoir fait confiance pendant ces deux ans.*

*Je tiens à remercier très profondément et particulièrement M<sup>me</sup> N. LAOUFI, chargée de cours à l'USTHB, mon codirecteur de recherche, d'avoir dirigé ce travail, pour ses conseils, son soutien moral, ses encouragements, et surtout pour la confiance qu'elle m'a accordée au long du déroulement de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à M<sup>me</sup> le Professeur Z. BENDJAMA pour avoir bien voulu présider le jury, ainsi que M<sup>me</sup> le Professeur A. BENSMAILI et Mr le Docteur K.Y. BENKAHLA maître de conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon modeste travail.*

*Mes remerciements vont aussi aux membres du laboratoire de chimie des surfaces de la faculté de chimie à l'USTHB pour leur aide durant toute la période de la réalisation de mes expériences.*

*Mes sincères remerciements à tous mes amis qui ont su me supporter et me motiver pendant ces deux années passées au laboratoire des phénomènes de transfert.*

*Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

## **LISTE DES FIGURES**

	Page
Figure. I.1. Principe de la photocatalyse	8
Figure. I.2. Schéma des cristaux du TiO <sub>2</sub>	11
Figure. I.3. Structure cristallographique du TiO <sub>2</sub> brookite	11
Figure. I.4. Collecteur faible concentration photonique	21
Figure. I.5. Collecteur à forte concentration photonique	21
Figure. I.6. Adhésion d'une substance à l'état liquide sur un support plein d'ancrage	22
Figure. I.7. Domaines de rayonnement classés par longueur d'onde	25
Figure.II.1. Dispositif expérimental	31
Figure II.2. Formule développée de l'acide salicylique	32
Figure II.3. Formule développée de phénol	34
Figure II.4. Diagramme de calcination des plaques	35
Figure II.5. Spectre d'absorption du l'acide salicylique	36
Figure II.6. Spectre d'absorption du phénol	36
Figure.III.1. Observation des dépôts par microscope électronique avant utilisation	38
Figure.III.2. Observation des dépôts par microscope électronique après utilisation	38
Figure.III.3. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction de temps pour différents niveaux de lampe	39
Figure.III.4. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction de temps pour différents niveaux de lampe	40
Figure.III.5. Evolution du taux de dégradation de l'acide salicylique en fonction de la position de la lampe pour les deux puissances de lampe	40
Figure.III.6. Evolution du la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour différents débits	41
Figure.III.7. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour différents débits	41
Figure.III.8. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de l'acide salicylique pour différents débits	42
Figure.III.9. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps de l'acide salicylique pour différents débits	43
Figure.III.10. Linéarisation de l'équation de Matthews	44
Figure.III.11. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales	45
Figure.III.12. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales	46
Figure.III.13. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales	46
Figure.III.14. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales	47
Figure.III.15. Variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale de l'acide salicylique	48
Figure.III.16. Evolution du la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour les deux puissances 400 et 18 W	48
Figure.III.17. Evolution du taux de dégradation de l'acide salicylique en fonction du temps	49
Figure.III.18. Evolution du la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différents pH	50

Figure.III.19. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ de l'acide salicylique au cours du temps pour différents pH.	50
Figure.III.20. Evolution temporelle de la concentration réduite du phénol pour différents débits	52
Figure.III.21. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour les différents débits	52
Figure.III.22. représentation de $1/r$ en fonction de $1/C$	54
Figure.III.23. Evolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différentes concentrations initiales	55
Figure III.24. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales	56
Figure.III.25. Linéarisation de l'expression du modèle de Langmuir-Hinshelwood	57
Figure.III.26. Linéarisation de l'expression du modèle de Langmuir-Hinshelwood (phénol)	58
Figure.III.27. Evolution de la vitesse initiale en fonction de $Q^{0,33}$	61
Figure.III.28. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol	62
Figure.III.29. Vérification et comparaison des lois de vitesse de la co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol	62
Figure.III.30. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/4$ ).	64
Figure.III.31. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/2$ ).	64
Figure.III.32. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 2$ ).	65
Figure.III.33. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1$ )	66
Figure.III.34. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour différents rapport molaires	68
Figure.III.35. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/4$ ).	69
Figure.III.36. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 2$ ).	70
Figure.III.37. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1$ ).	70
Figure.III.38. Validation de modèle cas du phénol	71
Figure.III.39. Validation de modèle cas de l'acide salicylique	71

## *LISTE DES TABLEAUX*

	Page
Tableau I.1. Polluants testés lors de la dégradation photocatalytique sur TiO <sub>2</sub>	10
Tableau I.2. Exemples de composés dégradés par photocatalyse	27
Tableau II.1: Propriétés chimiques et physiques de TiO <sub>2</sub> Degussa P25	31
Tableau II.2. Composition du verre ordinaire	32
Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique	33
Tableau II.4. Propriétés physico-chimiques du phénol	33
Tableau.III.1. Conditions opératoires	37
Tableau.III.2.Valeurs des constantes de vitesses et de vitesses initiales pour différents débits	43
Tableau.III.3. Valeurs de $k'$ et de $\beta$ pour les deux puissances de la lampe	45
Tableau.III.4. Valeurs des constantes de vitesses et des vitesses initiales	47
Tableau.III.5. Valeurs des constantes de vitesse pour différentes puissances de lampes	49
Tableau.III.6. Valeurs des constantes de vitesse pour différents pH	51
Tableau.III.7. Valeurs des constantes de vitesse et des vitesses initiales pour différents débits	53
Tableau.III.8. Valeurs des constantes de vitesse et des vitesses initiales pour différents débits	54
Tableau.III.9. Valeurs des constantes de vitesse pour différentes concentrations initiales	56
Tableau III.10. Valeurs des constantes $k_r$ et $K$ de l'acide salicylique à T=25°C	57
Tableau.III.11. Valeurs des vitesses initiales de photodégradation de l'acide salicylique et du phénol pour différents débits(P = 400W)	60
Tableau.III.12. Valeurs des constantes de vitesses pour différents polluants	63
Tableau.III.13. Valeurs des constantes de vitesse pour différents rapports molaires	69

# SOMMAIRE

	Page
Nomenclature	
Introduction Générale	1
 <b><i>Chapitre I : Revue Bibliographique</i></b>	
I.1. Introduction	2
I.2. Procédés photochimiques pour le traitement de l'eau	3
I.2.1. Généralités	3
I.2.2. photolyse directe des polluants	4
I.2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)	4
I.2.4. Photocatalyse	7
I.2.4.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	7
I.2.4.2. Choix du photocatalyseur	8
I.2.4.3. Mécanisme d'oxydation	12
I.3. Différents réacteurs photocatalytiques	17
I.3.1. Réacteurs de laboratoire	17
I.3.1.1 Réacteurs avec catalyseur en suspension	17
I.3.1.2 Réacteurs avec catalyseur déposé	19
I.3.2. Réacteurs semi-industriels	20
I.4. Méthode expérimentale de réalisation d'un catalyseur supporté	22
I.4.1. Propriétés photocatalytiques	22
I.4.2. Conditions exigées pour l'obtention d'une bonne adhérence	22
I.4.3. Compromis entre adhésion et activité photocatalytique	23
I.4.4. Immobilisation du TiO <sub>2</sub> commercial sur un support	23
I.4.5. Immobilisation sur membranes	24
I.4.6. Dépôt direct sur le verre lisse	25
I.5. Sources lumineuses	25
I.5.1. Irradiation solaire	25
I.5.2. Irradiation artificielle	26
I.6. Historique	26
I.7. Conclusion	29
 <b><i>Chapitre II : Installation expérimentale, analyse et procédure</i></b>	
II.1. Dispositif expérimental	30
II.2. Réactifs	31
II.2.1 Photocatalyseur	31
II.2.2. Choix du support	32
II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés	32
II.2.4. Produits utilisés	34
II.3. Procédure expérimentale	34
II.3.1 Préparation du catalyseur	34
II.3.2. Mode opératoire	35
II.4. Méthode d'analyse	36

### ***Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion***

III.1. Préparation du lit catalytique	37
III.2. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique	39
III.2.1. Influence de la position de la lampe	39
III.2.2. Influence du débit de recirculation de la solution	40
III.2.3. Influence de la concentration initiale	45
III.2.4. Influence de la puissance de la lampe	48
III.2.5. Influence du pH de la solution	49
III.3. Dégradation photocatalytique du phénol	51
III.3.1. Effet du débit de recirculation	51
III.3.2. Effet de la concentration initiale du phénol	54
III.4. Application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood	56
III.5. Etude du transfert de matière	59
III.6. Etude de la co-dégradation	61
III.6.1. Etude des interactions entre l'acide salicylique et le phénol	61
III.6.2. Influence du taux en phénol sur la co-dégradation	63
III.6.3. modélisation de la cinétique de codégradation des deux polluants	65
<b>Conclusion générale</b>	<b>72</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexes</b>	

## *Liste de symbole et abréviation*

Abs	Absorbance	---
Ads	Adsorbé	---
AS	Acide salicylique	---
bc	Bande de conduction	
bv	Bande de valence	
C <sub>0</sub>	Concentration initiale de polluant	mM
C	Concentration du polluant au cours du temps	mM
C <sub>s</sub>	Concentration en solvant	mM
D	Densité optique	---
d	Distance entre la source lumineuse et la plaque catalytique	cm
E	Energie d'excitation	J.mol <sup>-1</sup>
e <sup>-</sup>	Electron	---
h	Constante de planck	J.s
h <sup>+</sup>	Trou	---
I <sub>abs</sub>	Flux photonique ou intensité lumineuse absorbée	einstein.s <sup>-1</sup>
I <sub>0</sub>	Flux photonique ou intensité lumineuse incidente	einstein.s <sup>-1</sup>
k <sub>app</sub>	Constante de vitesse apparente de dégradation	min <sup>-1</sup>
k <sub>r</sub>	Constante de vitesse réelle de dégradation	mM.min <sup>-1</sup>
K	Constante d'adsorption	L.mmol <sup>-1</sup>
n	Ordre de la réaction de dégradation	---
N	Nombre d'Avogadro	6,02.10 <sup>+23</sup>
Ph-OH	Phénol	---
Q	Débit volumique de recirculation de la solution réactionnelle	mL.min <sup>-1</sup>
r <sub>0</sub>	Vitesse initiale de réaction	mol.min <sup>-1</sup>
r	Vitesse de réaction	mol.min <sup>-1</sup>
T	Température	°C
t	temps	min
U.V.	Ultraviolet	---
V	Volume	L
R	Coefficient de régression linéaire	---
X	Taux de dégradation	%
		---
		---
<b>Lettres grecques</b>		
ε	Coefficient d'extinction molaire	L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
φ	Rendement quantique	---
λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
ν	Fréquence d'émission	s <sup>-1</sup>
τ	temps de séjour	min

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## Introduction Générale

Les progrès de la science permettant de manipuler la matière, qu'elle soit minérale, organique ou vivante, font que l'homme est confronté à des situations qu'il n'avait jamais éprouvées auparavant. Les rejets industriels présentent des propriétés physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables causant ainsi de sérieux problèmes environnementaux, telles que la dégradation de la qualité de l'eau et de l'air. La qualité des eaux s'est dégradée du fait de la présence d'un nombre croissant de polluants organiques à des concentrations de plus en plus élevées. Ces composés ont diverses origines, ils peuvent provenir entre autres des eaux résiduaires industrielles et des usines pétrochimiques, ces substances peuvent aussi apparaître lors de la dégradation de pesticides ou d'herbicides. Les polluants ainsi générés sont pour la plupart toxiques et non biodégradables et leur élimination est souvent difficile et coûteuse.

Le traitement de l'eau est devenu un problème important avec l'industrialisation du monde moderne. Dans ce domaine, deux problèmes actuels peuvent être posés :

- comment traiter toutes les eaux usées que nous rejetons, entre autres celles contenant des produits très toxiques, non biodégradables et nocifs à l'environnement.
- Comment réparer les dégâts déjà commis aux eaux naturelles rendues impropres à la consommation.

Devant l'échec des méthodes traditionnelles de traitement des eaux dans l'élimination des composés organiques, l'introduction des procédés d'oxydations avancées ont été largement utilisés dans le traitement des eaux contaminées, ces procédés sont basés essentiellement sur les réactions d'oxydations initiées par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Il existe différentes voies de production de ces entités à partir des voies photochimiques ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ ,  $\text{O}_3/\text{U.V.}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ ,...). Le traitement photocatalytique s'inscrit comme la plus récente des méthodes de dépollution, c'est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane qui est le plus utilisé car il présente une très bonne stabilité, n'est pas toxique et peu coûteux, (procédé de type  $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$ ) qui absorbe à une longueur d'onde inférieure à 385 nm, et des lampes à rayonnement qui émettent à une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Les rayons ultraviolets réagissent avec le photocatalyseur afin de former des radicaux hydroxyles qui détruisent rapidement les liaisons chimiques des contaminants, la cinétique de cette réaction est plus rapide que la cinétique d'une réaction d'oxydation traditionnelle utilisant des oxydants tels que l'oxygène ou l'ozone.

Dans cette étude, nous nous sommes fixés comme objectif, d'une part, la conception et la réalisation d'un réacteur photochimique à lit fixe à l'échelle laboratoire et d'autre part l'étude de la dégradation photocatalytique de différents polluants organiques l'acide salicylique et le phénol.

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique où sont présentées les généralités sur les différents procédés photochimiques pour le traitement de l'eau.

Le deuxième chapitre rapporte la description du montage expérimental ainsi que les méthodes d'analyse utilisées.

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats expérimentaux, leur exploitation et leur interprétation.

*Chapitre I*  
*REVUE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

## Chapitre I

### Revue bibliographique

#### I.1. Introduction

De tous temps, l'eau a été un moyen aisé pour l'élimination des déchets. Pendant très longtemps la méthode dite « du tout à l'égout » a régné, mais, avec le développement important de l'industrie à grande échelle et l'amélioration des techniques d'analyse, le monde s'est rendu compte de l'énorme danger de la pollution et de la menace pour l'environnement. Il est devenu impossible de simplement rejeter n'importe quoi dans la nature.

Actuellement, il existe plusieurs millions de composés chimiques, reconnus sans compter toutes les substances naturelles et les intermédiaires qui apparaissent lors de la dégradation de produits. La majorité des polluants organiques provient des industries suivantes [1] :

- ◆ les raffineries de pétrole ;
- ◆ les industries pharmaceutiques ;
- ◆ les industries de fabrication et de transformation du charbon ;
- ◆ les industries textiles ;
- ◆ les industries du papier et du bois.

A cela, s'ajoute la pollution engendrée par le consommateur; à savoir l'utilisation de combustibles pour le transport et le chauffage, de pesticides et de fertilisants, de détergents, de sprays aérosols, etc.

Tous ces problèmes ont amené l'homme à développer des méthodes de traitement de l'eau. Ces traitements doivent être adaptés aux polluants (qu'ils soient biodégradables ou non), au volume ou au débit de l'eau (ville, usine, ferme...), à la concentration du polluant (eau d'égout ou sortie d'une chaîne de fabrication d'usine) et à la qualité requise en fin de traitement (tels que les rejets dans un effluent, la production d'eau ultra-pure pour le nettoyage des circuits imprimés, etc.)

Les plus anciennes voies de traitement des eaux sont basées sur des méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption des polluants sur charbon actif ou autres), mais ne résolvent pas le problème de la destruction finale des polluants. Une fois séparés des eaux, les composés sont généralement brûlés dans des fours à hautes températures. Ces procédés sont bien maîtrisés et ils sont assez faciles à mettre en œuvre mais coûtent cher en combustible et en maintenance car il faut souvent renouveler le charbon actif.

Le traitement biologique est également très employé mais il ne convient que pour les composés biodégradables. Son principe de fonctionnement consiste en la digestion des produits organiques par des micro-organismes avec, pour conséquence, la production de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de méthane (CH<sub>4</sub>), éventuellement accompagnée d'un accroissement de la population micro-organique. Il existe cependant des polluants qui sont toxiques pour la population microbienne, en particulier les pesticides et bactéricides et qui ne peuvent être éliminés par cette voie.

Les méthodes de traitement les plus courantes sont les traitements chimiques. Ces méthodes présentent plusieurs inconvénients : elles requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coût élevé) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables car toxiques. De plus, certains produits résistent à ce type de traitement chimique (certains hydrocarbures halogénés par exemple).

Il devient donc nécessaire de développer de nouveaux procédés pour le traitement des eaux avec des coûts modérés, une conception et une maintenance pas trop compliquées, en évitant les intermédiaires indésirables et en obtenant si possible une minéralisation totale des polluants.

Dans cette perspective, les traitements photochimiques offrent une alternative intéressante. Ils utilisent les radiations lumineuses comme source d'énergie capable d'initier des réactions chimiques qui attaquent et détruisent les polluants.

## **I.2. Procédés photochimiques pour le traitement de l'eau**

### **I.2.1. Généralités**

Le vocable «photochimie» est employé de façon relativement vague, alors qu'une part importante de cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de la lumière par la matière.

Le terme «lumière» mérite lui même d'être précisé, les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, où une excitation électronique, au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires est le plus souvent considérée, appartiennent à un domaine de longueur d'onde bien plus large que le seul spectre visible.

La photochimie a pour objet l'étude des réactions chimiques que produisent la lumière visible et les radiations qui l'avoisinent dans le spectre [2]. Il y a plus de 100 ans, GROTHUS (1817) et DRAPER (1843) avaient trouvé que seul la lumière qui est absorbée par une molécule est capable d'induire une transformation photochimique de cette dernière [3].

Stark (1908) et Einstein (1912) énoncèrent un principe appelé «principe de l'activation quantique »: chaque quantum de rayonnement absorbé par une molécule active cette molécule dans la première phase d'une réaction photochimique.

La photochimie considère les réactions des molécules à partir de leur état excité. Elle s'oppose à la chimie classique, qui ne concerne que les réactions des molécules à partir des états fondamentaux.

Quelques particularités avantageuses s'attachent spécifiquement à la photochimie, par comparaison à la chimie classique :

- ◆ des réactions à plus basse température, d'où moins de sous produits et une économie d'énergie ;
- ◆ des réactions plus sélectives dues au fait que l'énergie est souvent localisée sur un ou quelques sites de liaisons chimiques.

Une autre particularité de la photochimie est que les photons, qui peuvent être considérés comme des réactifs, sont situés à l'extérieur du réacteur (sauf dans le cas de la chimiluminescence), et stopper l'apport de photons entraîne généralement l'arrêt de la réaction [3].

Les traitements photochimiques permettent d'éliminer une grande partie des polluants organiques de l'eau, d'éviter la formation d'intermédiaires indésirables, en obtenant si possible une minéralisation totale des polluants et en opérant à des coûts réduits [2].

On peut distinguer deux catégories de réactions en photochimie. Il y a la photolyse directe des polluants et les méthodes d'oxydation avancées, dont fait partie la photocatalyse hétérogène [2].

### I.2.2. Photolyse directe des polluants

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état électroniquement excité et l'excès d'énergie alors contenue dans la molécule, peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui induisent [4] :

- ◆ soit des changements physiques : ce sont des processus de désactivation radiatifs (comme la fluorescence et la phosphorescence) ou non radiatifs. Dans ce dernier cas, l'énergie en excès est dissipée soit par transfert à une autre molécule (photosensibilisation), soit par une conversion interne par transition d'un état excité à un autre d'énergie inférieure ;
- ◆ soit des changements chimiques au cours desquels la molécule peut subir une transformation directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif (par exemple à un radical) capable d'amorcer une chaîne de réactions.

La photolyse d'un composé par irradiation U.V. à une longueur d'onde donnée nécessite l'absorption de photons à cette longueur d'onde, ce qui est difficile à obtenir dans certaines conditions, par exemple pour des polluants qui absorbent faiblement la lumière ou qui ne sont présents qu'en faible concentration.

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

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (I.1)$$

Où :

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

Les réactions de photolyse ont des vitesses qui dépendent essentiellement de l'absorption à travers le milieu, le rendement quantique du procédé, la vitesse de formation des photons à la longueur d'onde d'excitation et la concentration des molécules d'oxygène dissous [5]. Théoriquement, l'absorption d'un quantum de radiation ne peut exciter qu'une seule molécule. Cependant, certaines réactions photochimiques montrent que parfois une molécule excitée peut donner plusieurs molécules ou moins d'une molécule de produit par quantum absorbé. Le rendement global du produit provenant des réactions chimiques dépend des réactions du système.

Un rendement quantique  $\phi$  est défini par le rapport du nombre de molécules qui réagissent au nombre de photons absorbés par le système durant un temps donné soit :

$$\Phi = \frac{N}{N_a} \quad (I.2)$$

avec

- N : le nombre de molécules réagissant par unité de temps ;
- $N_a$  : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps.

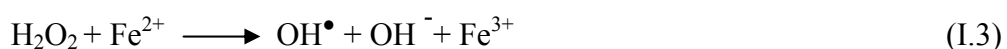
### I.2.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

La lumière U.V. seule n'est pas suffisante pour dégrader une molécule organique, de même qu'un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle. Il faut donc

l'utilisation simultanée de la lumière et de l'oxydant ou de deux oxydants pour arriver à une minéralisation complète des composés organiques. Cette minéralisation complète est le principal avantage des méthodes avancées d'oxydation pour le traitement de l'eau [4]. L'entité radicalaire mise en jeu est le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ .

Le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  est un oxydant très puissant capable d'attaquer de très nombreux polluants organiques contrairement aux autres agents oxydants. Il conduit à des attaques moins sélectives sur les composés organiques, ce qui permet d'atteindre une minéralisation totale du carbone organique en  $\text{CO}_2$  [6].

Les radicaux hydroxyles ont en premier lieu été produits par une méthode chimique à l'aide du réactif de Fenton, qui est un mélange d'eau oxygénée et de sels ferreux suivant la réaction suivante [6] :



Ces radicaux sont également produits par photolyse ou photosensibilisation de certaines substances dans l'air ou dans l'eau. La production de radicaux se fait spontanément dans le milieu naturel, grâce au rayonnement solaire.

L'action des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sur les molécules peut être divisée en trois types:

- ◆ abstraction d'un hydrogène :



- ◆ addition électrophile :

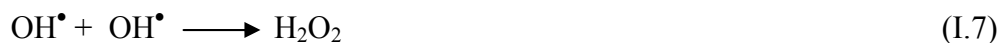


Où RX est un composé organochloré

- ◆ transfert électronique :



Les radicaux hydroxyles peuvent également disparaître en donnant lieu à de l'eau oxygénée par la réaction de recombinaison suivante :



#### a) Autopurification du milieu naturel induit par le rayonnement solaire

De nombreuses réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire se produisent spontanément dans la nature, tant dans l'atmosphère que dans les milieux aquatiques, et contribuent de manière significative à l'autopurification de milieu naturel [7].

La phototransformation directe ne peut intervenir dans les milieux aquatiques naturels que si les espèces absorbent la lumière du jour, c'est-à-dire une longueur d'onde supérieure à 290-300 nm. C'est le cas de nombreux dérivés phénoliques, sous leur forme moléculaire et surtout sous leur forme anionique, qui absorbent à des longueurs d'ondes supérieures.

La phototransformation directe est une voie importante d'élimination des polluants organiques chimiquement stables et peu biodégradables. C'est le cas de nombreux pesticides

comportant des groupes aromatiques ou des dérivés de la triazine. Ces réactions peuvent être de type photolyse directe.

Lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire, leur photodégradation peut être sensibilisée ou induite :

- par excitation d'autres espèces, comme les ions nitrates ou nitrites ;
- par des substances humiques ;
- par complexation avec des ions métalliques ;
- à la surface d'oxydes minéraux hydratés.

Ces procédés contribuent largement à l'épuration naturelle des eaux, en particulier dans les lagons [2].

### b) Production des radicaux par photolyse du peroxyde d'hydrogène

La photolyse de  $H_2O_2$  en solution aqueuse à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm provoque une coupure homolytique de la liaison oxygène – oxygène donnant naissance à des radicaux hydroxyles qui initient une succession de réactions radicalaires [4], dont le schéma a été proposé par plusieurs chercheurs [8 - 11] :



Plusieurs chercheurs ont constaté que la vitesse de cette photolyse dépend du pH de la solution aqueuse et augmente avec la basicité du milieu [2].

L'absorption de la lumière nécessite une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, car le rendement quantique est inférieur à 1. La photolyse du peroxyde d'hydrogène ne présente pas une solution économique pour le traitement des eaux usées car cette substance est assez coûteuse [5].

En 1995, certains chercheurs [12], ont étudié l'influence de l'absorption lumineuse sur la décomposition des chlorophénols par U.V./ $H_2O_2$ . Ils déduisirent que l'irradiation utilisée seule peut attaquer certaines molécules mais souvent avec de très faibles vitesses.

### c) Production de radicaux par photolyse de l'ozone $O_3$

L'ozone ( $O_3$ ) est un gaz, qui est peu soluble et instable dans l'eau à température ambiante. Il absorbe les radiations U.V., en particulier à 254 nm (lampe à vapeur de mercure) [13]. Cette absorption implique la formation de radicaux hydroxyles en deux étapes avec la production d'un oxygène singulet qui réagit avec l'eau [5].

Cette formation de radicaux  $OH^\bullet$  est démontrée dans le processus suivant :



Ces radicaux seront les principaux initiateurs de l'oxydation de la matière organique.

L'atome d'oxygène ne se trouvant pas seul à l'état libre il se présente toujours combiné à un atome de deutérium.

La photolyse de  $O_3$  en solution, conduit par recombinaison des radicaux  $OH^\bullet$  à la formation de  $H_2O_2$ , qui lui-même peut se décomposer photochimiquement pour donner des radicaux  $OH^\bullet$ . Le schéma réactionnel complet [6] a été établi ainsi:



L'utilisation de l'ozone seul comme oxydant donne une cinétique relativement lente et peu efficace [6]. Certains processus radicalaires conduisent à un ralentissement de la réaction, qui s'achève après quelques étapes sans dégrader totalement tous les composés organiques mis en jeu.

Une plus grande efficacité de dégradation a été obtenue en combinant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et l'irradiation U.V. Cependant, les coûts de production des radicaux hydroxyles par un tel procédé sont plus élevés que ceux des autres procédés d'oxydation avancés [2].

Ces traitements photochimiques sont pour la plupart coûteux et ne sont pas toujours efficaces. Ceci conduit à la recherche d'un procédé plus fiable et plus efficace.

#### I.2.4. Photocatalyse

La photocatalyse peut être définie comme un mécanisme par lequel une espèce chimique subit une transformation suite à l'absorption de radiation par une deuxième espèce photosensible [14]. C'est un procédé d'oxydation à température ambiante faisant intervenir un semi-conducteur. Le procédé permet d'oxyder complètement les composés organiques et inorganiques dissous dans l'eau. Lorsque la réaction se produit entre la molécule excitée de réactif et le catalyseur, il est question d'une photoréaction catalytique, alors que si le transfert de charges se déroule à la surface de catalyseur et que la substance adsorbée réagit par la suite, il s'agit d'une photoréaction sensibilisée. Or, pour que la réaction ait lieu, il est essentiel d'être en présence d'un oxydant, d'avoir un catalyseur sensible à la lumière et une source lumineuse [15].

Depuis le début des années quatre vingt, l'intérêt croissant dans les techniques destructives pour le traitement des rejets, autant liquide que gazeux, a entraîné de nombreuses recherches dans le domaine de la photocatalyse. Ses application environnementales indiquent un avenir prometteur de cette technologie à des fins de dégradation de polluants organiques de l'eau [16 - 18] L'efficacité de la photocatalyse a été démontrée par de nombreuses expériences sur une grande variété de contaminants.

Toutefois, les nombreux résultats obtenus reflètent la sensibilité des paramètres étudiés et font de chaque système contaminant – catalyseur – lampe un cas isolé, c'est-à-dire qu'il suffit de modifier l'un de ces éléments pour que la performance du procédé soit affectée. Pour les mêmes conditions de travail, le  $\text{TiO}_2$  de marque Degussa P25 est plus efficace que le  $\text{TiO}_2$  de marque Hombikat UV100 pour la dégradation de l'acide humique [19].

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée puisqu'elle permet d'oxyder de façon non sélective et jusqu'à minéralisation complète un grand nombre de polluants organiques en faisant intervenir l'entité radicalaire  $\text{OH}^{\bullet}$ . L'avantage de ce procédé est qu'aucun réactif supplémentaire n'est introduit dans le milieu à traiter [20].

##### I.2.4.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène est l'excitation par la lumière ultraviolette d'un semi-conducteur sous forme de particules solides mises en contact avec l'eau à traiter [21].

Lorsqu'un photon d'énergie au moins égale à l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est absorbé par un semi- conducteur, un électron peut

passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron libre constitue un site réducteur et libère un site oxydant (trou électronique  $h^+$ ) dans la bande de valence (figure I.1).

La paire électron /trou ( $h^+$ ) générée par l'excitation lumineuse, peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être captée par des espèces présentes à la surface du catalyseur.

Les trous électroniques  $h^+$  peuvent par exemple recevoir un électron provenant d'une molécule de polluant ou d'eau adsorbée à la surface du semi-conducteur. Dans le cas d'une molécule d'eau ou d'un groupement fonctionnel  $OH^-$ , il se forme le radical  $OH^\bullet$ , il en est de même pour la photolyse de  $O_3$  ou  $H_2O_2$ . L'espèce  $OH^\bullet$  est donc produite sans introduire des réactifs dans l'eau à traiter. De même, l'électron délocalisé peut être capté par une molécule d'oxygène adsorbée pour donner l'anion peroxyde  $O^{2-}$ , qui peut conduire à la formation du radical hydroperoxyde, puis du peroxyde d'hydrogène, et enfin du radical hydroxyle.

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

Par ce principe, l'activité photocatalytique présente un grand intérêt pour le stockage de l'énergie solaire [22], pour la synthèse chimique [23] et pour la décomposition de polluants des eaux.

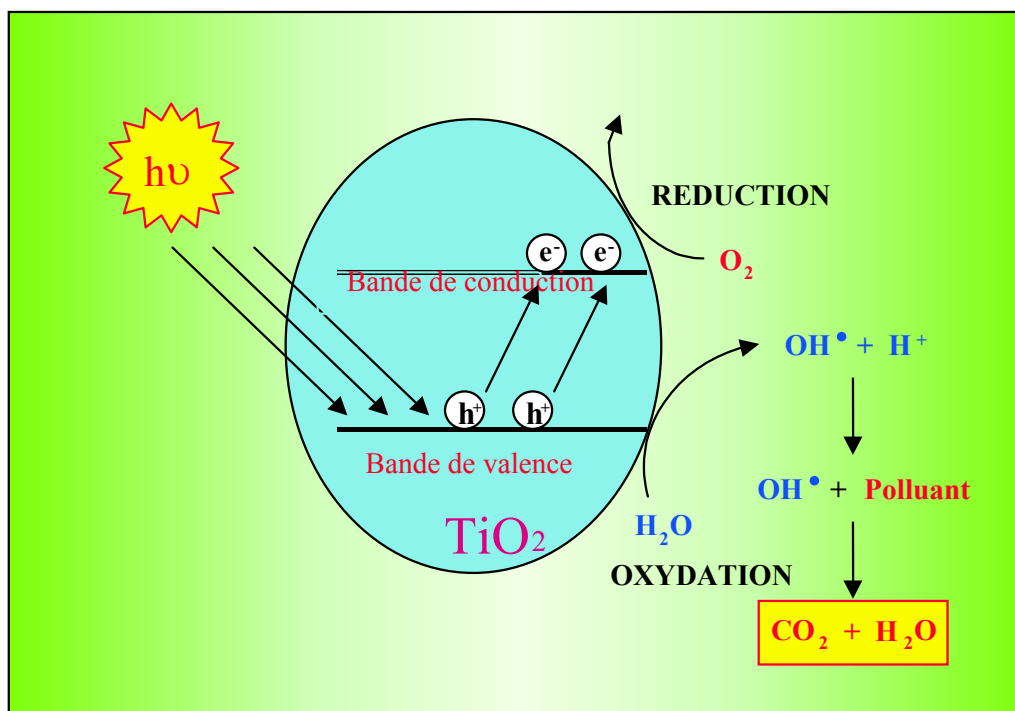


Figure. I.1. Principe de la photocatalyse

#### I.2.4.2. Choix du photocatalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [24]. Le catalyseur se retrouve inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : ce sont les espèces adsorbées qui par rupture des liaisons intramoléculaires, forment des liaisons avec la surface. La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse  $r_c$  d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par unité de surface de catalyseur. La

surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, il est préférable dans la pratique de définir  $r_c$  par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$r_c = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (\text{I.13})$$

La fonction  $g(C_k)$  correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1) le transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration ;

2) l'adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires suivies par la formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique ;

3) l'interaction entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques ;

4) la désorption des produits de la surface catalytique : les produits formés à la surface du catalyseur sont désorbés ;

5) le transfert des produits quittant le catalyseur vers la phase fluide : les molécules s'éloignent de la surface du catalyseur pour atteindre la phase fluide.

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

Les photocatalyseurs sont généralement utilisés sous forme de poudres en suspension (taille des particules de l'ordre du micromètre). Toutefois, beaucoup de travaux ont aussi été réalisés avec des colloïdes, particulièrement dans les études des premières étapes des procédés.

Les semi-conducteurs peuvent aussi être attachés ou incorporés à des supports immobiles. Les procédés utilisant ce type de photocatalyseur permettent d'éviter les étapes de filtration ou de décantation et de resuspension d'un photocatalyseur en poudre. Ils conduisent à des installations en continu où l'eau à traiter circule sur un lit fixe de catalyseur irradié.

Les photocatalyseurs utilisés le plus fréquemment sont : le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ , le sulfure de cadmium  $\text{CdS}$ , le sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  le trioxyde de titane et de strontium  $\text{SrTiO}_3$ , le dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [6].

De nombreuses études ont été réalisées avec  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau à traiter. En effet, ces semi-conducteurs absorbent bien la lumière U.V. et ne subissent pas de photocorrosion. Cependant, il faut remarquer que  $\text{ZnO}$  se dissout dans les solutions alcalines ou acides, ce qui le rend impossible d'utilisation dans de nombreux cas pratiques [6].

Le choix du catalyseur se porte généralement sur le dioxyde de titane. Il permet de dégrader un grand nombre de molécules polluantes du fait de sa forte activité

photocatalytique, (tableau I.1), de sa stabilité dans les conditions expérimentales, de son insolubilité, de sa non toxicité et enfin de son coût modéré par rapport à celui des autres semi-conducteurs.

Le dioxyde de titane se montre comme meilleur catalyseur pour l'application en photocatalyse, mais son inconvénient est la longueur de sa bande interdite (3,2 eV), qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Ce domaine de longueur d'onde représente une faible partie (5%) du spectre solaire [25].

**Tableau I.1.** Polluants testés lors de la dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> [26]

Classe	Exemple
Alcanes	Méthane, isobutane, pentane, heptane, n-dodécane, cyclohexane, méthylcyclohexane, paraffine
Haloalcanes	mono-, di-, tri- et tétrachlorométhane, fluorotrichloroéthane, pentachloroéthane, di- et tribromoéthane, dichloropropane, bromodécane.
Alcools aliphatiques	Méthanol, éthanol, alcool isopropylique, cyclobutanol, butanol, dodécanol, benzanol, glucose, saccharose
Acides carboxyliques aliphatiques	acide formique, éthanoïque, propanoïque, butanoïque, oxalique
Alcènes	Propène, cyclohexane
Haloalcène	1,2-dichloroéthylène, tétrachloroéthylène, mono-, di- et tétrafluoroéthylène
Aromatiques	Naphtalène, benzène
Haloaromatiques	Chlorobenzène, bromobenzène, pentachlorophénol.
Phénols	Phénol, hydroquinone, méthylhydroquinone, catéchol, méthylcatéchol, résorcinol
Acides carboxyliques aromatiques	acide benzoïque, phtalique, acide salicylique
Polymères	Polyéthylène, PVC
Tensioactifs	éther de p-nonyl phényl polyoxyéthylène, dodécyclo benzène sulfonate de sodium, chlorure de benzyl dodécyl diméthyl ammonium, paraxon, malathion
Herbicides	Atrazine, prométon, propetryne, bentazon
Pesticides	DDT, parathion, lindane
Pigments	bleu de méthylène, rhodamine B, orange de méthylène, fluorescéine, umbelliférone

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est le pigment blanc utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques et papiers. L'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> a été observée pour la première fois en 1972 sur la réaction de photodécomposition de l'eau. Cette activité a tout d'abord été considérée comme néfaste car elle conduisait à une dégradation observable par un jaunissement des matrices organiques dans lesquelles le pigment était incorporé. Les premières études sur la photocatalyse avaient donc pour but son inhibition. L'utilisation possible de ces propriétés dans des applications liées à l'environnement, comme l'élimination de polluants organiques dans l'eau et dans l'air, a conduit à de nombreuses études dont le but était de mesurer l'activité de TiO<sub>2</sub> et d'augmenter son efficacité [27].

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite, parmi ces trois formes cristallines l'anatase et le rutile

démontrent une plus grande activité photocatalytique. On retrouve sur le marché le dioxyde de titane sous ces deux formes pures ou bien comme un mélange des deux. Les deux structures se caractérisent par l'atome de titane entouré par six atomes d'oxygène qui forment un octaèdre entoure le métal. Leurs différences se restreignent à la distorsion des octaèdres ainsi qu'à la façon par laquelle les octaèdres s'enchaînent. La figures I.2 (a) et (b) illustre chacun de ces cristaux.

Dans la structure du rutile, chaque octaèdre touche dix autres (figure I.2 a) dont deux partagent des arêtes O-O et les autres partagent les atomes d'oxygène aux extrémités. Les distances des liaisons Ti-Ti sont inférieures à celles de l'anatase, tandis que les distances Ti-O sont supérieures. Dans le cas de l'anatase, les octaèdres sont entourés par huit voisins dont quatre partagent une arête et quatre autres partagent des coins.

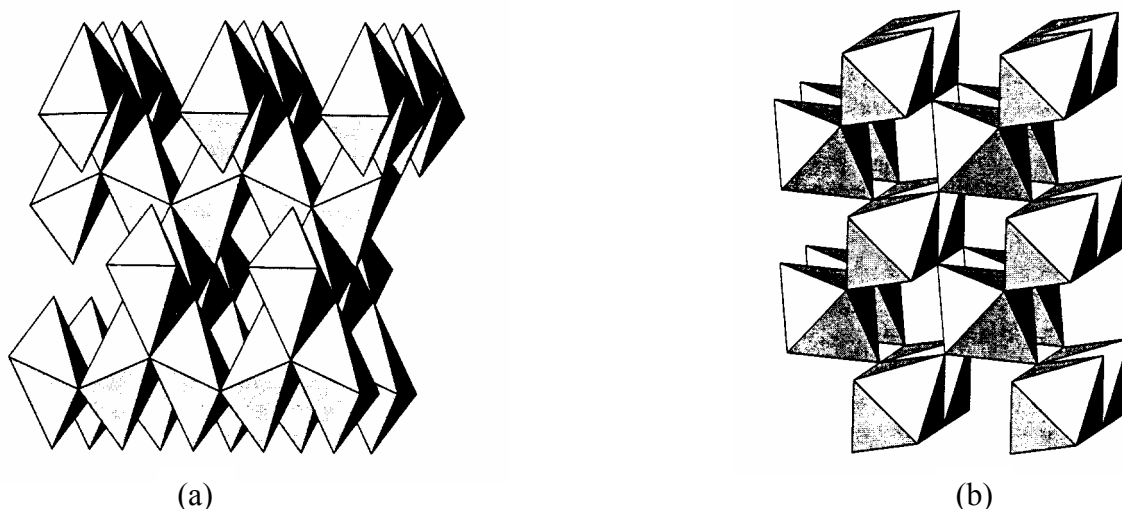


Figure.I.2. Schéma des cristaux du TiO<sub>2</sub> sous forme anatase (a) et sous forme rutile (b) [28]

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure I.3) [29].

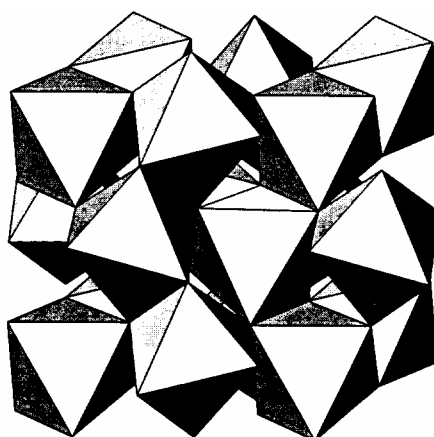


Figure.I.3. Structure cristallographique du TiO<sub>2</sub> brookite [28]

Certains auteurs affirment que du point de vue photocatalytique le rutile est inactif ou peu actif tandis que d'autres affirment qu'il a une activité sélectives [30]. La supériorité de l'anatase par rapport à la structure rutile du TiO<sub>2</sub> pour l'oxydation photocatalytique, est

expliquée par la localisation favorable de la bande de conduction et par la stabilité des groupes peroxydes qui peuvent être formés à la surface de la structure anatase au cours de la photooxydation et qui ne se forment pas sur le rutile [15]. De plus, l'anatase possède une meilleure capacité d'absorption des longueurs d'onde dans la région U.V. (~390 nm) du spectre lumineux, ce qui correspond à une énergie d'activation intrinsèque d'environ 3,2eV, tandis que le rutile est sensible à des longueurs d'ondes supérieures (~410 nm), qui correspond à une énergie de 3,0eV [31].

La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. La vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile [32]. Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions, d'où l'avantage d'utiliser le TiO<sub>2</sub> anatase.

### I.2.4.3. Mécanisme d'oxydation

Le processus de photodégradation catalytique peut être décomposé en trois étapes fondamentales [33] :

- la formation de paires électron/trou électroniques ( $e^-/h^+$ ) ;
- la formation de radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> ;
- l'attaque du polluant par les radicaux OH<sup>•</sup>, il peut y avoir aussi un transfert direct entre le polluant et les trous électroniques.

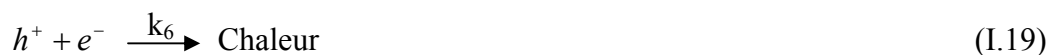
Avant illumination, il s'établit un équilibre entre les différentes espèces présentes en solution et la surface du catalyseur (S). Les différents équilibres peuvent être observés au travers des réactions suivantes :



Où

- M : le composé organique présent dans le mélange réactionnel ;  
S : la surface du catalyseur.

L'acte primaire photochimique est l'absorption de la lumière par le semi-conducteur selon le processus suivant :



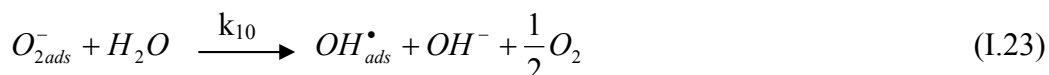
Après leur "transfert" vers la surface, les charges ( $e^-$ ;  $h^+$ ) peuvent réagir avec les différentes espèces adsorbées ( $OH_{ads}^-$ ,  $H_2O_{ads}$ ,  $O_{2ads}$ ,  $M_{ads}$ , ...) pour générer les radicaux  $OH^\bullet$  par la réaction des lacunes positivement chargées ( $h^+$ ) avec certaines espèces adsorbées selon les processus I.20 et I.21 [34].



Parallèlement à ces processus, les charges mobiles ( $e^-$ ) doivent également être consommées pour empêcher le processus de recombinaison (I.19) afin d'éviter la diminution du nombre des espèces ( $h^+$ ) par cette recombinaison. On admet que l'oxygène est la source principale d'évacuation de ces électrons [35,36].



Les anions superoxydes formés peuvent conduire également à la formation des radicaux  $OH^\bullet$  [37].



Les radicaux  $OH^\bullet$ , possédant un pouvoir oxydant très élevé, attaquent les composés organiques ce qui conduit le plus souvent à une minéralisation totale des polluants dans l'eau traitée. Il existe également des composés résistant au procédé photocatalytique, on note parmi ces composés les dérivés entièrement chlorés tel que l'acide trichloroacétique [38], le tétrachlorure de carbone [39] et les aromatiques perchlorés [13].

Il est généralement admis que le radical  $OH^\bullet$  adsorbé réagit sur le composé organique adsorbé sur le site S,  $M_{ads}$  pour réagir avec l'oxygène selon le processus suivant :



Il a été envisagé qu'un processus complémentaire impliquant l'oxygène pouvait intervenir [37].



Pour la simplicité de l'écriture, ces processus éventuels seront inclus dans le processus (I.24).

Il est également possible que des molécules organiques adsorbées,  $M_{ads}$  réagissent directement avec l'électron  $e^-$  ou la lacune positive  $h^+$  pour donner les produits de dégradation photocatalytique s'ils présentent des propriétés oxydantes ou réductrices [40].



ces deux derniers processus sont peu probables dans les solutions alcalines et neutres, car la concentration des ions  $OH^-$  très élevée dans ces milieux augmente la probabilité de consommation des lacunes  $h^+$  en réagissant avec ces ions  $OH^-$  pour donner des radicaux  $OH^\bullet$  qui vont initier le processus d'attaque.

### 1). Formulation générale de Langmuir-Hinshelwood

La nature exacte du mécanisme de dégradation est peu connue, dans la mesure où la disparition d'un polluant organique est considérée indépendamment des produits intermédiaires, se résume aux seuls actes primaires conduisant à l'attaque de la molécule, nous admettrons qu'ils constituent l'étape du mécanisme qui détermine la vitesse de disparition de du polluant, quelque soient les produits formés au cours de cette étape [4].

Nous supposons que la dégradation photocatalytique s'effectue sur les sites d'adsorption entre les radicaux  $OH^\bullet$  et le polluant adsorbé (ou directement entre une lacune  $h^+$  et les espèces adsorbées). On peut alors décrire la vitesse de dégradation (vitesse dans le réacteur) par l'expression déduite du processus I.24 soit :

$$r = k_{11}[OH_{ads}^\bullet][M_{ads}] \quad (I.27)$$

avec :

- $r$  : la vitesse de dégradation des polluants dans le réacteur ( $mmol.min^{-1}$ ) ;
- $k_{11}$  : la constante de vitesse apparente incluant la quantité de catalyseur dans le réacteur ( $g^2.mmol^{-1}.min^{-1}$ );
- $[OH_{ads}^\bullet]$  : la concentration des radicaux  $OH^\bullet$  adsorbés à la surface du catalyseur ( $mmol.g^{-1}$ ) ;
- $[M_{ads}]$ : la concentration de polluant adsorbé à la surface du catalyseur ( $mmol.g^{-1}$ ).

La vitesse de dégradation du polluant est obtenue de la manière suivante :

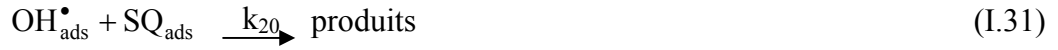
a) la formation des radicaux  $OH^\bullet$  à partir des processus I.20, I.21 et I.23 :

$$r_{OH^\bullet}^+ = k_7[OH_{ads}^-][h^+] + k_8[H_2O_{ads}][h^+] + k_{10}[O_{2ads}][e^-] \quad (I.28)$$

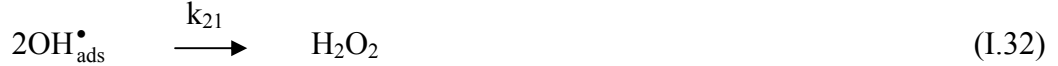
Si l'on considère que la concentration des espèces  $e^-$  est égale à celle de  $h^+$ , l'équation précédente devient :

$$r_{OH^\bullet}^+ = (k_7[OH_{ads}^-] + k_8[H_2O_{ads}] + k_{10}[O_{2ads}])[h^+] \quad (I.29)$$

Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  réagissent ensuite pour donner lieu au processus initiant la dégradation du polluant (essentiellement processus I.24) et des processus de disparition en surface sur des sites de désactivation  $\text{S}_{\text{inerte}}$  ou avec d'éventuels désactivants adsorbés  $\text{SQ}_{\text{ads}}$ .



ou encore en se recombinant pour donner de l'eau oxygénée [37].



**b) la disparition des radicaux  $\text{OH}^\bullet$**

la vitesse s'écrit sous la forme suivante :

$$r_{\text{OH}^\bullet}^- = (k_{11}[\text{M}_{\text{ads}}] + k_{19}[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_{20}[\text{SQ}_{\text{ads}}])[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet] + k_{21}[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet]^2 \quad (\text{I.33})$$

à l'état quasi-stationnaire, si l'on admet que la concentration en radicaux est constante, le principe de Bodenstein se traduit par

$$\frac{d[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet]}{dt} = 0 \quad (\text{I.34})$$

La vitesse de formation des radicaux est égale à celle de leur disparition, ce qui se traduit par :

$$(k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}])[\text{h}^+] = (k_{11}[\text{SM}_{\text{ads}}] + k_{19}[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_{20}[\text{SQ}_{\text{ads}}])[\text{OH}^\bullet] + k_{21}[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet]^2 \quad (\text{I.35})$$

Pour simplifier l'écriture de cette équation, on pose

$$(k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}]) = k_{\text{OH}} \quad (\text{I.36})$$

$$(k_{11}[\text{SM}_{\text{ads}}] + k_{19}[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_{20}[\text{SQ}_{\text{ads}}]) = k_{\text{tot}} \quad (\text{I.37})$$

L'équation I.35 devient :

$$k_{\text{OH}}[\text{h}^+] = k_{\text{tot}}[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet] + k_{21}[\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet]^2 \quad (\text{I.38})$$

Deux cas limites peuvent se présenter :

1- À faible concentration en  $\text{OH}_{\text{ads}}^\bullet$  le processus de recombinaison est négligeable devant le processus principal d'attaque et de désactivation, on a alors :

$$[\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}] \cong \frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{tot}}} [\text{h}^+] \quad (\text{I.39})$$

En remplaçant  $k_{\text{OH}}$  et  $k_{\text{tot}}$  par leurs expressions décrites en I.36 et I.37 nous obtenons :

$$[\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}] = \frac{k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}]}{k_{11}[\text{M}_{\text{ads}}] + k_{19}[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_{20}[\text{SQ}_{\text{ads}}]} [\text{h}^+] \quad (\text{mmol.g}^{-1}) \quad (\text{I.40})$$

Cette équation montre que la production des radicaux  $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$  est proportionnelle à la concentration en lacunes ( $\text{h}^+$ ).

2- À forte concentration  $\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}$  le processus de recombinaison prédomine :

$$[\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}] = \left( \frac{k_{\text{OH}}}{k_{21}} \right)^{1/2} [\text{h}^+]^{1/2} \quad (\text{I.41})$$

La concentration des radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  adsorbés est donc

$$[\text{OH}_{\text{ads}}^{\bullet}] = \left( \frac{k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}]}{k_{21}} \right)^{1/2} [\text{h}^+]^{1/2} \quad (\text{mmol.g}^{-1}) \quad (\text{I.42})$$

Cette équation montre que la génération des radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  adsorbés est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en lacunes ( $\text{h}^+$ ).

En tenant compte des expressions (I.40) et (I.42), la vitesse de dégradation photocatalytique s'exprime différemment :

➤ Si le processus de recombinaison est prédominant :

$$r = k_{11} \left( \frac{k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}]}{k_{21}} \right)^{1/2} [\text{h}^+]^{1/2} [\text{M}]_{\text{ads}} \quad (\text{mmol.min}^{-1}) \quad (\text{I.43})$$

➤ Si le processus de recombinaison est négligeable :

$$r = k_{11} \frac{k_7[\text{OH}_{\text{ads}}^-] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}] + k_{10}[\text{O}_{2\text{ads}}]}{k_{11}[\text{M}_{\text{ads}}] + k_{19}[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_{20}[\text{SQ}_{\text{ads}}]} [\text{h}^+] [\text{M}]_{\text{ads}} \quad (\text{mmol.min}^{-1}) \quad (\text{I.44})$$

## 2) Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood L.H

La modélisation cinétique d'un système catalytique contrôlé par la réaction se fait de façon directe par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L.H). Il repose sur les hypothèses suivantes [41, 42] :

- tous les sites d'adsorption sont identiques (ont les mêmes activités) ;
- il y a la formation d'une monocouche sur la surface du semi-conducteur ;
- l'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat-adsorbant ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins ;
- la compétition d'adsorption entre le polluant et l'eau à la surface de chaque semi-conducteur est négligeable.

Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations.

Les vitesses d'adsorption et de désorption sont déterminées par le processus (I.14) :

$$r_{ads} = k_1[M][S] \quad (I.45)$$

$$r_{des} = k_1' [M]_{ads} \quad (I.46)$$

La compétition d'adsorption sur le semi-conducteur entre M et l'eau est considérée comme négligeable.

Soit  $\theta_x$  le taux de recouvrement de la surface du catalyseur tel que :

$$\theta_x = \frac{[M]_{ads}}{[M]_{ads} + [S]} \quad (I.47)$$

A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption :

$$r_{ads} = r_{des}$$

d'où

$$k_1[M][S] = k_1'[M]_{ads} \quad (I.48)$$

$$\text{Posons : } K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{[M]_{ads}}{[M][S]} \quad (I.49)$$

$$\text{D'où : } \theta_x = \frac{K[M]}{1 + K[M]} \quad (I.50)$$

Posons  $[M] = C$ , la concentration en substrat.

Dans le modèle de L.H, la vitesse de réaction ( $r$ ) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat ( $\theta_x$ ). L'expression obtenue s'écrit :

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (\text{I.51})$$

Où :

- $r$  est la vitesse de réaction de dégradation de polluant ( $\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ;
- $\theta_x$ , le taux de recouvrement ;
- $k_r$ , la constante de vitesse de la réaction ( $\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ;
- $K$ , la constante d'adsorption du réactant ( $\text{l} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) ;
- $C$ , la concentration en polluant à un temps  $t$  ( $\text{mM}$ ) ;
- $t$ , le temps d'irradiation ( $\text{min}$ ).

### I.3. Différents réacteurs photocatalytiques

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les positions spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée de façon telle que la source lumineuse irradie l'échantillon dans des conditions optimales [43], l'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. En sélectionnant une configuration géométrique, il est nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui est obtenu dans le réacteur car c'est l'un des facteurs les plus importants affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel.

#### I.3.1. Réacteurs de laboratoire

Les réactions de dégradation photocatalytique de polluants organiques dissous dans l'eau ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs au cours des dernières années. A l'échelle du laboratoire, elles ont été mises en œuvre dans différents réacteurs. On peut distinguer deux grandes classes de réacteurs : ceux où le catalyseur est utilisé, sous forme de poudre, en suspension dans l'eau à traiter et ceux où il est déposé sur un support inerte.

##### I.3.1.1 Réacteurs avec catalyseur en suspension

Ces réacteurs sont très performants du fait de la grande surface de contact entre le catalyseur et l'eau polluée. Cependant les problèmes de séparation du catalyseur et de l'eau en fin de traitement n'ont pas été résolus.

###### a) Réacteur annulaire

La zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie (annexe 1 figure.A.1). Ce réacteur présente l'avantage de bien utiliser la lumière émise par la lampe. On peut ajuster la concentration de catalyseur afin que toute cette lumière soit répartie de façon optimale dans le réacteur et entièrement absorbée par la suspension. Cette configuration a été utilisée pour étudier la photodégradation du phénol sur un pilote d'une capacité de 15 litres [44]

###### b) Réacteur entouré de lampes

Le réacteur est cylindrique, entouré de plusieurs lampes (annexe 1 figure A.2). Généralement les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au

centre. Ce réacteur a été utilisé entre autres pour étudier la physico-chimie des réactions de dégradation photocatalytique du dichloroéthane [4].

### **c) Réacteur fermé**

La plus simple et la plus courante des configurations reste un simple bécher muni d'un système d'agitation pour maintenir le catalyseur en suspension et utilisant comme source lumineuse des lampes situées à l'extérieur. Ces réacteurs de laboratoire servent le plus souvent à étudier des mécanismes réactionnels.

Nous pouvons citer en particulier le réacteur utilisé par Pichat et *al* [45] ou Pouyet et *al* [46], qui est constitué d'un récipient cylindrique muni d'une agitation magnétique. Dans le fond du réacteur est découpé une fenêtre optique devant laquelle sont placées différentes sources optiques.

### **I.3.1.2 Réacteurs avec catalyseur déposé**

Immobiliser le catalyseur sur un support permet de résoudre le problème de séparation du catalyseur et de l'eau traitée qui se posait avec les configurations précédentes. Différents réacteurs à catalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film de catalyseur sur le support approprié. De nombreuses configurations ont été envisagées, nous mentionnons ci dessous quelques formes.

#### **a) Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre**

Ce réacteur est bien conçu en ce qui concerne la répartition de l'énergie lumineuse (lampe centrale et garnissage pas trop opaque) ainsi que la surface de contact entre le catalyseur supporté et l'eau polluée (support tridimensionnel très replié) (annexe 1 figure A.3).

Cependant, un problème se pose quant à la résistance du catalyseur supporté et à l'adhérence entre le support et le dépôt. Les fibres de verre étant très cassantes, le  $\text{TiO}_2$  doit pouvoir s'en détacher facilement. De plus, le garnissage doit entraîner une perte de charge importante, surtout dans le cas de plusieurs réacteurs en série. Ce type de réacteur est commercialisé par Matrix Photocatalytic Inc, principalement pour une utilisation domestique et pour le traitement de petits et moyens débits. Le constructeur indique une durée de vie du catalyseur supporté de l'ordre de 5000 heures [47].

#### **b) Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre**

L'espace interannulaire est rempli d'un lit de billes de verre de 12 mm de diamètre sur lesquelles est déposé le  $\text{TiO}_2$ . La surface de contact ainsi obtenue est assez importante mais contrairement au cas précédent, la lumière ne peut sans doute pas traverser toute l'épaisseur du lit catalytique. Ainsi, la partie interne serait éclairée et même surexposée alors que la partie externe ne sera pas irradiée et donc inactive (annexe 1 figure A.4). De plus, les frottements répétés entre les billes induisent une attrition importante et une détérioration rapide du catalyseur supporté. On peut également craindre, comme précédemment que la perte de charge soit importante [48].

### c) Réacteur "spirale" ou hélicoïdal

Ce réacteur est constitué d'un tube en pyrex enroulé en spirale jointive autour d'une lampe U.V.(annexe 1 figure A.5). Le  $TiO_2$  a été déposé sur les parois internes du tube. Dans cette configuration, la lumière émise par la lampe est utilisée de façon optimale, comme dans le cas d'un réacteur annulaire. L'aire de contact catalyseur-solution est grande et le système est bien compact. Les performances de ce réacteur sont très bonnes. Ce réacteur paraît trop fragile, en cas de rupture de la spirale, la sécurité n'est pas assurée (contact du liquide avec les lampes),le réacteur est mal adapté à une utilisation intensive et au traitement des débits moyens et élevés [49].

### d) Réacteur à plateau

Ce système, conçu pour des applications solaires, est constitué d'un plateau incliné recouvert de  $TiO_2$  sur lequel l'eau à traiter s'écoule en film mince. Une gouttière perforée assure une distribution homogène du liquide qui est ensuite collecté par un déversoir après avoir ruisselé sur le plateau (annexe 1 figure A.6). Cette configuration est intéressante mais il n'est pas toujours possible de développer de grandes surfaces planes et il y a un risque d'avoir un problème d'encombrement [50 - 52].

### e) Réacteur à fibre optique

Dans ce type de réacteur, l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparentes aux rayons ultraviolets. Elles sont couvertes de  $TiO_2$  après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice (annexe 1 figure A.7). En utilisant ce système, on limite la perte d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du  $TiO_2$  sur ces fibres [53].

Ces prototypes correspondent souvent à des essais de faisabilité et sont utiles pour tester au laboratoire l'influence de certains paramètres, ou d'élucider les aspects mécaniques ou physico-chimiques des réactions de photodégradation catalytique [54]. Ils ont été choisis pour leur facilité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire et pour effectuer des études ponctuelles bien précises.

## I.3.2. Réacteurs semi-industriels [55]

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

Nous pouvons citer deux catégories qui sont ainsi définies :

- ◆ de faible concentration photonique ou de faible température inférieure à  $150^{\circ}C$  ;
- ◆ de forte concentration photonique ou de forte température au-delà de  $400^{\circ}C$ .

Les collecteurs à faible concentration photonique sont statiques (figure I.4). Généralement, ce sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. L'avantage d'un tel système est son faible coût pour la mise en place.



Figure. I.4. Collecteur faible concentration photonique

Les collecteurs à forte concentration (figure I 5) ont un point focal à l'intérieur d'une ligne focale et sont placés sur une parabole suivant le soleil. Le rapport de concentration est compris entre 100 et 10000 et une très grande précision optique est nécessaire. Cette catégorie inclut les fours solaires.



Figure. I.5. Collecteur à forte concentration photonique

## I.4. Méthode expérimentale de réalisation d'un catalyseur supporté

La détermination d'une méthode fiable de déposition d'un catalyseur est l'un des éléments clés de la conception d'un réacteur photocatalytique à lit fixe. Plusieurs méthodes de déposition ont été testées [6]. La meilleure méthode est celle qui assure une bonne adhérence entre le catalyseur et le support tout en conservant l'efficacité photocatalytique du catalyseur.

### I.4.1. Propriétés photocatalytiques

Les propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  dépendent des conditions suivantes :

- la pureté de  $\text{TiO}_2$  : les impuretés agissent comme des centres de recombinaison de la paire électron / trou électronique générés à l'absorption de la lumière ultraviolette ;
- la présence de défauts cristallins : ils peuvent également être à l'origine de centres de recombinaison ;
- la cristallisation : grâce à une grande densité de groupements OH et des molécules d'eau adsorbées en surface, la phase anatase possède de meilleures propriétés photocatalytiques que le rutile [56] ;
- l'accessibilité du dépôt pour éviter les problèmes de transfert de matière au sein du dépôt, l'accumulation des grains élémentaires ne doit pas être trop compacte.

### I.4.2 Conditions exigées pour l'obtention d'une bonne adhérence

Il existe plusieurs types de mécanismes permettant d'expliquer l'adhésion de deux matériaux [57].

#### a) Adhésion mécanique

Le principe de cette théorie est l'immobilisation mécanique de l'adhésif, après solidification, dans la surface rugueuse du substrat (figure I.6). Afin d'éviter la formation des poches d'air à l'interface, le mouillage entre l'adhésif liquide et le substrat doit être le meilleur possible. Pour réaliser un catalyseur supporté, une adhésion mécanique pourra être envisagée de deux façons :

- le support existe sous forme d'une matrice liquide qui sera ensuite solidifiée ;
- le dépôt sous forme liquide et le support présente une certaine rugosité.

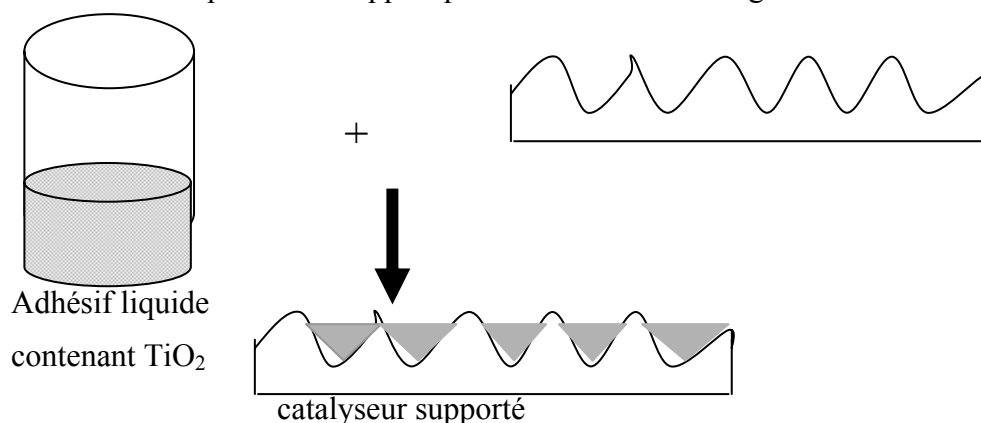


Figure. I.6. Adhésion d'une substance à l'état liquide sur un support plein d'ancrage

### **b) Adhésion par des forces électrostatiques**

La théorie d'adhésion électrostatique est fondée sur la possibilité de l'existence de forces d'attraction entre des particules de catalyseur et la surface portant des charges de signes opposés. Les charges de surface des particules du  $\text{TiO}_2$  sont modifiables suivant le pH du milieu dans lequel elles se trouvent [58]. Etant de plus très fines, leur rapport surface sur volume est grand et elles pourraient donc être attirées par une surface chargée.

### **c) Adhésion chimique**

Etant donné les énergies élevées correspondant aux liaisons chimiques (de l'ordre de quelques centaines de kilojoules par moles), l'adhésion provenant d'interactions chimiques à travers l'interface sera forte. Il existe beaucoup d'exemples de liaisons chimiques à travers l'interface dans la chimie des industries de fabrication des matériaux tels que le laitonnage du caoutchouc, où un excès de soufre sur le laiton permet d'établir un lien chimique avec le caoutchouc ; l'utilisation de silane pour créer des ponts entre un polymère et un oxyde métallique.

### **d) Adhésion par diffusion**

Cette théorie permet d'expliquer l'adhésion de deux matériaux identiques (autoadhésion) ou de nature voisine. Lorsque les deux matériaux sont en contact et que la température est suffisamment élevée, l'agitation moléculaire fait qu'une interdiffusion des deux espèces l'une dans l'autre est possible. Ce mode d'adhésion ne peut avoir lieu qu'entre deux matériaux de structure compatible. Dans le cas qui nous intéresse, il faut éviter que cette interdiffusion ait lieu car la présence dans le dépôt de  $\text{TiO}_2$  d'atomes provenant du support et agissant comme centres de recombinaison des charges pourrait avoir un effet négatif sur le rendement quantique. L'interdiffusion étant favorisée par des températures élevées, il faudra être prudent quant aux traitements thermiques ultérieurs subis par le catalyseur supporté afin d'éviter d'introduire des impuretés provenant du support dans le dépôt de  $\text{TiO}_2$ .

## **I.4.3. Compromis entre adhésion et activité photocatalytique**

L'adhésion entre le dépôt catalytique et son support est influencée par plusieurs paramètres qui sont :

- ◆ l'état de surface du support (porosité et présence d'adsorbat) ;
- ◆ la nature chimique du support ;
- ◆ l'état chimique et physique du catalyseur lors de la déposition ;
- ◆ les traitements ultérieurs subis par le catalyseur supporté.

Il faut souvent chercher un compromis entre l'adhésion et les propriétés photocatalytiques afin d'obtenir des catalyseurs supportés ayant à la fois une durée de vie et une efficacité satisfaisante.

## **I.4.4. Immobilisation du $\text{TiO}_2$ commercial sur un support**

Le  $\text{TiO}_2$  est disponible sous forme de poudre très fine, le diamètre des particules est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres chez divers fabricants. La phase

cristallographique et la pureté du  $\text{TiO}_2$  varient suivant les fournisseurs et le mode de préparation. Parmi ces produits commerciaux on reconnaît généralement le P25 fabriqué par Degussa comme ayant les meilleures propriétés photocatalytiques, probablement grâce à sa pureté. Le Hombikat UV 100 fabriqué par Sachtleben Chemie apparaissant également comme un photocatalyseur prometteur [6, 59]. Il est intéressant de réaliser des catalyseurs supportés à partir de  $\text{TiO}_2$  dont on connaît bien les caractéristiques cristallographiques, morphologiques (diamètre de particules, aire spécifique, porosité...) et l'activité photocatalytique.

Le choix du support est important car il s'agit de développer une adhésion entre le support et un dioxyde de titane pulvérulent. Cette adhésion peut être de nature mécanique, électrostatique ou chimique. L'adhérence ne peut être obtenue que si on a un contact intime entre le  $\text{TiO}_2$  et le support. Ceci est obtenu si l'un ou l'autre des matériaux mis en contact est sous forme liquide. On peut, par exemple, utiliser un adhésif liquide pour fixer la poudre sur un support, L'idéal serait de mettre le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sous la forme d'un liquide qui mouille correctement le support. Or le  $\text{TiO}_2$  est insoluble dans la plupart des solvants ; on devra donc le mettre en suspension dans un solvant compatible avec le support choisi [6]

Il est important en attaquant le  $\text{TiO}_2$  par un agent complexant, de ne pas introduire d'impuretés dans le dépôt et on opérera donc de préférence en mettant le  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau déminéralisée et en déposant cette suspension en film mince sur le support.

Au vu des propriétés de dioxyde de titane, (des particules fines), nous pouvons envisager l'existence des forces électrostatiques entre le dépôt et le support. Nous pouvons également supposer la possibilité de formation de liaisons chimiques entre le dioxyde de titane et le support. La nature du support est importante si on veut avoir un dépôt adhérent. La silice, est un support intéressant du fait de ses propriétés de surface. C'est un support attractif du fait de son utilisation courante et de son prix raisonnable. On trouve en effet de la silice dans tous les types de verre, depuis le verre ordinaire jusqu'au Pyrex, disponible sous forme de plaques, de tubes, d'épaisseur et de dimension variées. Le verre ordinaire se trouvera plus couramment sous forme de plaques et le Pyrex sous forme de tubes. La silice est chargée positivement à pH acide, négativement à pH basique. On peut donc modifier la charge du support en le traitant avec une solution de pH approprié. Ceci permet d'augmenter les forces d'attraction électrostatique avec le  $\text{TiO}_2$ . La silice laisse passer les rayonnements ultraviolets de longueur d'onde supérieure à 200nm. Le Pyrex et le verre ordinaire laissent passer les ultraviolets de longueur d'onde supérieure à 300 et 350nm respectivement. On peut donc envisager, si on travaille avec une lampe émettant à 365 nm, ce qui convient parfaitement pour la photocatalyse, d'éclairer le dépôt 'par l'extérieur', à travers le support, car le verre ordinaire permet le passage de la lumière dans ce domaine de longueurs d'onde. Ceci peut se révéler utile du point de vue de l'utilisation optimale de l'énergie lumineuse dans certaines configurations [6].

#### **1.4.5. Immobilisation sur membranes**

Des recherches en photocatalyse ont tenté d'immobiliser le  $\text{TiO}_2$  sur des couches minces en polymère supportées à leur tour par des supports transparents (verre).

##### **a) Membrane PHOTOPERM (TM, CPP/133)**

Cette membrane est préparée par un procédé photochimique, il s'agit d'un polyméthacrylate contenant 30 % de  $\text{TiO}_2$  en masse (taille des pores 2,5 à 4  $\mu\text{m}$ ), déposé sur un treillis, ce qui augmente considérablement la surface de contact. Trois couches

concentriques de membranes ainsi préparées sont disposées dans un réacteur annulaire, la lampe UV étant au centre du réacteur [60].

### b) $\text{TiO}_2$ immobilisé dans une membrane d'acétate de cellulose

L'acétate de cellulose est dissous dans une solution mixte constituée d'un non-solvant peu volatil (de l'eau) et d'un solvant volatil (de l'acétone par exemple) pour augmenter la porosité de la membrane. La membrane avec  $\text{TiO}_2$  en masse a été préparée par ajout de  $\text{TiO}_2$  au mélange précédent, en présence de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (pour promouvoir la porosité). Le mélange final est coulé en film sur une plaque de verre. Après évaporation de l'acétone, la plaque est immergée dans de l'eau permutée pendant quelques minutes. On obtient alors une membrane diffusante opaque [61].

#### I.4.6. Dépôt direct sur le verre lisse

Cette méthode est la plus simple à réaliser, elle est la plus efficace pour étudier l'efficacité de l'activité photocatalytique. Elle permet d'obtenir des dépôts de catalyseurs avec une grande homogénéité.

### I.5. Sources lumineuses

Il existe différentes sources lumineuses permettant d'activer une réaction photocatalytique

#### I.5.1. Irradiation solaire

Le soleil est une énorme source d'énergie, il envoie en moyenne à la surface de la Terre  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, poussières...). 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 [55].

La figure (I.7) représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

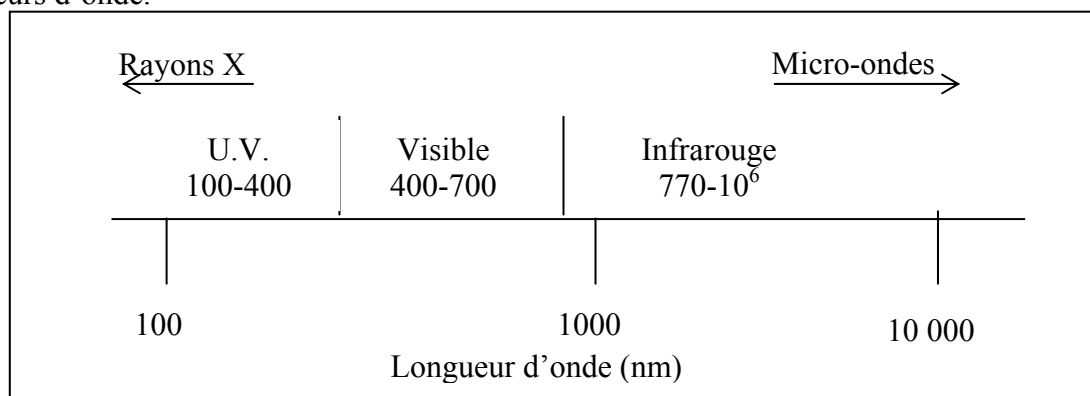


Figure. I.7. Domaines de rayonnement classés par longueur d'onde.

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V.. Le rayonnement U.V. possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultraviolet est généralement scindée en trois zones suivant les effets qu'elle produit.

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

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

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

### **I.5.2. Irradiation artificielle**

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

Il y a quatre types de sources de radiation [62] :

- ◆ les lampes à arc : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon ;

- ◆ 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 U.V. Le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée.

- ◆ les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique ;

- ◆ les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes [63, 64] sont fréquemment utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

### **I.6. Historique**

Le principe de la photocatalyse a trouvé de nombreuses applications pour l'oxydation de composés organiques et celle des composés chlorés. La photocatalyse est utilisée dans le domaine de la chimie de l'environnement et du contrôle de la pollution.

Les différents produits chimiques, pouvant être dégradés avec succès par l'utilisation de la photocatalyse, sont représentés dans le tableau I.2

**Tableau I.2.** Exemples de composés dégradés par photocatalyse

Type de composés organiques	Exemples	Références
Haloalcanes/haloalkènes	Chloroforme, trichloroéthylène, perchloroéthylène, tribromométhane, dichlorométhane	[65, 66]
Alcools aliphatiques	Méthanol, éthanol, 1-octanol, 2-propanol	[67, 68]
Amines	Alkylamines, hétérocycliques	[69]
Aromatiques Haloaromatiques Composés phénoliques	Toluène 2-chlorobiphényl phénol	[70 - 73]
Herbicides	Atrazine, S-triazine, bentazone	[74 - 76]

En 1983, des chercheurs ont étudié la dégradation de l'acide 4-hydroxy benzoïque, du 2,6 dichlorothiamide, du 2,4,5 trichlorophénol etc, dans des suspensions de  $TiO_2$  en phase aqueuse irradiées par une lumière UV artificielle ou solaire. La destruction significative de ces produits a suggéré que le procédé peut être compétitif avec d'autres procédés d'oxydation pour le traitement des polluants organiques contenus dans les eaux industrielles [77].

En 1985, des travaux [37] ont concerné l'effet de plusieurs paramètres comme la concentration initiale en polluant, le pH, la pression partielle en oxygène, la concentration du  $TiO_2$  ainsi que l'action de certains additifs sur la dispersion de semi-conducteurs pour l'élimination du phénol. Les résultats ont montré, que le substrat était complètement éliminé après 90 minutes d'irradiation.

En 1985, la détermination [78] des vitesses de dégradation complètes pour une famille de polluants importants, les aromatiques chlorés, a été faite en irradiant une suspension de  $TiO_2$  avec une lumière simulant le rayonnement solaire. Les temps de demi-vie ont été trouvés égaux à seulement quelques minutes en présence d'un photocatalyseur par comparaison avec des jours ou des années en l'absence de celui-ci.

En 1987, l'étude de la dégradation [47] d'une grande variété de polluants organiques par le processus  $TiO_2/U.V.$  a été effectuée en utilisant un réacteur en verre de forme spirale chargé par une mince couche de  $TiO_2$ . La source lumineuse est une lampe fluorescente de 20 W. L'influence de la puissance de radiation, du volume total de la solution, de la géométrie du réacteur sur l'efficacité a été examinée pour l'étude cinétique de la transformation.

En 1990, la dégradation de l'acide salicylique, l'aniline et l'éthanol a été étudiée [79]. Certains paramètres tels que l'effet du pH, l'ajout d'additifs tels que les ions chlorures, perchlorates, sulfates, nitrates ont été examinés. L'élimination des matériaux organiques a été suivie par la détermination de la variation du carbone organique total à partir de l'évolution du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).

En 1992, la photodégradation des eaux contaminées industriellement a été étudiée [25] en utilisant des multilampes et des réacteurs à l'échelle semi-pilote alimentés en continu par de l'oxygène et de l'air. Plusieurs paramètres comme la concentration en substrat, la masse du catalyseur, les débits gazeux et liquide ainsi que la température ont été étudiés dans le but d'optimiser le procédé.

En 1993, l'utilisation d'un réacteur annulaire semi-fermé et une lampe à mercure de 125 W à moyenne pression ont été utilisés [5] pour l'étude de la minéralisation complète de 1, 2 diméthyl-3 nitrobenzène et de nitro-xylène contenus dans les rejets d'eaux industrielles. L'effet de plusieurs dispersions de semi-conducteurs, de la longueur d'onde et de la concentration en peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) sur la vitesse de réduction de carbone organique total a été étudiée.

En 1998, la dégradation photocatalytique du 4- nitrophénol a été étudiée [80] dans un réacteur à écoulement de remous irradié par une lampe de 125 W en utilisant une poudre de

dioxyde de titane Degussa P25 ou Hombikat UV-100, les résultats obtenus ont montré que l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  ou de la source lumineuse seul ne permet pas de dégrader le polluant, mais l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  illuminé permettait une élimination complète du polluant étudié au bout de 100 minutes et que la constante de vitesse augmentait avec la diminution de la concentration initiale en polluant.

En 1999, deux configurations différentes de réacteur tubulaire ayant une lampe cylindrique axiale et un espace annulaire libre pour l'écoulement du liquide ont été utilisées [81]. Le polluant étudié était de l'acide glycolique. Le premier réacteur fonctionnait en batch en utilisant du  $\text{TiO}_2$  en suspension et une lampe de puissance 15 W tandis que le second fonctionnait en continu avec le catalyseur immobilisé, une puissance de la lampe de 40 W. Le catalyseur supporté présentait une grande efficacité de dégradation comparée à celle obtenue en utilisant un catalyseur en suspension. Le réacteur continu a donné une vitesse de dégradation approximativement 5 fois plus grande par rapport au réacteur en batch.

En 2000, il a été trouvé [82] lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol dans un réacteur annulaire équipé d'une lampe de 125 W et utilisant le  $\text{TiO}_2$  en suspension que le taux de dégradation est élevé à pH 3 et il augmentait avec l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à atteindre un maximum ( $4 \text{ g/dm}^3$ ) puis il diminuait.

En 2001, il a été trouvé [83] que le taux de dégradation du  $p$ -nitrophénol augmentait avec l'augmentation de la puissance lumineuse et aussi aléatoirement avec la température, un mécanisme de dégradation du polluant étudié a été proposé.

En 2001, il a été constaté [84] lors de l'étude de la dégradation photocatalytique de l'acide formique dans un réacteur tubulaire à double paroi irradiée par une lampe de 15 W en utilisant le Degussa P25 comme catalyseur que l'utilisation du catalyseur immobilisé donnait la même efficacité de dégradation que le catalyseur en suspension et par conséquent il est important d'utiliser des catalyseurs supportés pour éviter l'étape de séparation.

En 2002, une étude a été faite [85] sur l'efficacité de la photocatalyse en utilisant du  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur plusieurs supports (verre, brique rouge et fibres inorganiques) en employant différentes techniques de dépôt une comparaison de l'efficacité de  $\text{TiO}_2$  en suspension pour la dégradation de l'acide 3-nitrobenzènesulfonique et le 4-nitrobenzènesulfonique, les résultats montrent que dans tous les cas, la fixation de  $\text{TiO}_2$  sur les supports solides réduit sensiblement l'efficacité de la photocatalyse. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le  $\text{TiO}_2$  sur les fibres inorganiques.

En 2004, l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  [86] sous sa forme anatase déposé sur des petits morceaux cylindrique de verre a été faite par la technique sol-gel pour la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol. Les supports couverts de  $\text{TiO}_2$  ont été utilisés pour remplir un photoréacteur cylindrique localisé au centre d'un collecteur parabolique solaire. Les résultats ont montré que le  $\text{TiO}_2$  supporté est efficace dans la photodégradation sous l'irradiation solaire et ont mené à des résultats semblables au  $\text{TiO}_2$  utilisé en suspension.

En 2005, l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension a été faite pour la dégradation photocatalytique du 2,4-dichlorophénol [87]. L'étude a porté sur l'influence de plusieurs paramètres tels que la concentration en catalyseur et l'effet du pH. Les résultats obtenus ont montré que la photocatalyse hétérogène utilisant le  $\text{TiO}_2$  en suspension est efficace pour la dégradation du dichlorophénol, en six heures de traitement et avec  $2 \text{ gTiO}_2/\text{L}$ , 99% de polluant étudié ont été dégradés, l'utilisation d'une grande masse de  $\text{TiO}_2$  n'augmentait pas le rendement du processus dans les conditions opératoires étudiées, et le meilleur taux de dégradation était obtenu à pH libre.

En 2006, la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant le dioxyde de titane standard « Wackherr » a été étudiée [88]. Les résultats obtenus avec ce photocatalyseur ont été comparés avec ceux obtenus avec le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sous les mêmes conditions opératoires. Le  $\text{TiO}_2$  Wackherr a donné une dégradation du phénol plus rapide que le  $\text{TiO}_2$

Degussa P25 de plus, le taux de dégradation du phénol dans la présence de  $\text{TiO}_2$  Wackherr augmenterait avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur.

### **I.7. Conclusion**

La revue bibliographique a montré que le procédé d'élimination des polluants organiques par photolyse directe n'était pas très efficace comparé aux procédés impliquant la génération des radicaux hydroxyles.

A travers cette étude bibliographique, nous avons montré que les procédés d'oxydation avancés utilisant le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  comme agent oxydant constituaient une voie prometteuse pour la dépollution de l'air et de l'eau, car ils permettent de décomposer totalement une grande variété de polluants organiques pour aboutir à une minéralisation complète en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

La dégradation par photocatalyse, contrairement à d'autres méthodes de traitement de l'eau, peut décomposer complètement des composées organiques non biodégradables. Par rapport aux autres procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse hétérogène présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter. La production des  $\text{OH}^\bullet$  se fait en deux étapes. L'excitation lumineuse d'un semi-conducteur (le catalyseur solide) par une longueur d'onde d'énergie suffisante (au moins égale à la largeur de bande interdite) permet de générer des paires électrons-trous. Le transfert d'électrons depuis des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles adsorbés à la surface du semi-conducteur.

*Chapitre II*  
*INSTALLATION*  
*EXPERIMENTALE ANALYSE*  
*ET PROCEDURE*

## CHAPITRE II

### Installation expérimentale

### Analyse et procédure

Le but de ce mémoire est d'une part, de concevoir et de réaliser un réacteur photocatalytique à lit fixe, et d'autre part d'étudier son efficacité pour l'élimination de certains composés organiques.

Lors de la conception de ce type de réacteur, il est indispensable de tenir compte des paramètres suivants :

- la répartition optimale de la lumière : configuration du support / position et intensité de la source lumineuse ;
- le mode de fixation du catalyseur;
- s'assurer de l'inexistence de la résistance au transfert de matière.

#### II.1. Dispositif expérimental

L'installation est constituée d'un réacteur photochimique, d'une source lumineuse, placés dans un coffrage de protection, d'un réservoir contenant le mélange réactionnel et d'une pompe péristaltique assurant la circulation du fluide. Les principaux éléments du dispositif expérimental sont représentés sur la figure II.1 :

##### a) le réacteur

Il est constitué d'une cuve parallélépipédique de dimensions (50x5x5 cm) au fond de laquelle est placée une plaque plane servant de support au catalyseur. Cette cuve est munie de deux orifices placés de chaque côté à une hauteur de 3,4 mm afin d'assurer la circulation de la solution contenant le polluant. La solution est irradiée par une lampe U.V. cette lampe est montée sur un support orienté de manière à être parallèle au plan du réacteur et par conséquent à la plaque supportant le catalyseur. Le système est supposé fonctionner comme un système fermé.

##### b) le réservoir

Il est constitué d'un ballon ayant une capacité de 500ml muni de deux ouvertures dont l'une est reliée à l'entrée et l'autre à la sortie du réacteur. Le ballon est équipé d'un barreau magnétique permettant une agitation continue, assurant ainsi une homogénéisation de la solution. L'eau à traiter circule en circuit fermé, elle est aspirée à l'aide d'une pompe péristaltique de type Watson Marlow 313S, dont l'entrée est reliée à la sortie du réservoir, cette eau est refoulée dans le réacteur et s'écoule en film mince sur le catalyseur supporté. Le débit de l'eau est fixé à l'aide d'une vanne à pointeau après avoir procédé à l'étalonnage de la pompe (Annexe II, figure.A.8.).

##### c) la source lumineuse

La source lumineuse est constituée de tube fluorescent de puissance électrique fournie respectivement égale à 18 et 400 W. Un circuit électrique permet de mettre la lampe en marche.

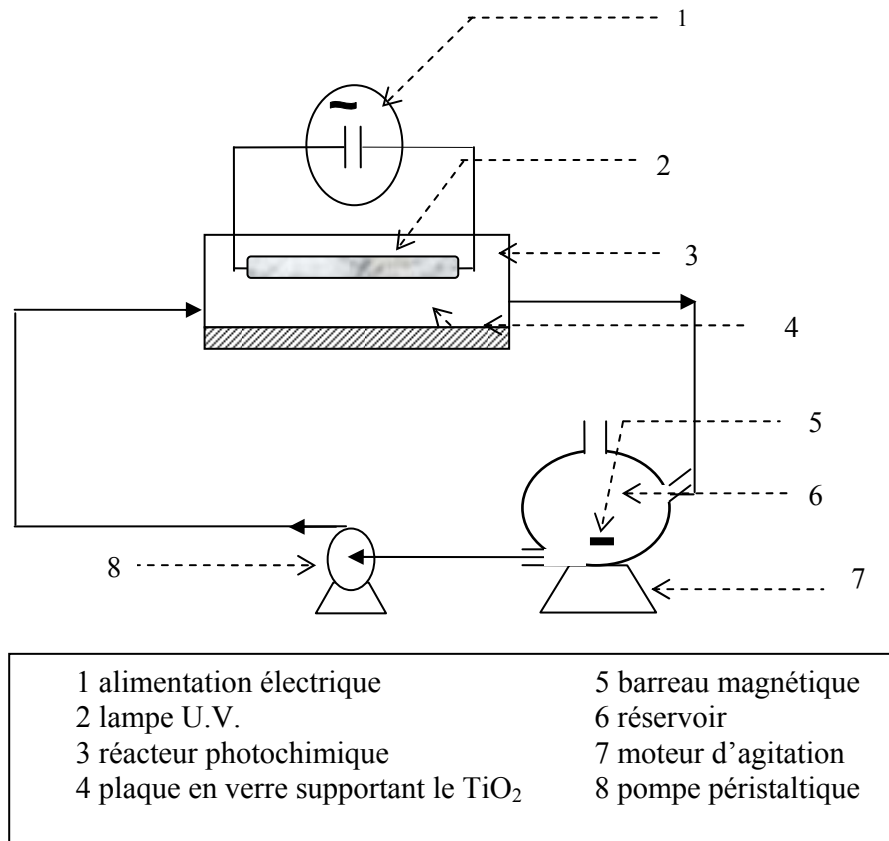


Figure.II.1. Dispositif expérimental

## II.2. Réactifs

### II.2.1 Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé est le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> commercialisé sous le nom P25 par la société Degussa. La poudre de TiO<sub>2</sub> est constituée d'un mélange de 80 % d'anatase et de 20 % de rutile. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, sa surface spécifique est de 50±15m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (selon l'analyse BET) [89]. Les propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physiques de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 [90].

Etat physique	Poudre blanche
Composition (%)	80anatase/20 rutile,
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,8
Taille des particules (nm)	30
pH en solution aqueuse	3-4
Composition (%) :	
SiO <sub>2</sub>	<0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,3
TiO <sub>2</sub>	>97
HCl	<0,3
Perte par calcination	<2 (1000°C)
Porosité	Non poreux

## II.2.2. Choix du support

Le support utilisé lors de cette étude est le verre ordinaire du fait de la compatibilité existant entre la silice et le dioxyde de titane. La configuration est celle de simples plaques planes s'adaptant dans le dispositif expérimental. La composition du verre ordinaire est regroupée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition du verre ordinaire [6].

Composants	Symbole chimique	% en masse
Silice	SiO <sub>2</sub>	69
Anhydride borique	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Oxyde de potassium	K <sub>2</sub> O	3
Alumine	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
Oxyde de sodium	Na <sub>2</sub> O	13
Oxyde de baryum	BaO	2
Oxyde de calcium	CaO	5
Oxyde de magnésium	MgO	3

## II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés

### II.2.3.1. Acide salicylique

L'acide salicylique, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, est utilisé au cours des manipulations comme polluant modèle. C'est un composé organique, il possède la structure chimique d'un polluant d'origine aromatique, renfermant des atomes de carbone, d'hydrogène et d'un groupement OH, en plus d'un acide carboxylique COOH (figure II.2).

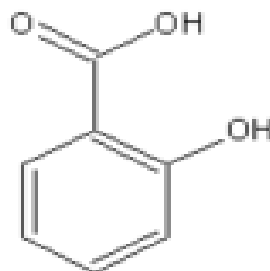


Figure II.2. Formule développée de l'acide salicylique

L'utilisation de l'acide salicylique comme polluant modèle comporte de nombreux avantages :

- il s'adsorbe sur le dioxyde de titane;
- il est dégradé en présence de dioxyde de titane et de la lumière;
- il est soluble dans l'eau.

Il a été montré que l'acide salicylique était un composé métastable, c'est pourquoi il doit être conservé à l'abri de la lumière et de la chaleur [91]. Les différentes expériences sont donc réalisées avec des solutions fraîchement préparées.

Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique

Nom chimique	Acide 2-hydroxybenzoïque
Formule brute	$C_7H_6O_3$
Masse molaire	138,12 g/mol
Point de fusion	159°C
Point d'ébullition	211 °C

### II.2.3.2. Phénol

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure II.3). Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Les composés phénoliques sont considérés comme les plus toxiques. Le phénol constitue l'un des grands intermédiaires de l'industrie chimique. Environ deux millions de tonnes de phénol sont utilisées dans la Communauté Européenne annuellement. Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production du bisphénol A (2,2-bis-1hydroxyphenylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphenyl-ethers de chlorophénols et autres substances chimiques telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine et l'acide picrique. Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseurs, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique, il est également utilisé dans des fabrications diverses : colorants, herbicides et insecticides, produit pour le développement photographique et additifs pour l'alimentation (vanilline). La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol. Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même des usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [92]. Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection.

Les propriétés physico –chimiques de phénol sont regroupées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Propriétés physico-chimiques du phénol

Formule brute	$C_6H_5O$
Masse molaire	94,11 g/mol
Point de fusion	43°C
Point d'ébullition	181,75°C
solubilité dans l'eau (16°C)	67 g/L

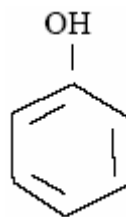


Figure II.3. Formule développée du phénol

Les phénols provoquent des perturbations sur l'écosystème et les espèces aquatiques. Les poissons qui vivent dans une rivière polluée par des phénols, périssent lorsque la concentration dépasse 3 à 5 mg/L. En présence d'une teneur plus faible en phénols (0,1 à 0,2 mg/L), ils prennent une saveur repoussante, rappelant celle de l'iodoforme, et deviennent alors impropres à la consommation [92].

Les normes des rejets diffèrent d'un pays à un autre. Selon le décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 publié au journal officiel de la république Algérienne réglementant les rejets industriels, la valeur limite maximale des phénols est de 0,5 mg/L [93], les normes américaines donnent comme concentration limite des composés phénoliques dans l'eau la valeur de 1 µg/L. Le phénol est classé par l'Union Européenne comme substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets mutagènes. En France, le ministère du travail a fixé à 5 ppm, soit 19 mg/m<sup>3</sup>, la valeur limite moyenne d'exposition (VME).

#### II.2.4. Produits utilisés

Les produits utilisés lors des essais expérimentaux sont :

- le phénol d'origine CHEMINOVA à 90% de pureté;
- l'acide salicylique d'origine PROLABO à 98% de pureté;
- l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> d'origine PROLABO de masse molaire M=63,01 g/mol à 69% de pureté et de densité d=1,42;
- la soude NaOH d'origine CHEMINOVA de masse molaire M=40 g/mol et à 98% de pureté.

### II.3. Procédure expérimentale

Notre étude a porté sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du phénol sur un catalyseur supporté réalisé par fixation de TiO<sub>2</sub> P25.

#### II.3.1 Préparation du dépôt de catalyseur

La poudre de TiO<sub>2</sub> est mélangée à de l'eau distillée à une concentration de 1 g.L<sup>-1</sup>. la suspension est agitée pendant 15 min. l'agitation est maintenue jusqu'à l'utilisation pour éviter la formation des agrégats. Des plaques en verre ordinaire de dimension (4x49cm) (adaptées aux dimensions du réacteur) sont nettoyées à l'aide d'une eau savonneuse puis plongées dans une solution de NaOH (0,1N) pendant 15mn afin, d'une part d'obtenir une surface propre de toute impureté et d'autre part de charger négativement le verre servant de support. Les plaques sont rincées avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone et enfin séchées dans une étuve à 80°C pendant une heure. Les plaques sont délimitées par un ruban adhésif empêchant toute fuite de liquide. La suspension de TiO<sub>2</sub> à une concentration de 1g.L<sup>-1</sup> est versée sur la plaque sur une épaisseur de 2mm, ce qui correspond à un volume de 39,2mL.

Les plaques sont séchées à l'air libre pendant 24 heures puis calcinées dans un four programmable à 475°C selon un protocole bien précis pendant 4 heures (figure II.4).

La procédure de calcination se déroule selon les étapes suivantes :

- une montée linéaire de la température pour atteindre 100°C pendant une heure;
- une calcination (ou séchage) à 100°C pendant une heure;
- une montée linéaire de la température pour atteindre 475°C pendant une heure;
- une calcination à 475°C pendant quatre heures;
- un refroidissement libre.

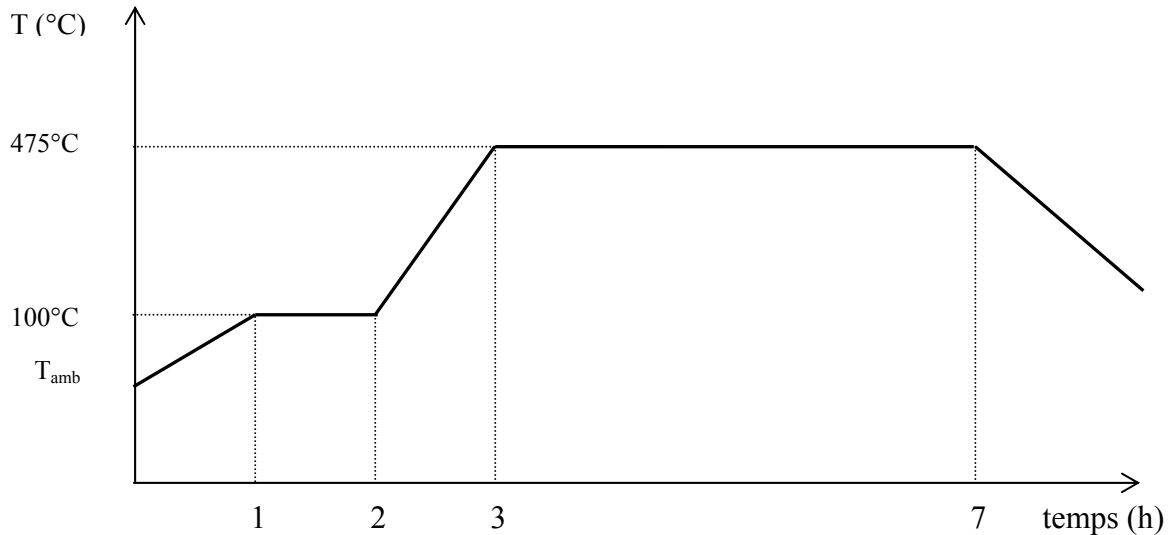


Figure II.4. Diagramme de calcination des plaques

Une fois que les plaques sont récupérées après calcination, une autre solution d'une suspension de TiO<sub>2</sub> à 4g.L<sup>-1</sup> y est versée sur les plaques déjà calcinées et refroidie sur une épaisseur de 1mm (V=19,6mL). Une fois séchées à l'air libre, la même quantité de suspension de TiO<sub>2</sub> à 4g.L<sup>-1</sup> contenant de l'acide nitrique est versée sur la plaque, la solution doit être à pH = 3. Le pH optimal de stabilisation pour le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 est de 3 [95]. Cet acide a pour rôle de stabiliser la suspension, de charger les particules de TiO<sub>2</sub> positivement, les particules chargées de même signe se repoussent mutuellement et ne sédimentent pas. De plus, l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'a pas d'effet inhibiteur marqué sur l'efficacité photocatalytique [4]. L'étape suivante consiste à laisser sécher les plaques à l'air libre puis à les calciner selon le protocole décrit sur la figure II.4. Une fois les plaques refroidies, la quatrième étape est réalisée en étalant sur les plaques une suspension acidifiée de 19,6 mL de TiO<sub>2</sub> à 4g.L<sup>-1</sup>, ces dernières sont séchées puis calcinées. Il y a donc formation de 4 couches.

### II.3.2. Mode opératoire

Nous préparons une solution de polluant (acide salicylique ou phénol) à une concentration bien déterminée. Cette solution est préparée dans une fiole jaugée de 1000 mL.

Après avoir rempli le réservoir de 300mL de la solution de polluant fraîchement préparée à la concentration désirée, nous la laissons circuler dans le réacteur en circuit fermé pendant 1 heure sur le catalyseur sans allumer la lampe. Cette période est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant sur le TiO<sub>2</sub>. Lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, nous allumons la lampe U.V. et des prises d'échantillons d'un volume de 2mL sont prélevées à des intervalles de temps réguliers de 30 minutes. Les échantillons sont systématiquement analysés par spectrométrie U.V.-visible. Nous observons alors l'évolution de la concentration en polluant en fonction du temps.

## II.4. Méthode d'analyse

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre (Inolab MultiLevel L) équipé d'une électrode combinée.

La concentration en polluant est suivie par spectrométrie UV-visible, modèle Lambda 25 de chez PERKIN-ELMER couplé au logiciel d'acquisition UV-WINLAB.

Les absorbances des deux polluants sont déterminées à leur maximum d'adsorption, ces longueurs d'ondes sont de 298nm pour l'acide salicylique et 270nm pour le phénol.

Les spectres d'adsorption des deux polluants sont donnés sur les figures II.5 et II.6

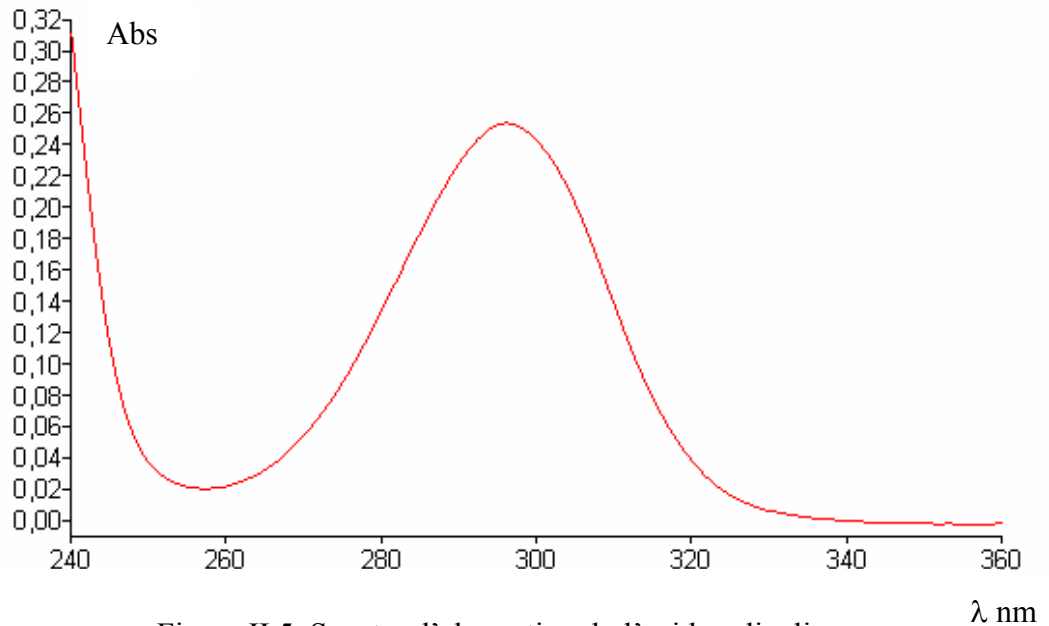


Figure II.5. Spectre d'absorption de l'acide salicylique

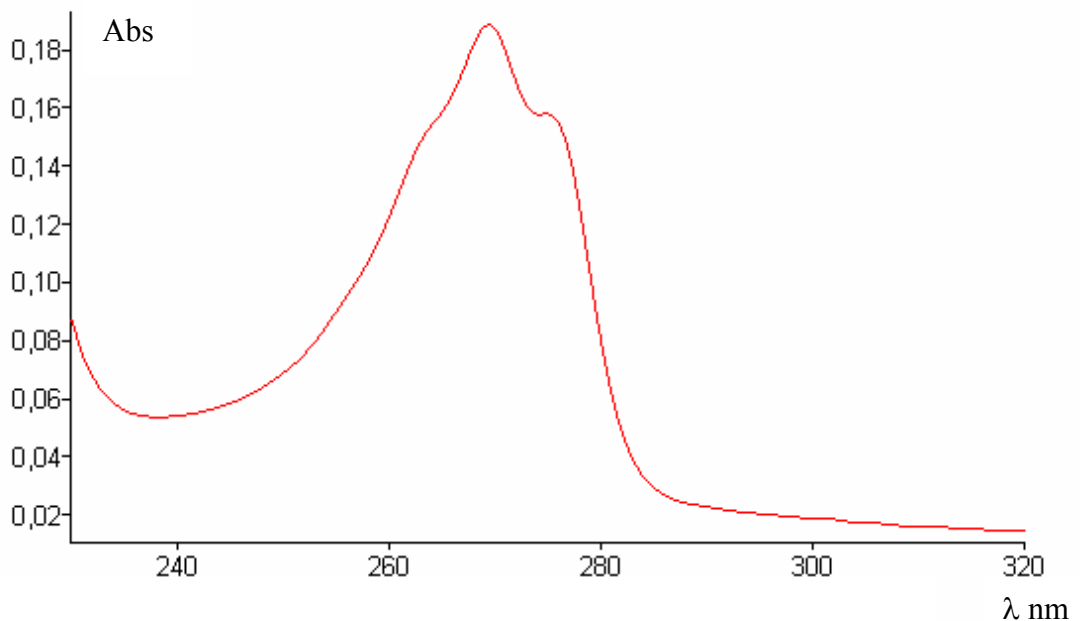


Figure II.6. Spectre d'absorption du phénol

*Chapitre III*  
*RESULTATS*  
*EXPERIMENTAUX*  
*ET DISCUSSION*

## CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans cette partie, notre intérêt s'est porté sur l'étude de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, du phénol ainsi que sur la co-dégradation des deux polluants dans un réacteur à lit fixe en présence d'un semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  et d'une source lumineuse U.V.. L'influence de nombreux paramètres sur le taux d'élimination des polluants ainsi que sur la vitesse de dégradation a été examinée afin d'évaluer entre autres l'efficacité et les performances de ce réacteur.

Les différents essais effectués sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau.III.1. Conditions opératoires

Etude	Puissance de la lampe (W)	Position de la lampe (cm)	Débit de recirculation (mL/min)	Concentration initiale $10^{+2}$ (mM)
Préparation du $\text{TiO}_2$	-	-	-	-
Photodégradation de l'acide salicylique	18	10 à 27	120,0 à 312,0	3,62 à 7,24
	400	10 à 27	120,0 à 214,4	2,17 à 7,24.
Photodégradation du phénol	400	19	120,0 à 214,4	3,18 à 21,25
Co-dégradation	400	19	120	-

### III.1. Préparation du lit catalytique

Le dioxyde de titane a été immobilisé sur une plaque en verre en suivant le protocole décrit dans le chapitre II.

L'observation des dépôts du catalyseur par microscope électronique (JSM-5500LV/JSM-5500 (figure III.1) montre que la répartition des grains du dioxyde de titane est uniforme, avec la présence de quelques gros agrégats. Nous remarquons également que les grains ne sont pas tassés et que l'ensemble ne parait pas avoir subi de compactage lors des opérations de dépôt et de calcination. Le taux de recouvrement du support est d'environ 100%.

Après plusieurs utilisations de la plaque, un détachement du catalyseur est observé (figure III.2).



Figure.III.1. Observation des dépôts par microscope électronique avant utilisation

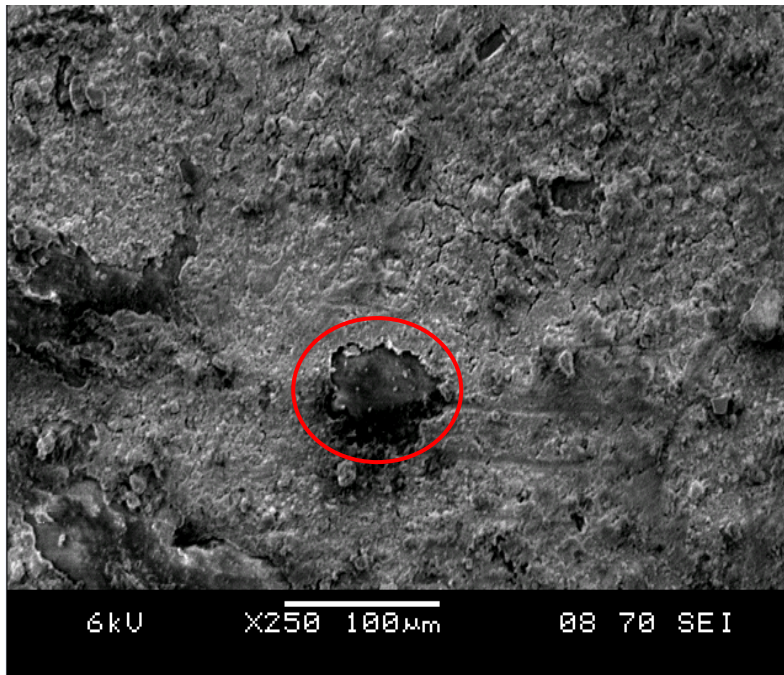


Figure.III.2. Observation des dépôts par microscope électronique après utilisation

## III.2. Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique

Les expériences ont été réalisées en faisant varier la position de la lampe par rapport à la plaque contenant le dépôt catalytique, le débit de recirculation de la solution, la concentration initiale en polluant et le pH de la solution.

### III.2.1. Influence de la position de la lampe

Afin de déterminer la position adéquate de la source lumineuse, permettant une irradiation maximale de la plaque supportant le catalyseur, nous avons effectué une série d'expériences à des positions de la source lumineuse comprise entre 10 et 27 cm.

Les expériences ont été menées selon les conditions opératoires suivantes :

- débit de recirculation : 120 mL/min ;
- concentration initiale en acide salicylique :  $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM
- puissance de la lampe : 18 et 400 W.

Les résultats expérimentaux représentés sur les figures (III.3 et III.4) montrent que quelque soit la position de la lampe, le polluant est dégradé et le taux de dégradation est fonction de la position de la lampe.

Pour les deux puissances de la lampe nous constatons que la position 19 cm donne un meilleur taux de dégradation (figures III.3 et III.4). Au temps  $t=150$  min, il atteint 37% pour une puissance de lampe de 18W et 92% pour celle de 400W.

Selon la géométrie du réacteur et de la lampe, pour des hauteurs supérieures ou inférieures à 19cm, une partie des rayons émis n'atteignent pas la surface catalytique ce qui diminue l'efficacité du traitement. Aussi, la position 19 cm paraît être la position optimale comme le montre la figure (III.5).

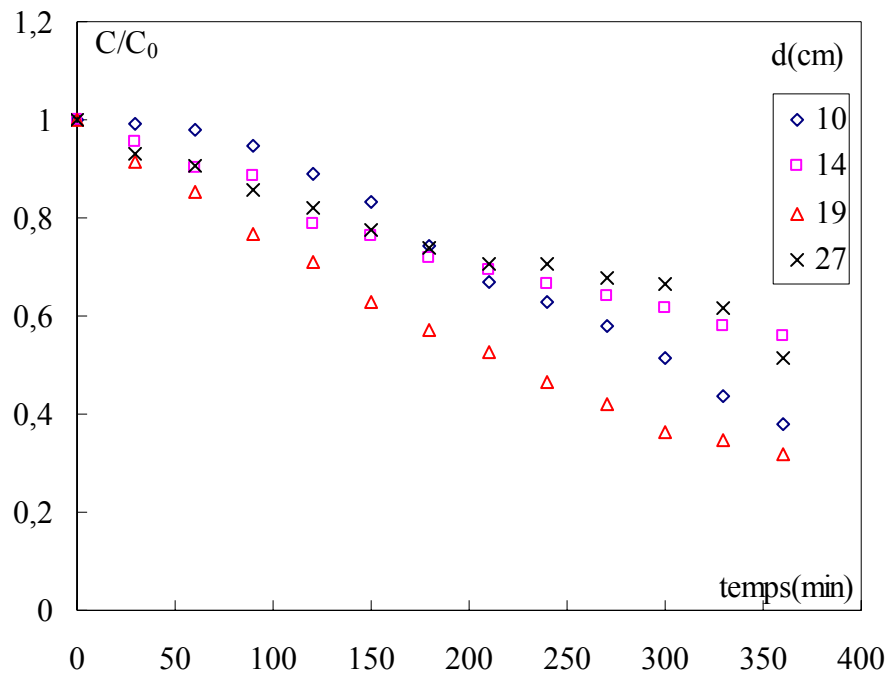


Figure.III.3. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction de temps pour différents niveaux de lampe (puissance de la lampe 18W,  $C_0=7,24 \cdot 10^{-2}$  mM,  $Q=120$  mL/min,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

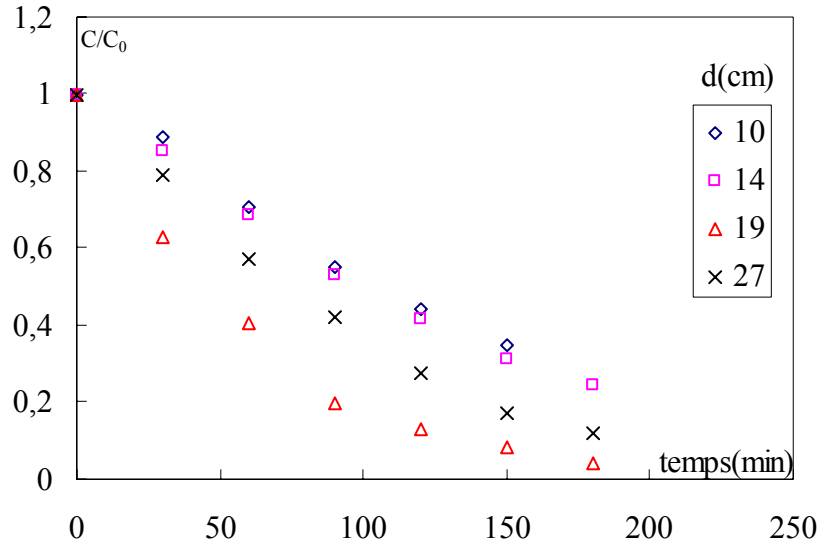


Figure.III.4. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction de temps pour différents niveaux (puissance de la lampe 400 W,  $C_0=7,24.10^{-2}$  mM,  $Q=120$  mL/min,  $T=27^\circ\text{C}$ )

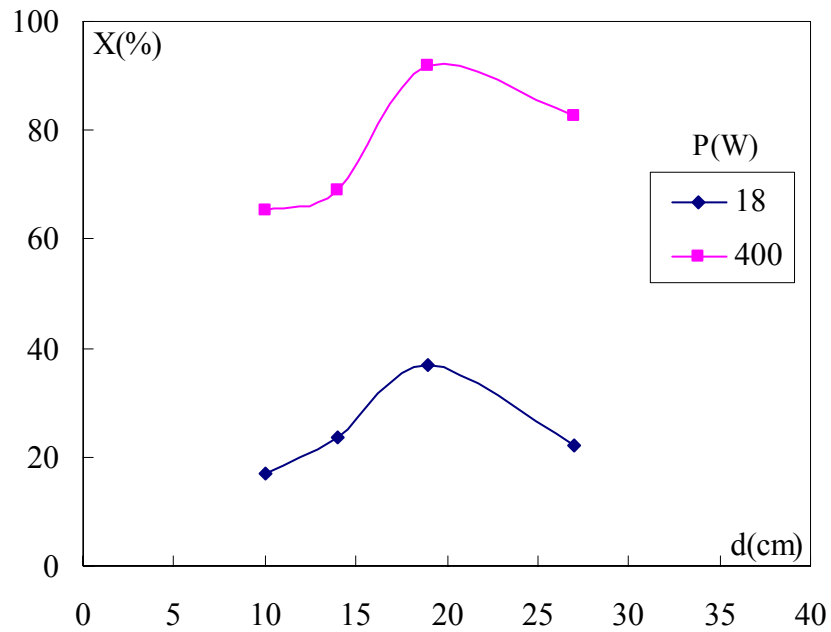


Figure.III.5. Evolution du taux de dégradation de l'acide salicylique en fonction de la position de la lampe pour les deux puissances de lampe ( $C_0=7,24.10^{-2}$  mM  $Q=120$  mL/min,  $t=150$  min).

### III.2.2. Influence du débit de recirculation de la solution

Afin d'étudier l'effet de débit de recirculation sur l'efficacité du procédé à lit fixe, nous avons fait varier le débit de recirculation de la solution de 120 à 214,40 mL/min en maintenant les conditions expérimentales suivantes:

- concentration initiale en acide salicylique :  $7,24.10^{-2}$  mM;
- puissance de la lampe : 18 et 400 W ;
- position de la lampe : 19 cm.

Les résultats sont illustrés par les figures (III.6 et III.7) représentant la variation temporelle de la concentration réduite en acide salicylique.

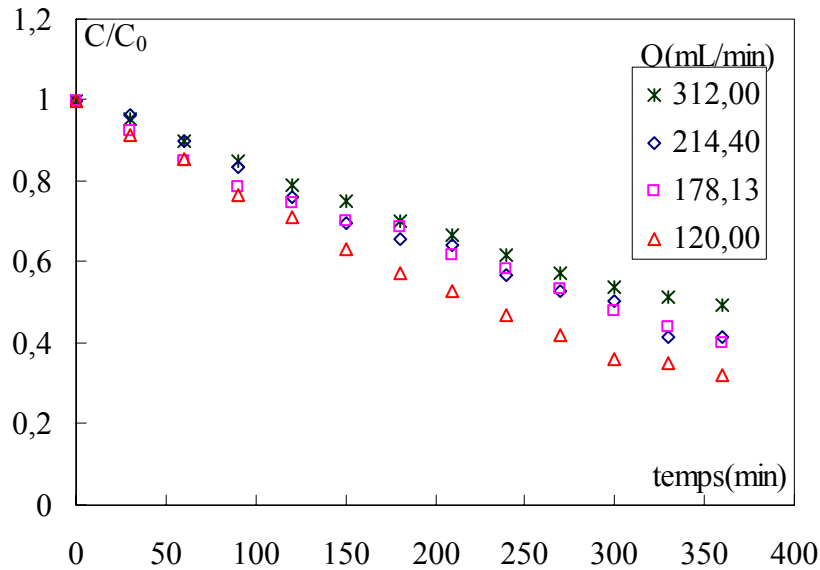


Figure.III.6. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour différents débits ( $C_0=7,24.10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 18W,  $d=19$ cm)

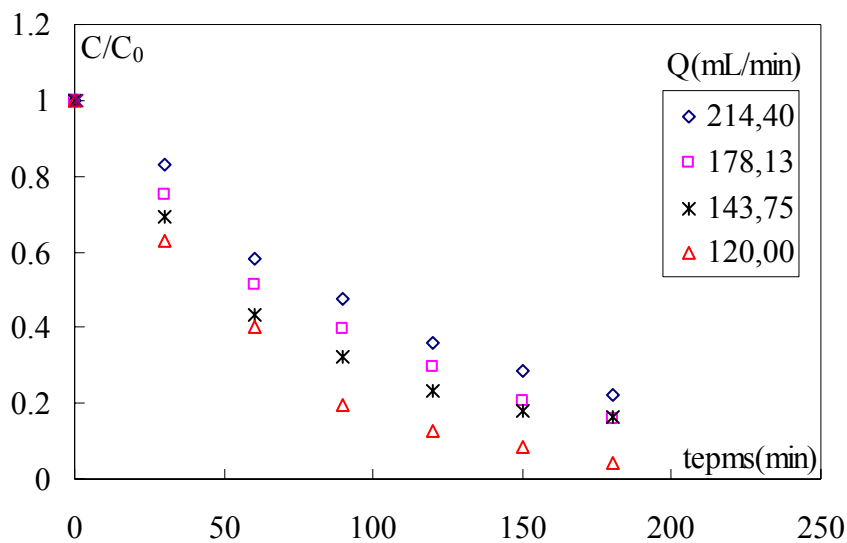


Figure.III.7. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour différents débits ( $C_0=7,24.10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 400W,  $d=19$ cm)

Nous remarquons que la variation de débit de recirculation a une influence sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et ce pour les deux puissances de la lampe. Notons également que la meilleure dégradation est obtenue avec une puissance de 400W pour les différents débits et que la dégradation est favorisée par un faible débit de la solution (120mL/min). A ce débit, le temps de passage dans le réacteur est le plus élevé donc le temps

de contact entre la solution et le catalyseur irradié est plus important ce qui favorise la dégradation du polluant.

Généralement, le processus de la photocatalyse hétérogène suit l'expression cinétique de Langmuir-Hinshelwood représentée par l'équation I.51 :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Toutes les expériences effectuées sur le système  $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$  montrent une dégradation d'allure exponentielle au cours du temps, apparemment la réaction obéit à une cinétique du premier ordre. L'expression de la vitesse peut s'exprimer par l'équation réduite suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r KC = k_{app} C \quad (\text{III.1})$$

Pour vérifier cette hypothèse nous avons tracé le logarithme de la concentration réduite, figures (III.8 et III.9), en fonction du temps pour les deux puissances de lampe.

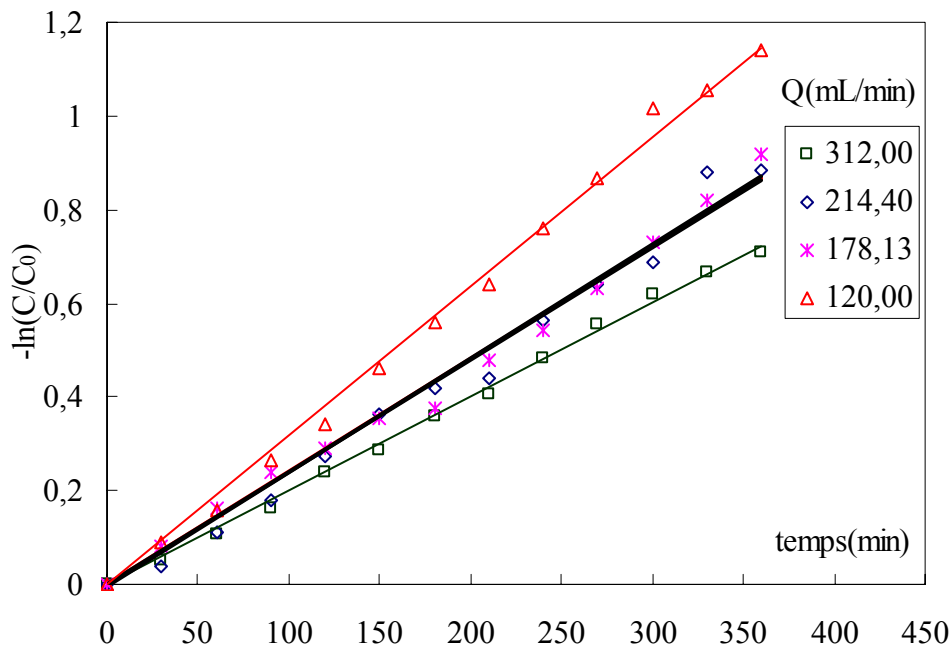


Figure.III.8. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps de l'acide salicylique pour différents débits ( $C_0=7,24 \cdot 10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 18W,  $d=19$ cm)

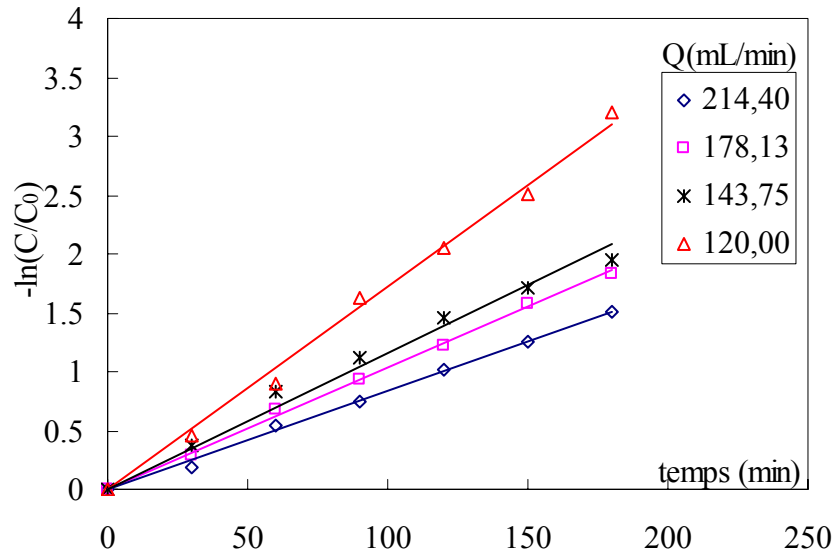


Figure.III.9. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps de l'acide salicylique pour différents débits ( $C_0=7,24 \cdot 10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 400W,  $d=19$ cm)

L'observation des courbes montre que la cinétique est d'ordre un. La concentration suit de façon satisfaisante l'expression de l'équation (III.2)

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t \quad (III.2)$$

Où  $C$ , est la concentration en acide salicylique dans la solution à l'instant  $t$  ;  
 $t$ , le temps d'irradiation U.V. ;  
 $C_0$ , la concentration initiale de l'acide salicylique ;  
 $k_{app}$ , la constante de vitesse apparente.

La loi d'une cinétique du pseudo-premier ordre a été utilisée pour atteindre la valeur de la vitesse initiale :  $r_0=k_{app} \cdot C_0$ .

A partir des tracés, nous avons déterminé par régression linéaire les valeurs des constantes de vitesse apparentes. Le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau.III.2.Valeurs des constantes de vitesses et de vitesses initiales pour différents débits

Puissance de la lampe  Débit (mL/min)	18 W		400 W	
	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0 \cdot 10^{+4}$ ( $\text{mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0 \cdot 10^{+4}$ ( $\text{mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
312,00	$0,0020 \pm 0,0001$	$1,45 \pm 0,07$	-	-
214,40	$0,0025 \pm 0,0002$	$1,81 \pm 0,14$	$0,0085 \pm 0,0001$	$6,15 \pm 0,07$
178,13	$0,0024 \pm 0,0002$	$1,73 \pm 0,14$	$0,0103 \pm 0,0004$	$7,45 \pm 0,30$
143,75	-	-	$0,0116 \pm 0,0009$	$8,40 \pm 0,70$
120,00	$0,0033 \pm 0,0002$	$2,39 \pm 0,14$	$0,0180 \pm 0,0010$	$13,00 \pm 0,70$

Nous remarquons d'après les valeurs des constantes de vitesse apparentes déterminées par régression linéaire à partir des courbes représentées sur les figures (III.8 et III.9) que :

Dans le cas d'une lampe de puissance de 18W et pour une variation de débit de 312 à 178,13mL/min, la constante de vitesse apparente reste pratiquement constante. De même, nous constatons une faible influence de débit sur la vitesse initiale de dégradation.

Hofstadier et *al* [96] ont trouvé que, pour une diminution de débit de la moitié de sa valeur (683,33 mL/min), l'efficacité de la réaction de photodégradation reste inchangée.

Dans le cas de lampe de puissance 400 W, nous observons, d'après les valeurs des constantes cinétiques apparentes, une dépendance de la vitesse initiale de la réaction avec le débit de recirculation. L'efficacité du procédé croît avec la diminution du débit de recirculation. La vitesse de dégradation augmente avec le temps de passage dans le réacteur photochimique. Par contre, Chen [4] a trouvé que la vitesse de dégradation photocatalytique augmente partiellement dans le cas du dichloroéthane.

Matthews [49] a trouvé une vitesse de réaction dépendante du débit qui évolue vers une valeur stationnaire à un débit suffisamment élevé. Il a proposé une relation empirique pour exprimer la dépendance de la constante de vitesse ( $k$ ) vis-à-vis du débit de la forme :

$$k = \frac{k' \cdot \beta \cdot Q}{1 + \beta Q} \quad (\text{III.3})$$

La linéarisation de l'équation III.3 est

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k' \beta Q} + \frac{1}{k'} \quad (\text{III.4})$$

où  $k'$  : la valeur limite de  $k$ , indépendante du débit ;  
 $Q$  : le débit volumique ;  
 $\beta$  : une constante empirique.

Afin d'appliquer les résultats de Matthews, nous avons représenté  $\frac{1}{k}$  en fonction de  $\frac{1}{Q}$  ce qui nous a permis de déduire  $k'$  et  $\beta$ .

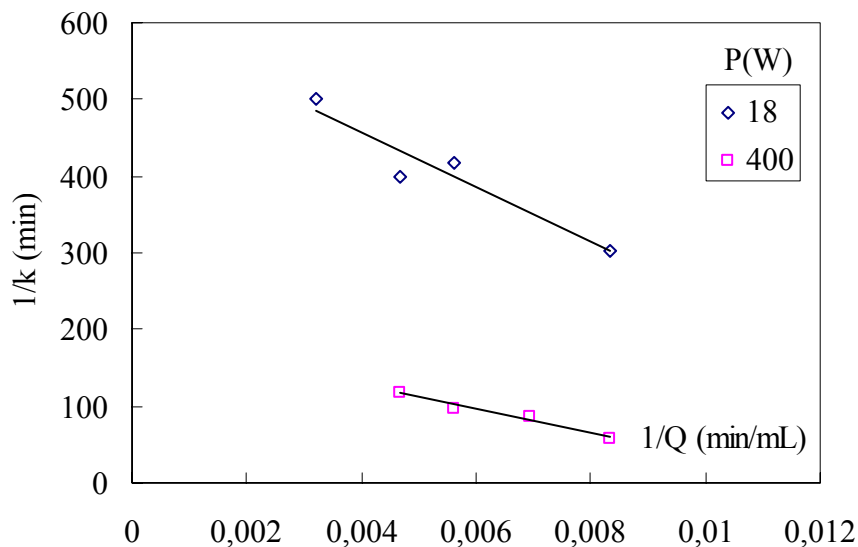


Figure.III.10. Linéarisation de l'équation de Matthews

Les valeurs de  $k'$  et  $\beta$  sont regroupées dans le tableau III.3

Tableau.III.3. Valeurs de  $k'$  et de  $\beta$  pour les deux puissances de la lampe

Puissances de lampe (W)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\beta$	$R^2$
18	$0,0016 \pm 0,0002$	-0,0167	0,92
400	$0,0053 \pm 0,0001$	-0,0121	0,97

Nous constatons que la valeur limite  $k'$  est plus importante pour la puissance de 400W.

### III.2.3. Influence de la concentration initiale

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en acide salicylique, en utilisant deux lampes de puissance 18 et 400 W, la position de la lampe «d» est de 19cm et à la température ambiante ( $T=25^\circ\text{C}$ ). Le débit de recirculation a été maintenu à 120 mL/min.

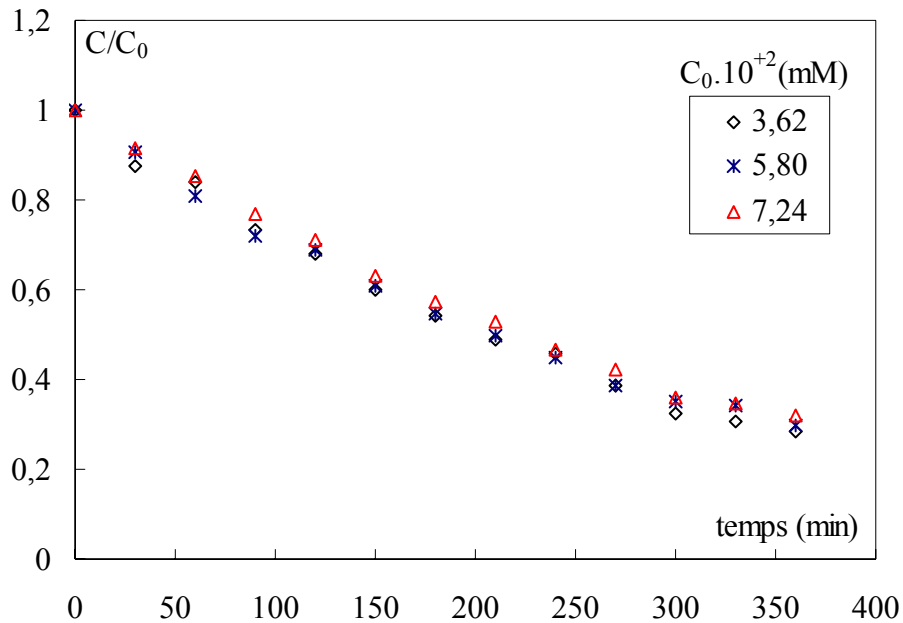


Figure.III.11. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 18W,  $d=19$ cm)

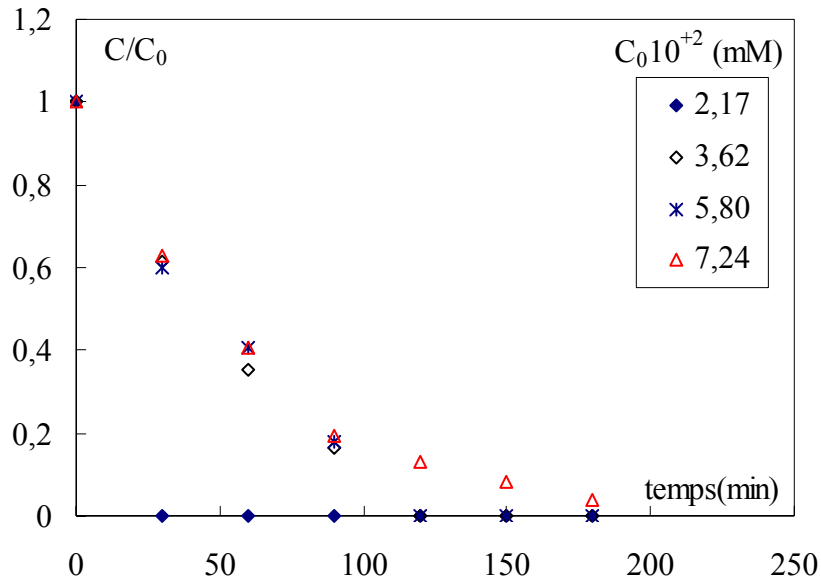


Figure.III.12. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 400W,  $d=19$  cm)

Les figures.III.11 et III.12 représentent l'évolution de la concentration réduite en acide salicylique en fonction du temps. Les résultats obtenus indiquent que la dégradation de l'acide salicylique est d'autant plus remarquable lorsque la concentration en acide salicylique diminue.

La représentation de l'équation III.2 pour les deux puissances de lampe conduit à l'obtention de droite passant par l'origine.

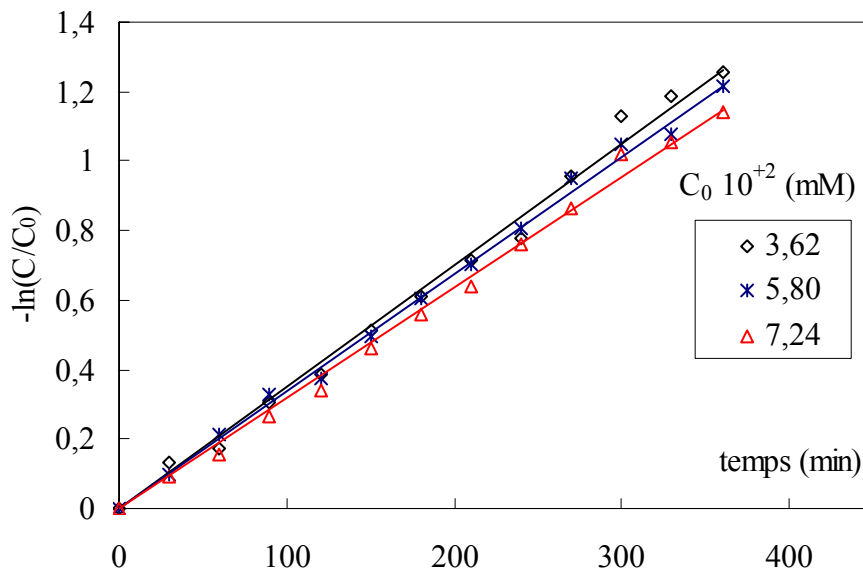


Figure.III.13. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 18W,  $d=19$ cm,  $T=25^\circ\text{C}$ )

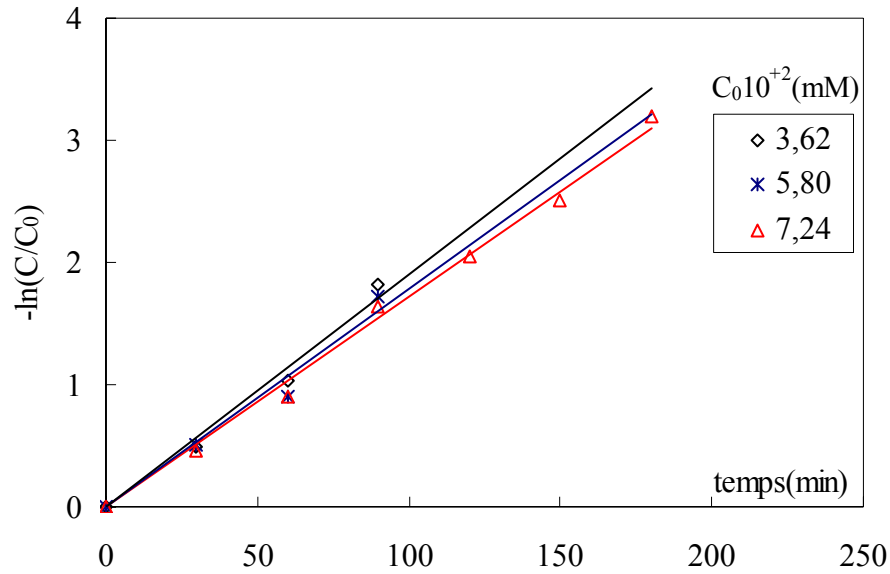


Figure.III.14. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide salicylique au cours du temps pour différentes concentrations initiales ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 400 W,  $d=19$ cm)

Les courbes représentées sur les figures (III.13 et III.14) montrent que la vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en acide salicylique dans le domaine de concentrations étudié.

La cinétique de dégradation de l'acide salicylique a été étudiée par plusieurs chercheurs. Dorion [6] a observé une cinétique d'ordre zéro en étudiant la variation temporelle de concentration initiale de l'acide salicylique. Regazzoni et al [97] ont observé une cinétique d'ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations initiales. Ould Mame [59] a constaté que la vitesse de réaction de l'acide salicylique est du premier ordre dans le domaine des faibles concentrations alors qu'elle devient d'ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations. Heim [2] a remarqué que l'ordre de la réaction se situe entre zéro et un.

Les valeurs des constantes de vitesses et des vitesses initiales pour les deux puissances de la lampe (18 et 400 W) sont regroupées dans le tableau III.4

Tableau.III.4. Valeurs des constantes de vitesses et des vitesses initiales

$C_0 10^{+2}$ (mM)	Puissance de la lampe 18 W		Puissance de la lampe 400 W	
	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0 10^{+4}$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0 10^{+4}$ ( $\text{mM min}^{-1}$ )
3,62	$0,0036 \pm 0,0002$	$1,30 \pm 0,07$	$0,0200 \pm 0,0020$	$7,24 \pm 0,70$
5,80	$0,0034 \pm 0,0001$	$1,96 \pm 0,06$	$0,0190 \pm 0,0030$	$10,77 \pm 1,74$
7,24	$0,0033 \pm 0,0002$	$2,39 \pm 0,14$	$0,0180 \pm 0,0010$	$13,00 \pm 0,70$

Nous constatons que l'ordre de la cinétique est égal à 1 et que les valeurs des constantes de vitesse apparentes sont du même ordre de grandeur car on se situe dans les zones de faibles concentrations initiales

Le tracé de la variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale (figure III.15) montre que la vitesse initiale de l'acide salicylique croît linéairement avec la concentration initiale et cela dans le domaine de concentrations allant de  $3,62 \cdot 10^{-2}$  à  $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM.

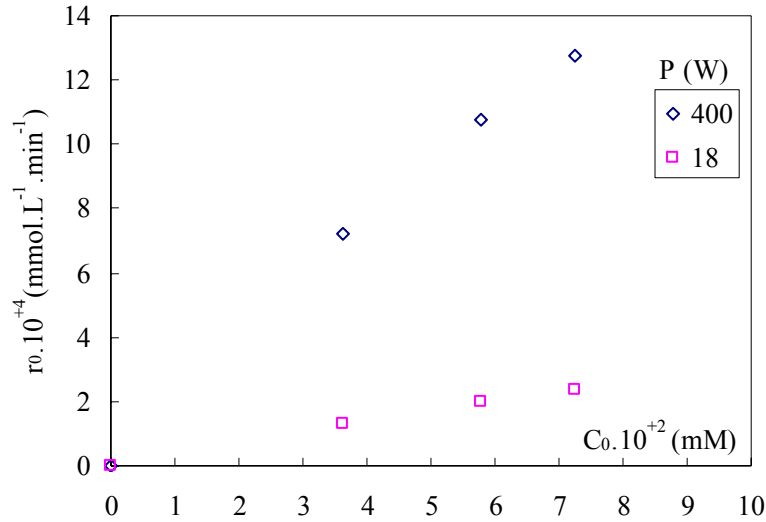


Figure.III.15. Variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale de l'acide salicylique ( $Q=120$  mL/min,  $d=19$ cm)

### III.2.4. Influence de la puissance de la lampe

Deux lampes émettant dans l'ultraviolet de puissances différentes ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la puissance lumineuse sur l'efficacité de la réaction photocatalytique.

Les résultats représentés dans la figure (III.16) montrent que la vitesse de dégradation, par une puissance de 400W, est plus importante que par celle de 18W.

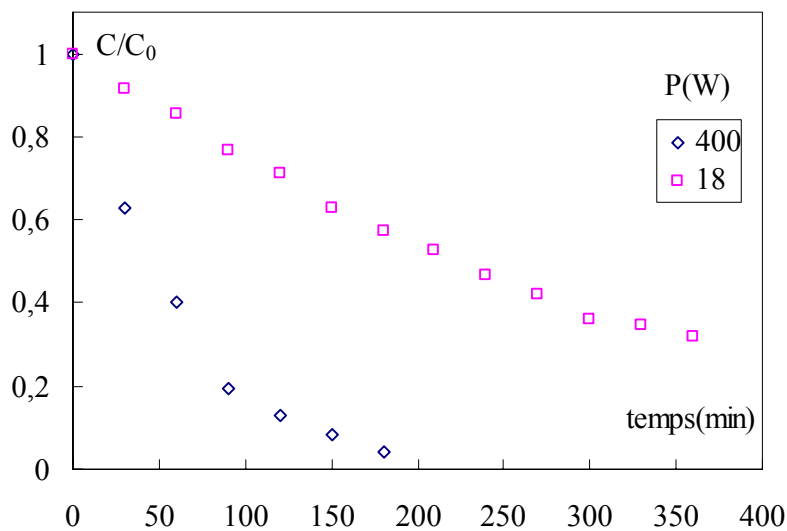


Figure.III.16. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction du temps pour les deux puissances 400 et 18 W ( $Q=120$  mL/min,  $C_0 = 7,24 \cdot 10^{-2}$  mM,  $d=19$ cm).

D'après le tableau (III.5), la comparaison des valeurs des constantes de vitesses des deux lampes montrent une accélération de la réaction photocatalytique de l'acide salicylique avec l'augmentation de la puissance de la source lumineuse

Tableau.III.5. Valeurs des constantes de vitesse pour différentes puissances de lampes à partir de l'équation III.2

Lampe (W)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
18	$0,0033 \pm 0,0002$
400	$0,0180 \pm 0,0010$

La comparaison des deux courbes représentant l'évolution du taux de dégradation de l'acide salicylique en fonction du temps d'irradiation pour les deux puissances de lampes (figure III.17), montre qu'au bout de 180 minutes, sous l'irradiation de 400W, un taux de dégradation de 96% a été obtenu. Par contre, pour l'irradiation de 18W, il n'est que de 43%. Simmons et *al* [98] ont étudié la dégradation du (1, 1, 1) trichloroéthène dans un réacteur hélicoïdal à l'aide de deux puissances de la lampes U.V. (100 et 400W) et une concentration initiale de 10mg/L, les résultats ont montré qu'une réduction de 93% en polluant a été obtenue au bout de 25 minutes d'irradiation à l'aide d'une lampe de puissance 400W. Par contre, pour un même temps d'irradiation avec une lampe de puissance 100W, le taux de réduction n'était que de 40%.

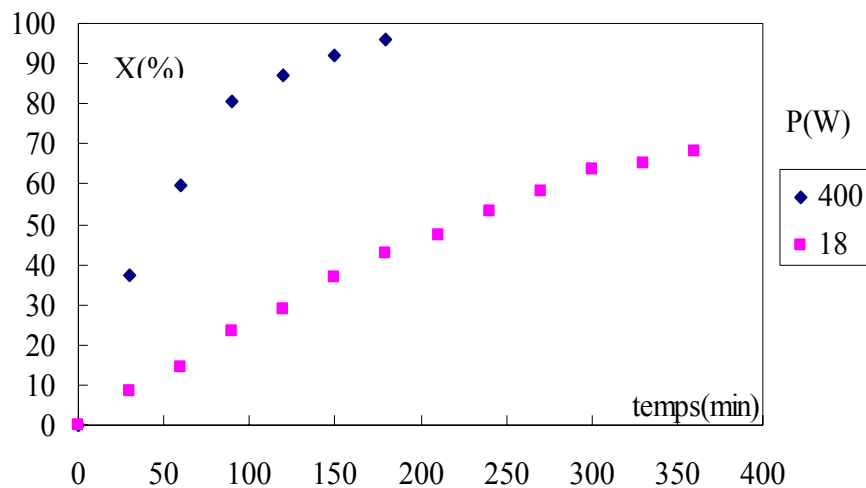


Figure.III.17. Evolution du taux de dégradation de l'acide salicylique en fonction du temps ( $Q=120$  mL/min,  $C_0=7.24.10^{-2}$  mM,  $d=19$ cm)

### III.2.5. Influence du pH de la solution

Nous avons étudié l'effet du pH de la solution sur la vitesse de dégradation de l'acide salicylique dans une gamme allant de 3 à 13. Le pH de la solution a été réglé par ajout d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou de soude ( $\text{NaOH}$ ) en gardant les mêmes conditions opératoires suivantes:

- débit de recirculation : 120 mL/min ;
- concentration initiale en acide salicylique :  $7,24.10^{-2}$  mM ;
- puissance de la lampe : 400 W ;
- position de la lampe : 19 cm ;
- température : 25°C.

D'après la figure III.18 représentant la concentration réduite en fonction du temps pour différents pH, nous constatons que la réaction de photodégradation de l'acide salicylique est dépendante de ce dernier. Nous remarquons qu'un pH acide (pH=3) est favorable à la réaction de la photodégradation de l'acide salicylique avec une élimination presque totale au bout de 180 min d'irradiation. Le même résultat a été obtenu avec un pH libre ( $\approx 6,5$ ) alors qu'un pH (pH=11 et 13) basique ralentit la vitesse de la réaction, le taux d'élimination est d'environ 50% au bout de 180min d'irradiation. Les résultats ont montré que l'efficacité de la réaction d'élimination de l'acide salicylique varie comme suit :

pH3 > pH libre > pH11 > pH13. La cinétique de dégradation est la plus rapide en milieu acide, et décroît lorsque le milieu devient de plus en plus basique.

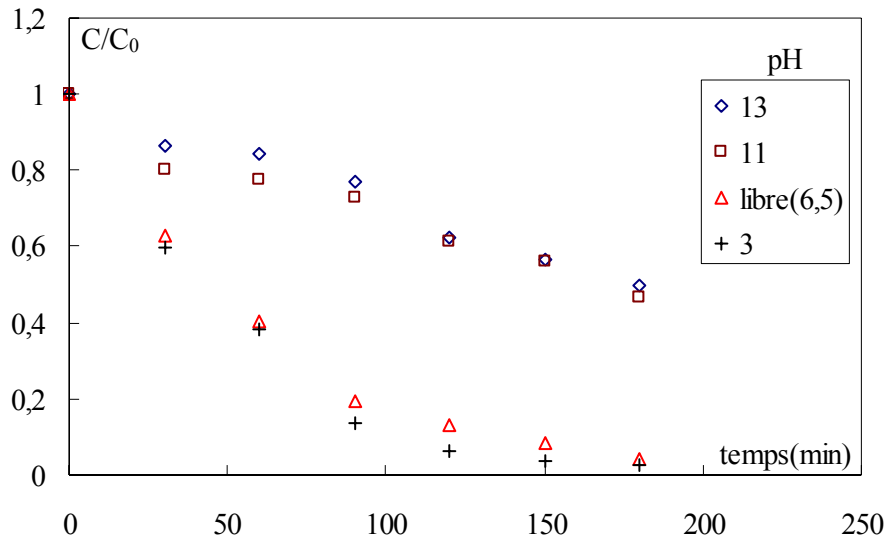


Figure.III.18. Evolution de la concentration réduite de l'acide salicylique au cours du temps pour différents pH ( $Q=120$  mL/min,  $C_0 = 7,24 \cdot 10^{-2}$  mM,  $d=19$ cm, puissance de la lampe 400W)

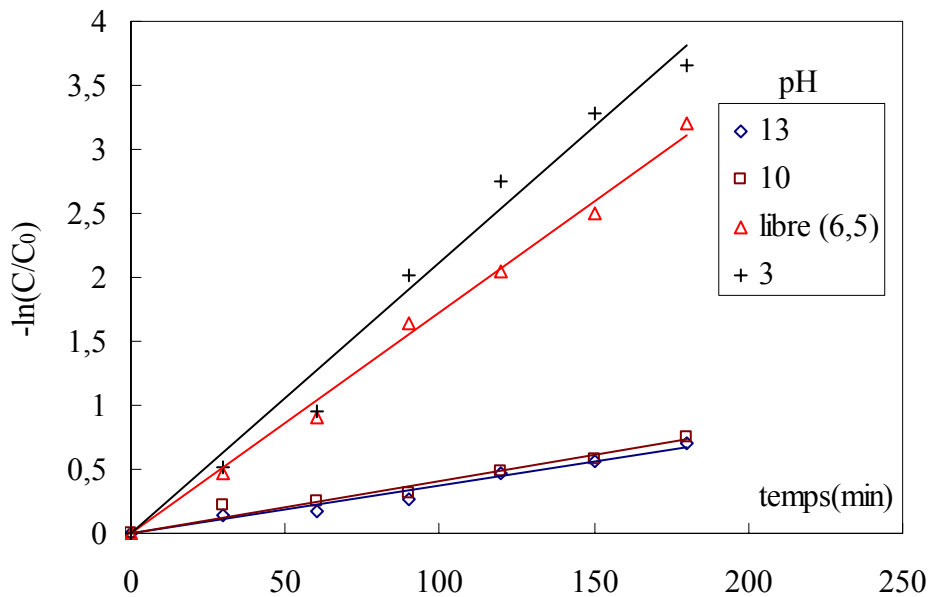


Figure.III.19. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide salicylique au cours du temps pour différents pH ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 400 W,  $d=19$ cm).

Le tableau III.6 regroupe les valeurs des constantes de vitesse en fonction du pH de la solution.

Tableau.III.6. Valeurs des constantes de vitesse pour différents pH

pH	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
3	$0,0210 \pm 0,0020$
Libre (6,5)	$0,0180 \pm 0,0010$
11	$0,0038 \pm 0,0001$
13	$0,0038 \pm 0,0005$ .

### III.3. Dégradation photocatalytique du phénol

L'étude de la photodégradation du phénol a été menée selon les conditions opératoires suivantes :

- ◆ débit de recirculation : 120,00 –214,40 mL/min ;
- ◆ puissance de la lampe : 400W ;
- ◆ position de la lampe : d=19cm ;
- ◆ température : T= 26°C ;
- ◆ concentration en polluant :  $3,18 \cdot 10^{-2}$  à  $21,25 \cdot 10^{-2}$  mM.

#### III.3.1. Effet du débit de recirculation

L'effet du débit de recirculation sur l'efficacité du procédé  $\text{TiO}_2$  / U.V. a été étudié, en maintenant la concentration initiale en phénol à 10mg/L soit 0,1062mM.

La figure (III.20) représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite du phénol pour différents débits utilisés montre que la dégradation de ce dernier est plus importante lorsque le débit de recirculation est faible. Ces résultats montrent que la vitesse de dégradation du phénol augmente avec le temps de passage dans le réacteur (annexe IV). Le même résultat a été obtenu par Gorges et *al* [99] lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol dans un microréacteur.

A faible débit ( $Q=120$  mL/min), un taux de 40% de phénol est dégradé dès les 30 premières minutes, et la photodégradation est achevée au bout de 150 minutes.

Pour les plus forts débits (214,40 et 178,13 mL/min), nous remarquons que la dégradation du phénol au cours des premières 30 minutes est très lente ; au delà de ce temps, nous observons une diminution plus importante de la concentration en polluant.

Sachant que le processus de photocatalyse se déroule en deux étapes, à savoir la production de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  suivie de l'attaque du polluant organique par ces radicaux [59], nous pouvons supposer que pour ces forts débits lors de la première étape, le temps de passage dans le réacteur étant très court, la production des entités radicalaires hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) responsables de la photodégradation des composés organiques est très faible donc insuffisante pour accélérer la dégradation.

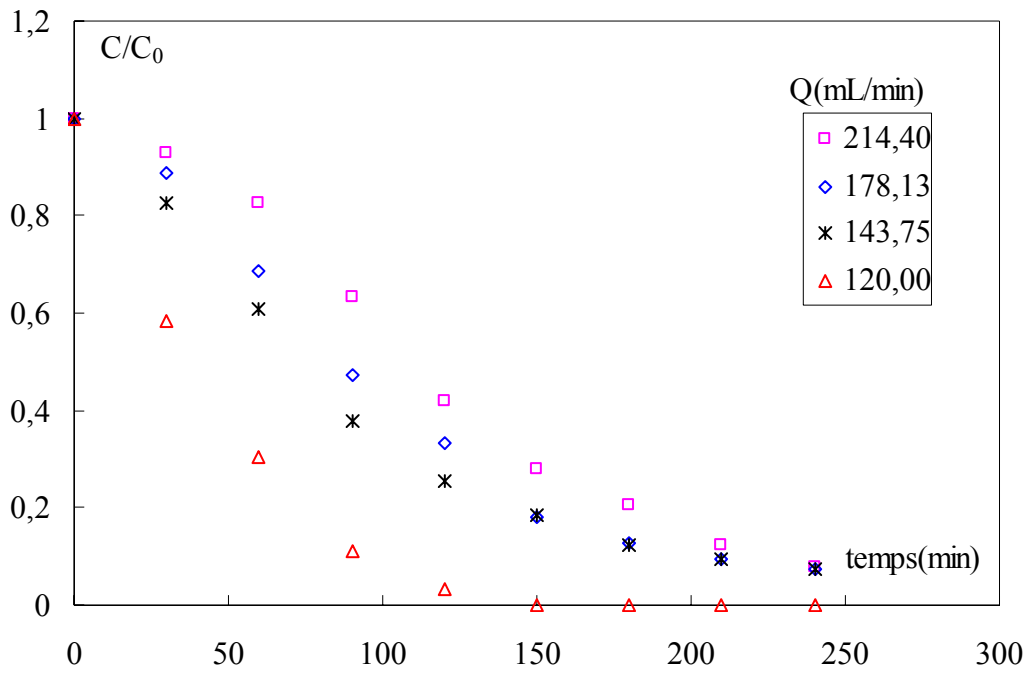


Figure.III.20. Evolution temporelle de la concentration réduite du phénol pour différents débits ( $C_0=10,62 \cdot 10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 400W,  $d=19$ cm).

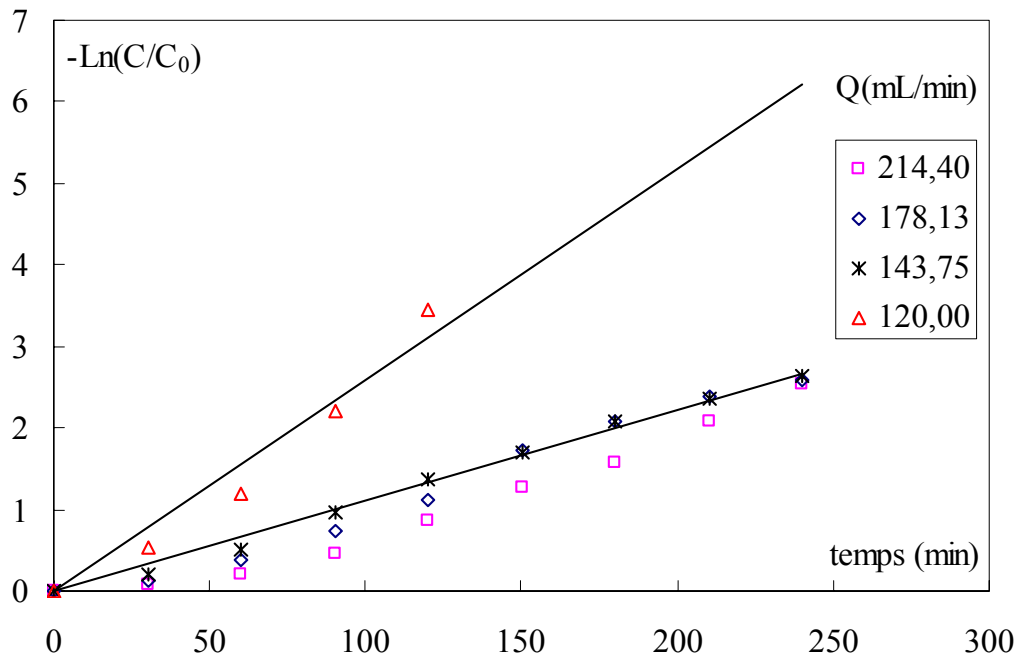


Figure.III.21. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation pour les différents débits ( $C_0=10,62 \cdot 10^{-2}$  mM, puissance de la lampe 400W,  $d=19$ cm).

D'après les résultats expérimentaux obtenus, nous distinguons deux cas en ce qui concerne la cinétique de dégradation du phénol.

- Aux faibles débits de recirculation

La courbe représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite a une allure exponentielle. Les résultats expérimentaux représentés sous la forme de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps reportés dans la figure (III.21) montrent que la cinétique de dégradation photocatalytique du phénol en présence de  $TiO_2$  suit une loi cinétique d'ordre 1. Dans ces conditions, elle peut être décrite par l'équation III.2 :

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t$$

Les constantes de vitesses déterminées par régression linéaire ainsi que les valeurs des vitesses initiales sont rassemblées dans le tableau III.7

Aux faibles débits de recirculation, la vitesse initiale de dégradation ainsi que la constante de vitesse apparente diminue avec l'augmentation du débit

Tableau.III.7. Valeurs des constantes de vitesse et des vitesses initiales pour différents débits

Q (mL/min)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ )
143,75	$0,0116 \pm 0,0008$	0,00123
120,00	$0,0258 \pm 0,0050$	0,00274

- Aux forts débits de recirculation

Nous remarquons que la variation temporelle de la concentration réduite n'a pas une allure exponentielle. Dans ce cas, la représentation graphique de  $-\ln(C/C_0)$  n'est pas linéaire (figure.III.21) donc la réaction ne suit pas une cinétique apparente d'ordre 1. La vitesse de décomposition du polluant peut être décrite sous la forme suivante:

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} = \frac{k'_{app} C}{1 + KC} \quad (\text{III.5})$$

La représentation de  $1/r$  en fonction de  $1/C$  (figure III.22) nous permet de déterminer  $k_r$  et  $K$ . Les résultats sont donnés dans le tableau III.8

Pour les forts débits, les constantes cinétiques apparentes sont de même ordre de grandeur pour les deux débits.

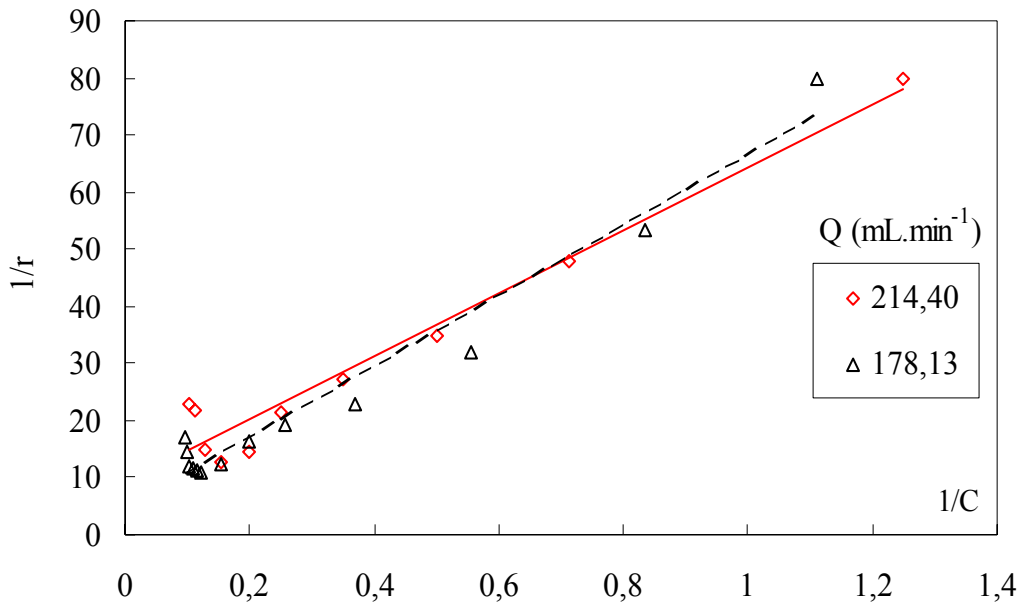
Figure.III.22. représentation de  $1/r$  en fonction de  $1/C$ 

Tableau.III.8. Valeurs des constantes de vitesse et des vitesses initiales pour différents débits

Q (mL.min <sup>-1</sup> )	$k_r$ (mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	K (L.mmol <sup>-1</sup> )	$k'_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r_0 \cdot 10^{+4}$ (mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
214,40	0,110	0,165	0,018	18,78	0,976
178,13	0,222	0,073	0,016	16,86	0,985

Les études effectuées sur la dégradation du phénol, sur différents supports et sous différentes formes par Okamoto et *al* [37], Dorion [6], Ksibi et *al* [100] et Chen et *al* [101], ont abouti à une cinétique d'ordre un. Lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du phénol sur un mélange de catalyseurs (Ni, Mn, oxydants), Stoyanova et *al* [102] ont constaté que la dégradation suivait une cinétique d'ordre un.

Al-Ekabi et Serpone [103] ont montré que la vitesse de dégradation du phénol augmente de façon non linéaire avec le débit jusqu'à atteindre une valeur limite pour des débits supérieurs à 55 mL/min. Ils expliquent cette tendance par le fait que les forts débits maintiennent dans le temps une forte concentration du phénol sur la surface de TiO<sub>2</sub> et ceci en remplaçant simultanément les molécules de phénol initiales et dégradées.

### III.3.2. Effet de la concentration initiale du phénol

Les expériences ont été menées en maintenant les paramètres suivants

- débit de recirculation 120 mL/min ;
- puissance de la lampe 400W ;
- position de la lampe 19cm.

Les cinétiques de dégradation du phénol aux différentes concentrations sont reportées sur la figure III.23.

Toutes les expériences présentent une diminution de la concentration réduite en phénol avec le temps d'irradiation. Nous constatons que l'activité du catalyseur s'observe même aux charges polluantes considérées comme fortes dans le domaine de la micropollution (0,1275-0,2125 mM). De plus, nous observons une nette dégradation à très faible concentration donc l'efficacité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol. Le même résultat a été observé par Swarnalatha et *al* [104] lors de l'étude de la dégradation du 2,6 dinitrophénol et par Qurzal et *al* [105] lors de la dégradation du 2-naphthol. Lathasree et *al* [106] ont trouvé lors de l'étude de la dégradation du phénol sur du ZnO que l'efficacité de la photodégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux fortes concentrations en phénol, la concentration en composés adsorbés sur la surface du catalyseur est élevée provoquant une saturation de ce dernier alors que l'intensité lumineuse et le temps d'irradiation sont constants, ainsi les ions superoxydes  $O_2^-$  et les radicaux  $OH^\bullet$  formés restent également constants et par conséquent le nombre de radicaux  $OH^\bullet$  attaquant le polluant diminue et provoque une diminution de l'efficacité de la réaction [25].

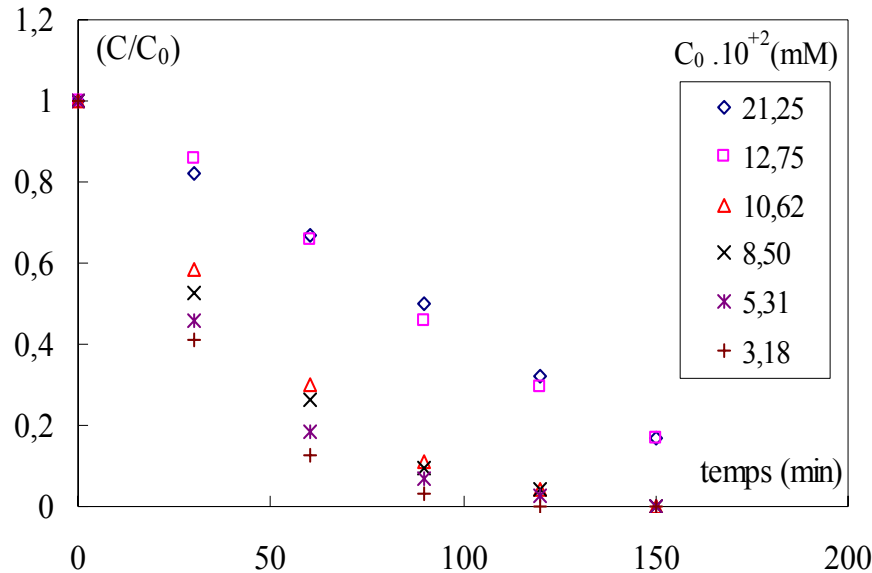


Figure.III.23. Evolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour différentes concentrations initiales ( $Q=120$  mL/min, puissance de la lampe 400W,  $d=19$ cm).

Dans le domaine des fortes concentrations en phénol (0,1275 et 0,2125 mM), les courbes obtenues semblent être des droites, qui se traduisent par une cinétique de dégradation d'ordre zéro par rapport au phénol, les constantes de vitesses sont déduites à partir des pentes de ces droites (figure III.23). La vitesse peut s'exprimer sous la forme

$$r = k''_{app} = k_{app} C \quad (III.6)$$

avec  $k''_{app} = k_{app} C_0 \quad (III.7)$

Dans le domaine des faibles concentrations, la concentration en phénol décroît de façon exponentielle et la cinétique de dégradation peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1.

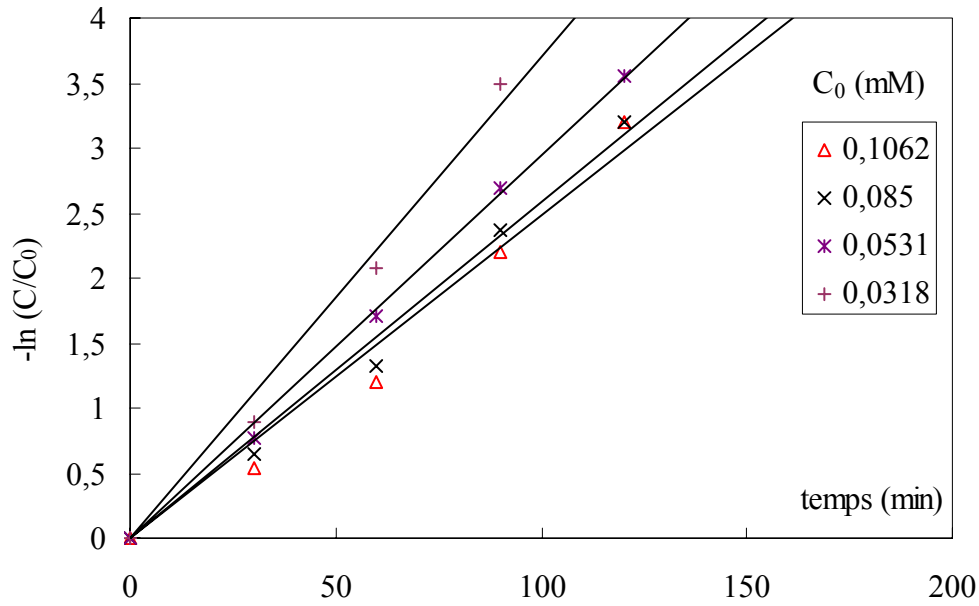


Figure III.24. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales ( $Q=120\text{mL/min}$ , puissance de la lampe  $400\text{W}$ ).

Les valeurs des constantes de vitesses apparentes sont déterminées par régression linéaire et sont données dans le tableau III.9.

Tableau.III.9. Valeurs des constantes de vitesse pour différentes concentrations initiales

$C_0 \cdot 10^{+2}$ (mM)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
3,18	$0,0390 \pm 0,0040$
5,31	$0,0300 \pm 0,0010$
8,5	$0,0270 \pm 0,0020$
10,62	$0,0258 \pm 0,0050$
12,75	$0,0058 \pm 0,0004$
21,25	$0,0056 \pm 0,0001$

Nous constatons que les constantes de vitesse apparentes diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant pour se stabiliser à une valeur de  $0,0056$ . Cette limite correspond à la saturation de la surface du catalyseur.

#### III.4. Application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

La vitesse de dégradation est donnée par l'équation I.51 :

$$r = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Au temps initial, l'équation devient :

$$r_0 = \frac{k_r KC_0}{1 + KC_0} \quad (\text{III.8})$$

La représentation de  $\frac{1}{r_0}$  en fonction de  $\frac{1}{C_0}$  nous permet d'accéder aux valeurs de la constante de vitesse  $k_r$  et à la constante d'adsorption  $K$

### III.4.1. Cas de l'acide salicylique

La vérification de la validité du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le cas de l'acide salicylique a été établie par la représentation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale (figure III.25).

La figure III.25 montre que le modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour les deux puissances de lampes utilisées, est applicable. Ceci a été également observé par Al-Sayyed et al [107] dans le cas de la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol sur  $\text{TiO}_2$  en suspension, par Aguado et al [108] pour la dégradation de l'acide formique sur  $\text{TiO}_2$  supporté et par Halmann et al [109] pour la dégradation du dichlorométhane sur le  $\text{TiO}_2$  en suspension.

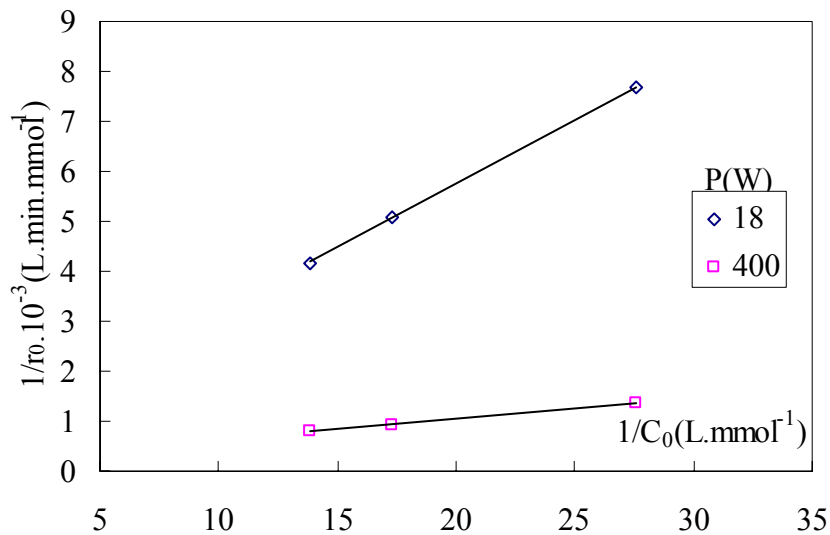


Figure.III.25. Linéarisation de l'expression du modèle de Langmuir-Hinshelwood ( $Q=120\text{mL/min}$ ,  $d=19\text{cm}$ )

Les valeurs des constantes de vitesse  $k_r$  et d'adsorption  $K$  sont données dans le tableau III.10

Tableau III.10. Valeurs des constantes  $k_r$  et  $K$  de l'acide salicylique à  $T=25^\circ\text{C}$

Puissance de la lampe (W)	$k_r \cdot 10^{-4}$ (mmol. L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$K$ (L.mmol <sup>-1</sup> )	$R^2$
18	14	2,78	0,999
400	53	4,30	0,999

Nous constatons que les constantes de vitesse et d'adsorption sont plus importantes pour une puissance de 400W. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Ould Mame [59] lors de l'étude du phénomène d'adsorption de l'acide salicylique sur le  $\text{TiO}_2$  immobilisé ( $K=4,4 \text{ L.mmol}^{-1}$ ) et confirment bien que l'adsorption a eu lieu vu que les valeurs obtenues soient du même ordre de grandeur.

### III.4.2. Cas du phénol

La vérification de la validité du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le cas du phénol a été établie par la représentation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale (figure III.26). La courbe montre que l'inverse de la vitesse initiale de la photodégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est donc applicable dans le cas du phénol.

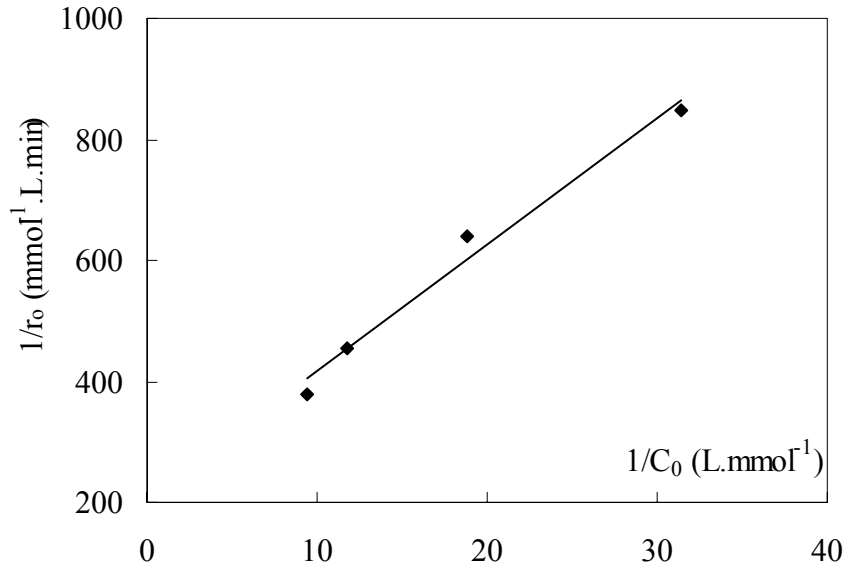


Figure.III.26. Linéarisation de l'expression du modèle de Langmuir-Hinshelwood (Q=120mL/min, P=400W, d =19cm)

Les valeurs des constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood à savoir : les constantes cinétiques d'adsorption et de vitesse sont les suivantes :

$$K = 9,84 \text{ L.mmol}^{-1}$$

$$k_f = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ mM.min}^{-1}$$

$$R^2 = 0,98.$$

### III.6.3. Calcul du taux de recouvrement

Sachant que :

$$\theta_x = \frac{KC}{1 + KC}$$

Nous pouvons estimer le taux de recouvrement de la surface du semi-conducteur à l'instant initial, pour l'acide salicylique et pour une concentration initiale de 0,0724 mM pour les deux puissances de lampes (18 et 400W), et pour le phénol à une concentration de 0,1062 mM. L'équation I.51 donnant le taux de recouvrement en fonction des concentrations des polluants conduit respectivement aux valeurs suivantes : 17 % et 24 % dans le cas de l'acide salicylique et de 51% dans le cas du phénol avec une puissance de 400W. Djebbar [110] a trouvé un taux de recouvrement de 20 % lors de l'étude de la dégradation du 2,4-dichlorophénol sur le TiO<sub>2</sub> d'une part et un taux de 40 % lors de l'étude de la dégradation du diuron.

### III.5. Etude du transfert de matière

Une réaction de catalyse hétérogène se déroule en plusieurs étapes successives parmi lesquelles le transfert externe. Nous allons vérifier l'existence du transfert externe. Lors de cette étude, nous considérons un dépôt catalytique en contact avec un fluide circulant avec un débit volumique ( $Q_v$ ) d'où une vitesse  $u$ .

S'il existe une résistance au transfert de matière dans la couche limite au contact du catalyseur, la concentration du polluant en solution  $C_e$  sera différente de la concentration à la surface du catalyseur  $C_s$ .

A l'état quasi-stationnaire, La densité de flux de matière  $N_D$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) à travers la couche limite s'écrit :

$$N_D = k_D(C_e - C_s) \quad (\text{III.9})$$

Où  $k_D$  est le coefficient de transfert de matière externe ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

La vitesse apparente de dégradation photocatalytique  $r$  ( $\text{mol.min}^{-1}$ ) vérifie :

$$r = k_D A(C_e - C_s) \quad (\text{III.10})$$

avec

$A$  : la surface extérieure du catalyseur ( $\text{m}^2$ ).

Les observations issues de l'analyse par profilométrie [6], ont montré que cette surface peut être prise, en première approximation égale à l'aire de la plaque de verre (support).

En présence de limitation par le transfert externe,  $C_s \cong 0$  et la vitesse sera alors :

$$r = k_D A C_e \quad (\text{III.11})$$

La vitesse de dégradation apparente mesurée est donc proportionnelle au coefficient de transfert externe  $k_D$ .

Ce coefficient de transfert peut être évalué par des corrélations comme celle proposée par Satterfield-Chilton-Colburn [111] où un facteur  $j_D$  est défini, ce dernier est calculé à partir des nombres de Schmidt  $Sc$ , de Reynolds  $Re$  et de Sherwood  $Sh$  :

$$j_D = \frac{Sh}{Re.Sc^{0,33}} \quad (\text{III.12})$$

avec

$$Sc, \text{ nombre de Schmidt} : Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (\text{III.13})$$

$$Sh, \text{ nombre de Sherwood} : Sh = \frac{k_D \cdot d_p}{D} \quad (\text{III.14})$$

$$\text{L'équation III.12 se réduit à : } j_D = \frac{k_D \cdot Sc^{2/3}}{u} \quad (\text{III.15})$$

avec

- $\rho$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;
- $\mu$  : viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $D$  : diffusivité moléculaire du polluant dans l'eau ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $u$  : vitesse du fluide (vitesse de recirculation) ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Dans le cas de l'écoulement d'un liquide, il existe deux domaines distincts pour le calcul du facteur  $j_D$  :

$$0,0006 < \text{Re} < 55 \quad j_D = \frac{1,09}{\varepsilon \text{Re}^{0,67}} \quad (\text{III.16})$$

$$55 < \text{Re} < 1500 \quad j_D = \frac{0,250}{\varepsilon \text{Re}^{0,31}} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{Re étant le nombre de Reynolds ; } \text{Re} = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (\text{III.18})$$

Où :

- $d_p$  : diamètre équivalent du grain de catalyseur (m).
- $\varepsilon$  : porosité externe du catalyseur.

Il est difficile, dans notre cas, de connaître le diamètre équivalent des grains de catalyseur. Nous pouvons néanmoins supposer que  $d_p$  est de l'ordre de grandeur des plus gros agrégats du dépôt, au maximum  $50.10^{-6}$  m [112].

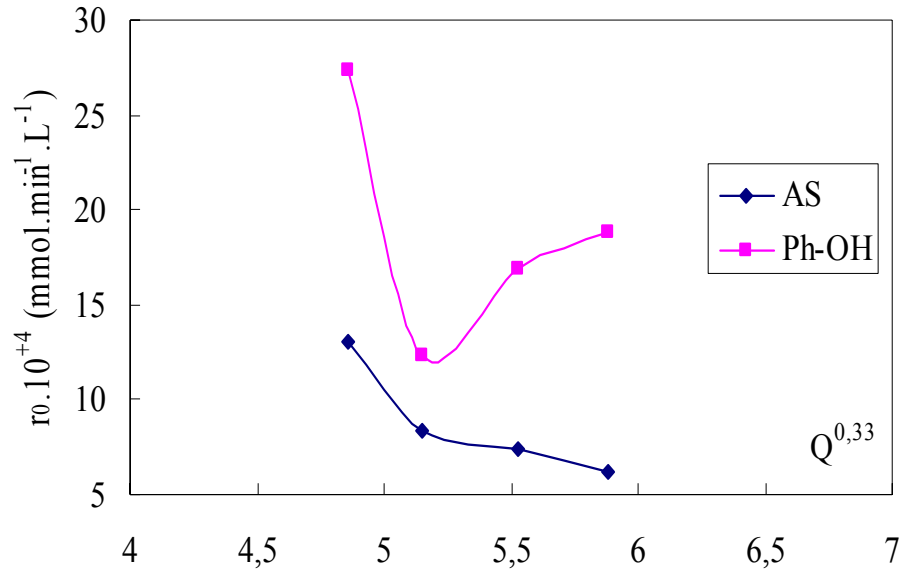
Pour un débit volumique  $Q=214,40$  mL/min ( $u=1,82.10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup>), le nombre de Reynolds est au maximum égal à 0,009. Dans ce cas, le facteur  $j_D$  peut être calculé à partir de l'équation III.16, cette équation montre que  $k_D$  est proportionnel à  $u^{0,33}$  donc à  $Q^{0,33}$  et donc la vitesse  $r$  est proportionnelle à  $Q^{0,33}$ .

Afin d'étudier les limitations par le transfert externe, nous avons fait varier le débit de recirculation de 120 à 214,4 mL/min, les variations de la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du phénol en fonction du débit de recirculation sont présentées dans le tableau III.11

Tableau.III.11. Valeurs des vitesses initiales de photodégradation de l'acide salicylique et du phénol pour différents débits pour une puissance de 400W

Q (mL/min)	214,40	178,13	143,75	120,00
$r_0 \cdot 10^{+4} (\text{mmol.min}^{-1}.\text{L}^{-1})$ Acide salicylique	6,15	7,45	8,40	13,00
$r_0 \cdot 10^{+4} (\text{mmol.min}^{-1}.\text{L}^{-1})$ Phénol	18,78	16,86	12,30	27,40

La figure III.27 représente l'évolution de la vitesse initiale en fonction de  $Q^{0,33}$  montre que la variation de la vitesse initiale en fonction de  $Q^{0,33}$  n'est pas linéaire et cela dans le cas des deux polluants ce qui indique que le transfert externe n'est pas limitant.

Figure.III.27. Evolution de la vitesse initiale en fonction de  $Q^{0,33}$ 

### III.6. Etude de la co-dégradation

Les rejets industriels, étant composés de différents constituants chimiques dissous, il est impossible d'étudier le comportement d'un constituant en particulier, vu les interactions existant entre eux. Une reconstitution d'une eau polluée au laboratoire, en limitant au maximum le nombre de polluants, permet d'étudier la cinétique de dégradation du polluant et ses interactions avec d'autres produits organiques.

A cet effet, nous nous sommes intéressées à l'étude de la co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol, avec différents rapports molaires.

Nous avons préparé des solutions contenant de l'acide salicylique et du phénol tout en maintenant la concentration en acide salicylique constante ( $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM) et en faisant varier la concentration en phénol. Le mélange des deux polluants est préparé selon les rapports molaires acide salicylique/phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0$ ) suivants : 1/4, 1/2, 1/1 et 2/1.

Les expériences ont été réalisées en fixant les conditions suivantes :

- débit de recirculation : 120 mL/min ;
- puissance de la lampe : 400W ;
- position de la lampe : 19 cm ;
- température : 26°C.

#### III.6.1. Etude des interactions entre l'acide salicylique et le phénol

Nous avons préparé un mélange de solutions contenant 10 mg/L d'acide salicylique et 10 mg/L de phénol soit respectivement 0,0724 et 0,1062 mM. La cinétique de photodégradation des deux polluants a été suivie.

La figure III.28 représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux polluants en fonction du temps d'irradiation, montre que les deux produits se dégradent aussi bien lorsqu'ils sont mélangés que lorsqu'ils sont seuls. Il est à remarquer qu'en présence de l'acide salicylique, le taux de dégradation du phénol est plus faible que lorsqu'il est traité tout seul. Nous remarquons de plus que la photodégradation de l'acide salicylique est très peu influencée par la présence du phénol et que le phénol se dégrade beaucoup plus lentement. Ce

phénomène peut s'expliquer par l'existence d'une compétition entre les deux types de molécules pouvant provenir d'un encombrement stérique et de l'existence d'une affinité plus importante entre l'acide salicylique et le dioxyde de titane.

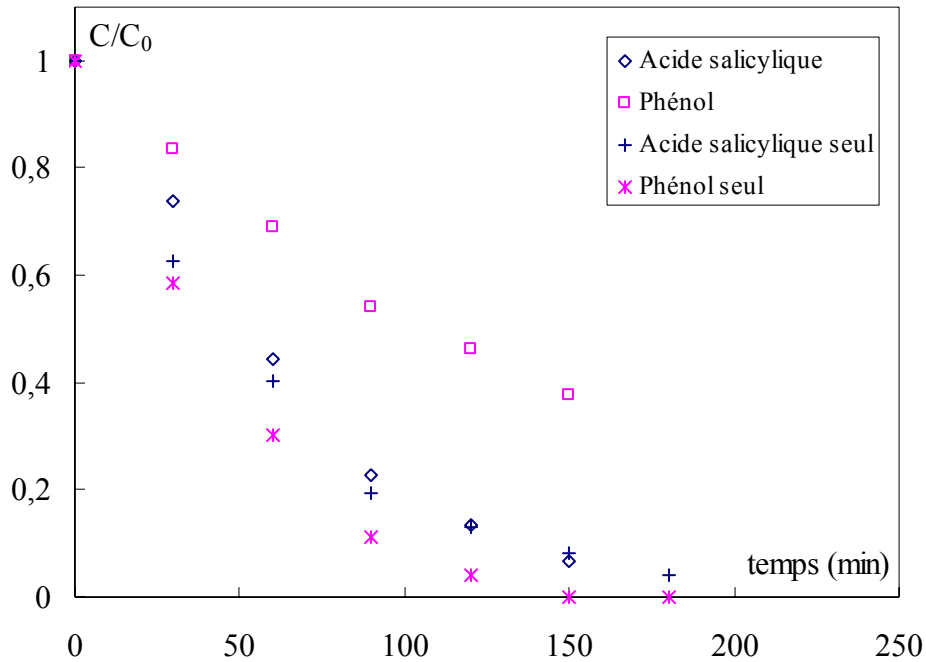


Figure.III.28. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $Q=120\text{ml/min}$ ).

L'étude cinétique de la co-dégradation de ces deux polluants a été menée, et afin de vérifier si l'ordre de la réaction n'a pas changé, nous avons représenté sur la figure III.29 la forme linéaire d'une cinétique d'ordre un.

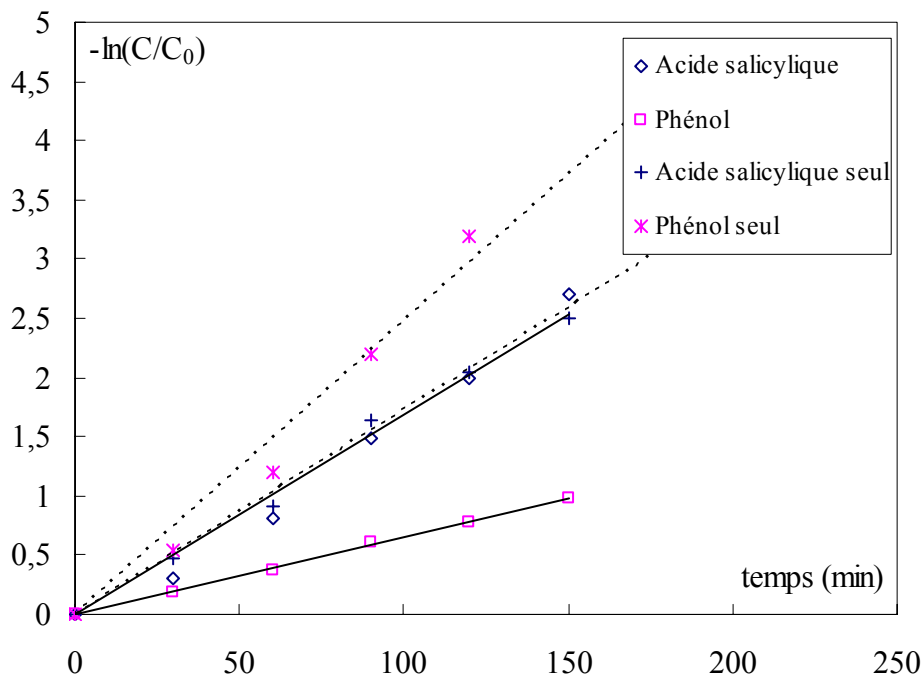


Figure.III.29. Vérification et comparaison des lois de vitesse de la co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol

Les courbes obtenues montrent bien que la photodégradation suit une cinétique d'ordre un lors de la co-dégradation. Les valeurs des constantes cinétiques déterminées par régression linéaire à partir des courbes représentées dans la figure III.29 sont rassemblées dans le tableau III.12. Nous constatons que la constante de vitesse apparente de l'acide salicylique obtenue lors de la co-dégradation est du même ordre de grandeur que celle calculée dans le cas où la substance est seule donc le phénol a peu d'effet sur l'acide salicylique.

Par contre, le phénol se dégrade plus lentement dans le mélange. La constante de vitesse apparente chute de 4 fois sa valeur lors de la co-dégradation.

Tableau.III.12. Valeurs des constantes de vitesses pour différents polluants

Polluant	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Acide salicylique	$0,0169 \pm 0,0001$
Acide salicylique seul	$0,0180 \pm 0,0010$
Phénol	$0,0065 \pm 0,0002$
Phénol seul	$0,0258 \pm 0,0050$

### III.6.2. Influence du taux en phénol sur la co-dégradation

Plusieurs cas ont été étudiés selon la quantité relative d'un des polluants par rapport à l'autre, trois cas ont été considérés :

- le phénol est en excès ;
- l'acide salicylique est en excès ;
- les deux polluants sont de concentration égale.

#### a). Le phénol est en excès par rapport à l'acide salicylique

Deux rapports de concentration ont été étudiés

- $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/4$ .
- $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/2$

Nous remarquons d'après les figures III.30 et III.31 que le phénol ne commence à se dégrader qu'au moment où l'acide salicylique est détruit à plus de 50%. Lorsque le rapport  $[AS]_0 / [Ph-OH]_0$  augmente, la concentration initiale du phénol diminue par rapport à la concentration initiale de l'acide salicylique, les interactions sont plus importantes car la première phase correspondante au palier est plus importante d'où la confirmation qu'il existe une meilleure affinité entre l'acide salicylique et le dioxyde de titane comparativement au phénol. Notons également que l'acide salicylique se dégrade plus lentement lorsqu'il est en présence du phénol.

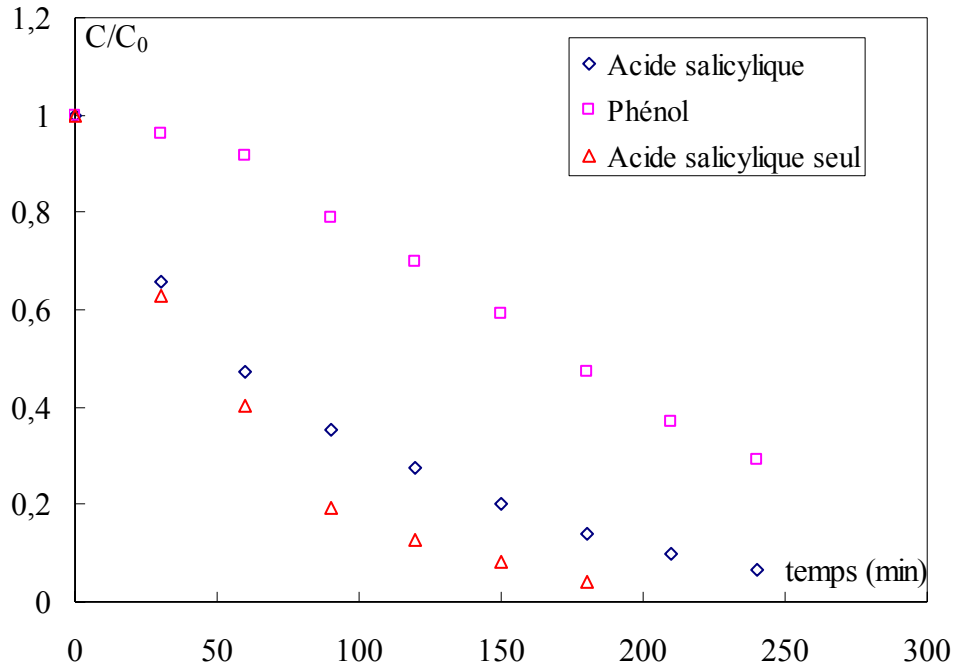


Figure.III.30. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/4$ ).

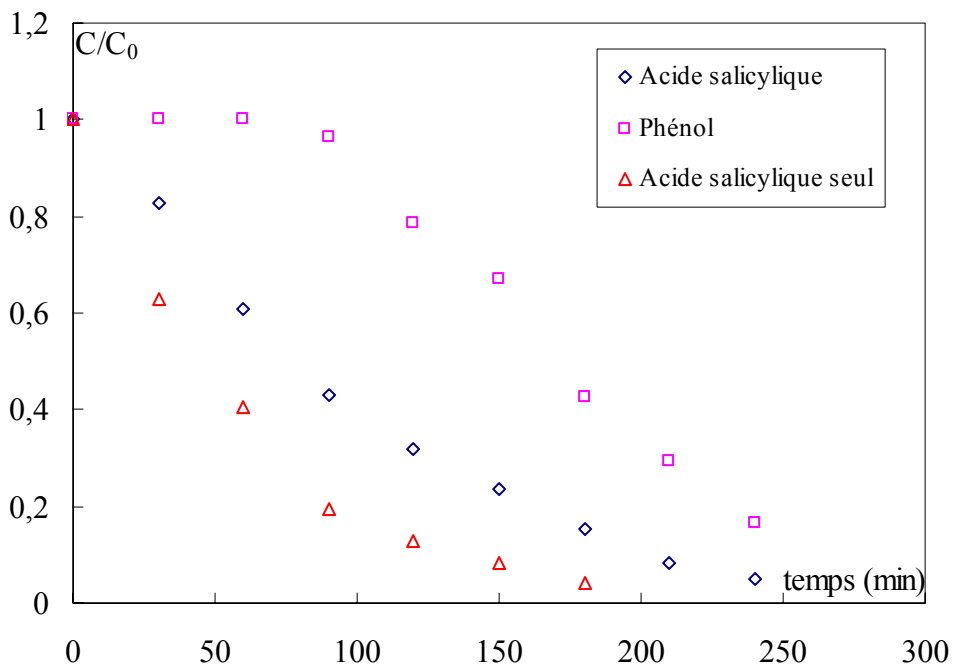


Figure.III.31. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1/2$ ).

**b). L'acide salicylique est en excès par rapport au phénol**

Les solutions sont préparées à des concentrations de  $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM pour l'acide salicylique et  $3,62 \cdot 10^{-2}$  mM pour le phénol.

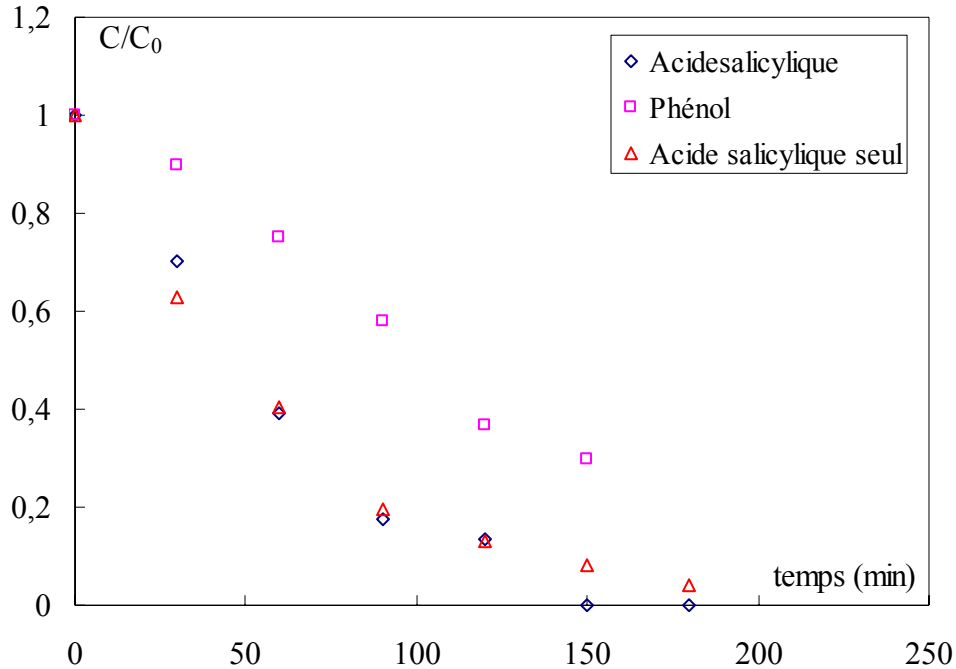


Figure.III.32. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol ( $[AS]_0/[Ph-OH]_0 = 2$ ).

L'observation des courbes de la figure III.32 montre que, pour ce rapport molaire, le phénol ne présente aucune interaction apparente sur la cinétique de dégradation de l'acide salicylique. Le phénol ne commence à être dégradé qu'à partir d'un taux de dégradation de 30% en acide salicylique.

**c). les deux polluants sont de concentration égale**

Dans ce cas, nous avons préparé une solution équimolaire contenant  $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM d'acide salicylique et  $7,24 \cdot 10^{-2}$  mM du phénol. D'après les courbes de la figure III.33, nous remarquons que le phénol commence à être dégradé lorsque l'acide salicylique est dégradé à plus de 60%.

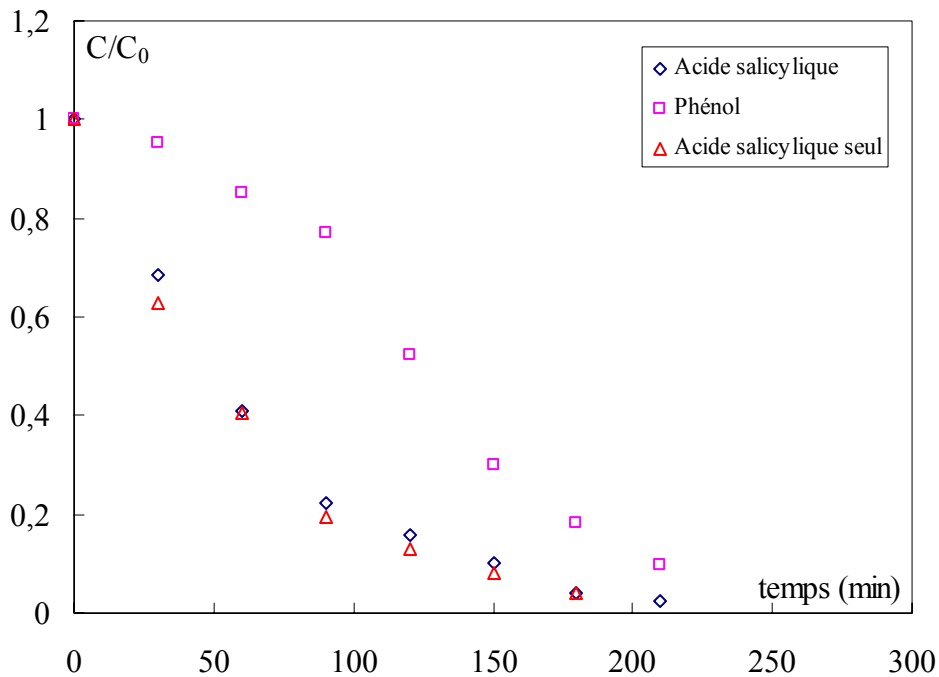


Figure.III.33. Cinétique de co-dégradation de l'acide salicylique et du phénol  
 ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1$ )

Il est intéressant de noter que, pour les rapports molaires 2 et 1, les courbes de dégradation de l'acide salicylique dans les deux cas, à savoir lorsqu'il est traité seul et en présence du phénol, sont confondues.

### III.6.3. modélisation de la cinétique de co-dégradation des deux polluants

En présence de l'acide salicylique, la dégradation du phénol est ralentie. L'idée d'une compétition sur les sites d'adsorption entre l'acide salicylique et le phénol s'impose.

Les résultats expérimentaux présentés précédemment peuvent être confrontés à un modèle cinétique de co-dégradation. Ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une adsorption compétitive. Dans ce cas, l'expression de la vitesse de dégradation s'écrit :

$$r_i = \frac{k_i K_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (III.19)$$

Dans notre cas,  $n=2$ . Notons 1 phénol et 2 l'acide salicylique  
 On obtient :

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (III.20)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_2 C_2}{1 + K_2 C_2 + K_1 C_1} \quad (III.21)$$

La cinétique de disparition de l'acide salicylique en présence du phénol est du premier ordre. Cela signifie que les termes d'adsorption sont négligeables devant 1 et que dans ce cas, la vitesse s'exprime ainsi :

$$r_2 = k_2 K_2 C_2 = k_{2app} C_2 \quad (III.22)$$

Pour le phénol seul et pour un débit de 120 mL.min<sup>-1</sup>, la cinétique de disparition est du premier ordre : les termes  $K_1 C_1$  et  $K_2 C_2$  sont négligeables devant 1 au dénominateur de l'expression de la vitesse de dégradation de phénol. Mais en présence d'acide salicylique, la cinétique n'est pas d'ordre 1 : le terme  $K_2 C_2$  n'est pas négligeable devant 1 dans le cas du phénol. Ceci implique l'existence de deux types de sites :

- un type de site où l'acide salicylique s'adsorbe seul et réagit ;
- un type de site où il s'établit une compétition entre le phénol et l'acide salicylique lors de l'adsorption.

De ce fait, nous admettons que la constante d'adsorption n'est pas la même dans les deux expressions d'où l'utilisation de la notation  $K_2''$  dans la formule III.23. Nous obtenons pour la vitesse :

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 C_1}{1 + K_2'' C_2} = \frac{k_{1app} C_1}{1 + K_2'' C_2} \quad (III.23)$$

avec  $r = -\frac{dC}{dt}$ , l'intégrale de l'équation III.23, en concentration réduite est :

$$\frac{C_1}{C_{01}} = \exp \left[ -k_{1app} \left( t + \frac{1}{k_{2app}} \ln(1 + K_2'' C_{02} \exp(-k_{2app} t)) - \frac{1}{k_{2app}} \ln(1 + K_2'' C_{02}) \right) \right] \quad (III.24)$$

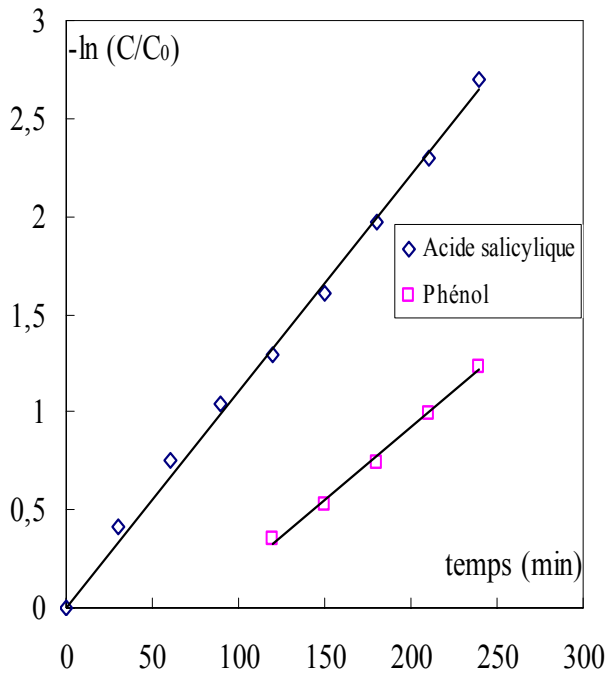
$$\frac{C_2}{C_{02}} = \exp(-k_{2app} t) \quad (III.25)$$

Posant  $K_2' = K_2'' C_{02}$

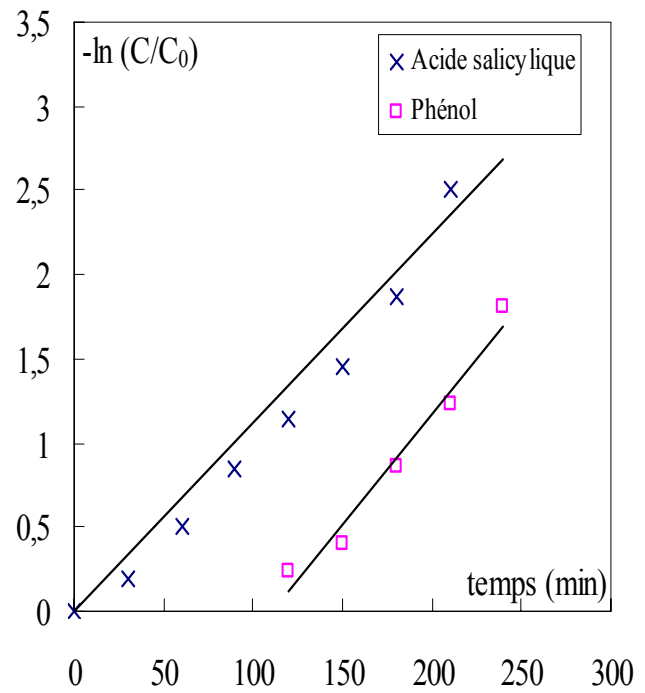
Le rapport des vitesses initiales permet de déterminer la constante  $K_2'$

$$\frac{r_{02}}{r_{01}} = \frac{k_{2app} C_{02}}{k_{1app} C_{01}} (1 + K_2') \quad (III.26)$$

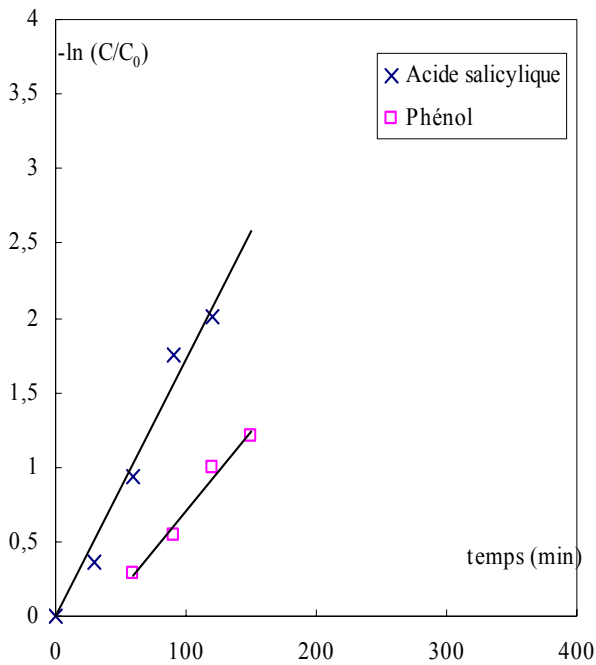
La figure III.34 représente le  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour les différents rapports molaires  $[AS]_0 / [Ph-OH]_0$ . Les valeurs des constantes cinétiques apparentes ont été déterminées pour tous les cas par régression linéaire. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.13.



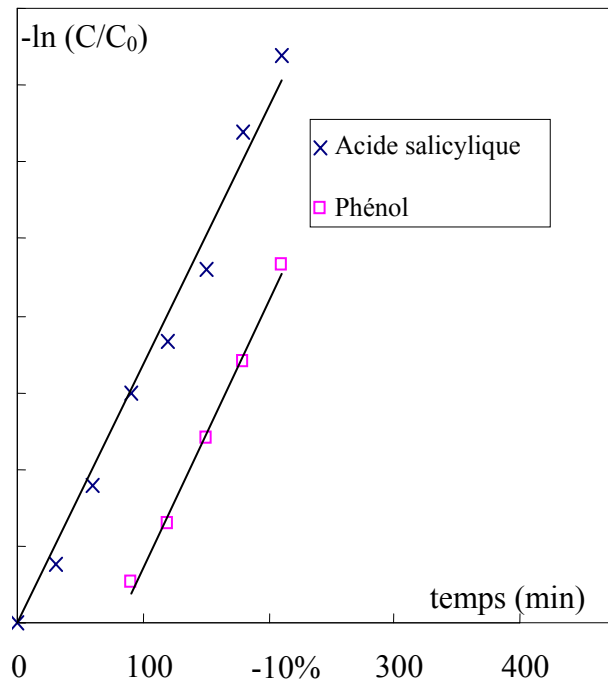
a)  $[AS]_0/[Ph-OH]_0 = 0,25$



b)  $[AS]_0/[Ph-OH]_0 = 0,50$



c)  $[AS]_0/[Ph-OH]_0 = 2,00$



d)  $[AS]_0/[Ph-OH]_0 = 1,00$

Figure.III.34. Evolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour différents rapport molaires

Tableau.III.13. Valeurs des constantes de vitesse pour différents rapports molaires

Rapport molaire [AS] <sub>0</sub> / [Ph-OH] <sub>0</sub>	Acide salicylique		Phénol		
	k <sub>2app</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sub>02</sub> .10 <sup>+4</sup>	k <sub>1app</sub> (min <sup>-1</sup> )	r <sub>01</sub> .10 <sup>+4</sup>	K' <sub>2</sub>
0,25	0,011 ± 0,000	7,96	0,0074 ± 0,0002	4,34	3,93
0,50	0,012 ± 0,000	8,68	0,0130 ± 0,002	0,00	-
1	0,017 ± 0,001	12,30	0,0170 ± 0,001	2,02	5,09
2	0,018 ± 0,002	13,03	0,0100 ± 0,001	1,63	1,22

D'après le tableau III.13, pour l'acide salicylique, nous remarquons que les constantes de vitesses augmentent avec le rapport molaire [AS]<sub>0</sub>/ [Ph-OH]<sub>0</sub>.

Afin de vérifier la validité de notre modèle, nous avons tracé sur les figures (III.35 à III.37) l'évolution de la concentration réduite du polluant au cours du temps.

Les valeurs calculées sont assez proches des valeurs expérimentales, un écart est cependant observé pour le phénol dans le cas où le rapport molaire est égal à 1/4.

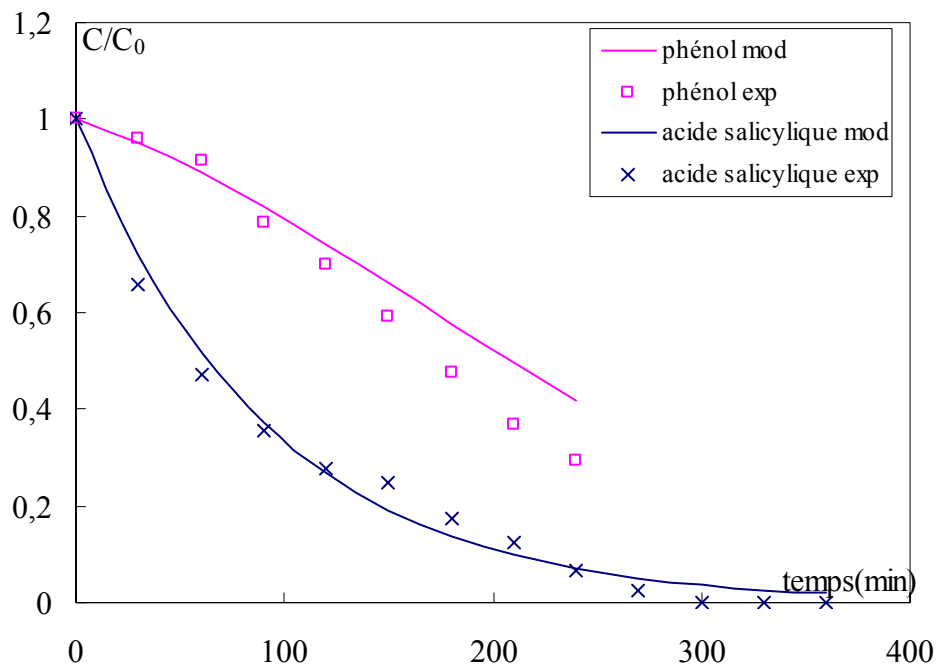


Figure.III.35. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ([AS]<sub>0</sub> / [Ph-OH]<sub>0</sub> = 1/4).

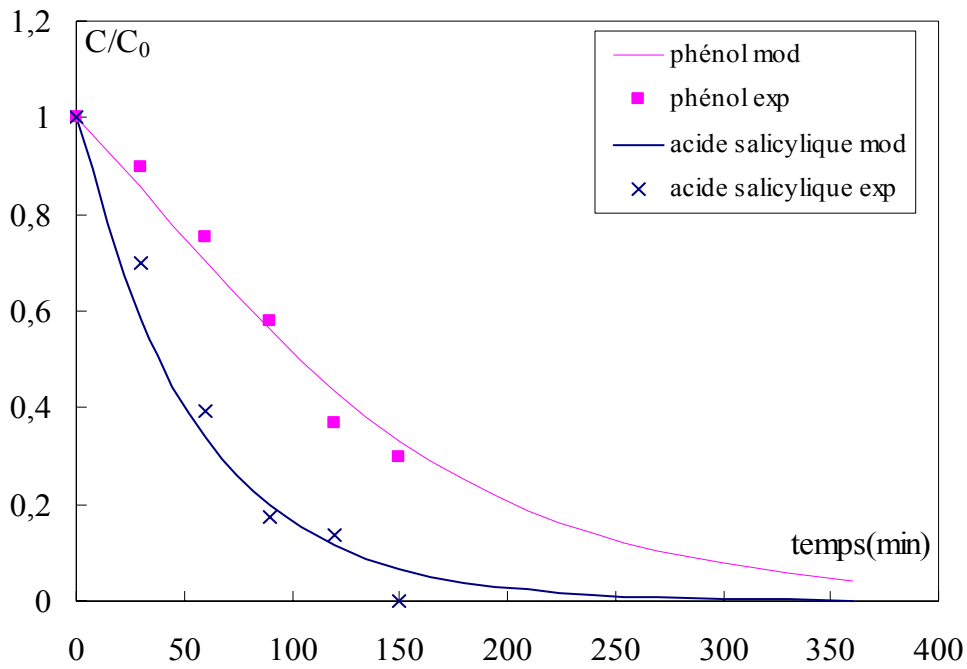


Figure.III.36. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 2$ ).

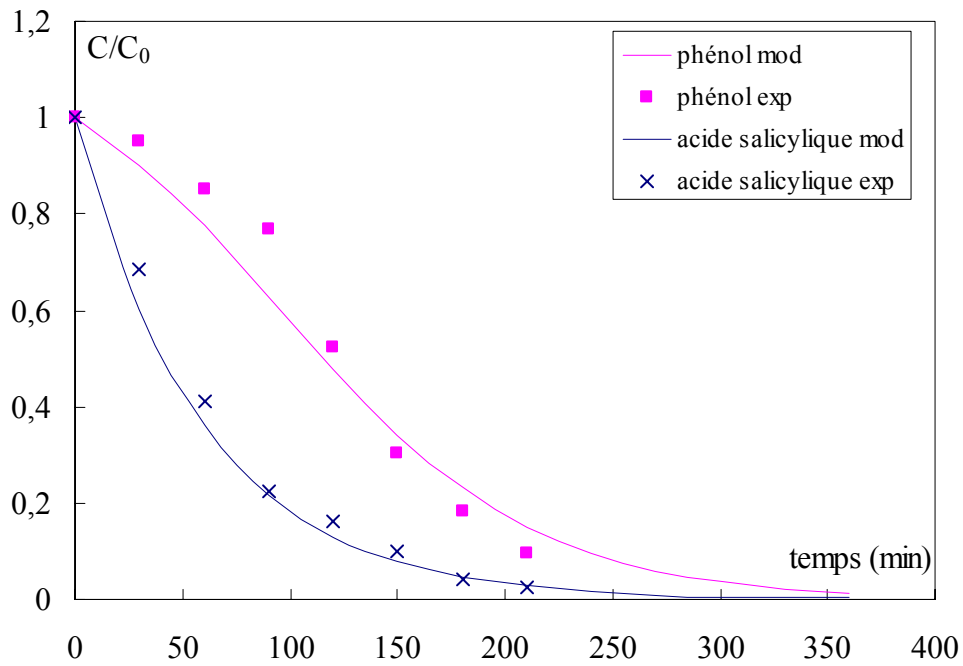


Figure.III.37. Comparaison entre les concentrations expérimentales et théoriques ( $[AS]_0 / [Ph-OH]_0 = 1$ ).

Afin d'estimer l'écart entre les point expérimentaux et le modèle nous avons porté sur les figures III.38 et III.39. Cet écart a été trouvé de l'ordre de 10%.

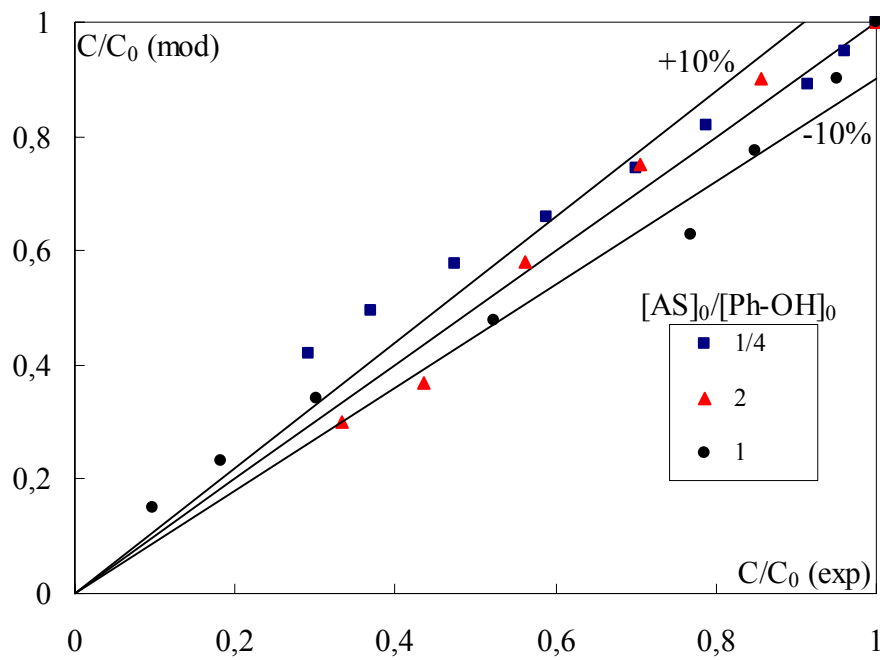


Figure.III.38. Validation du modèle cas du phénol

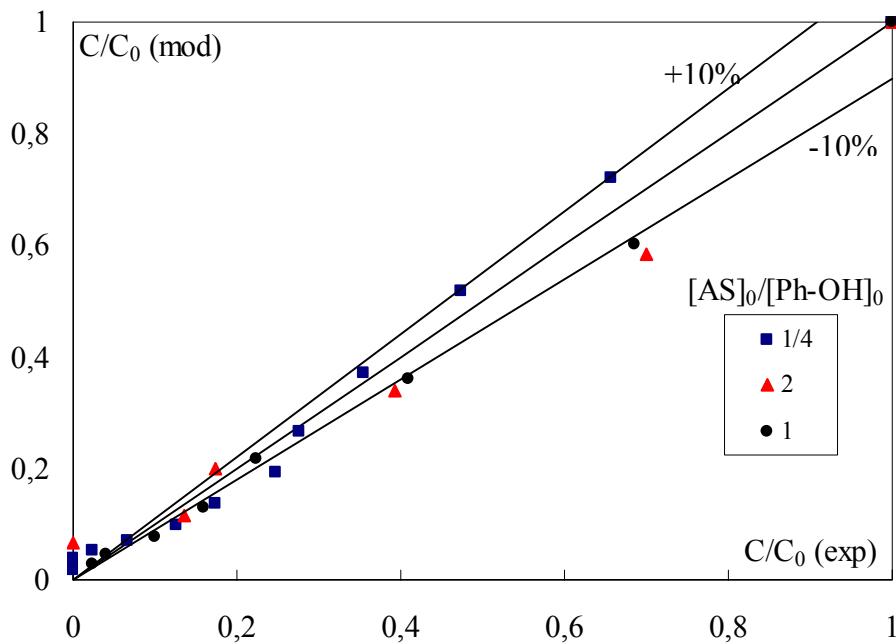


Figure.III.39. Validation du modèle cas de l'acide salicylique

*CONCLUSION  
GENERALE*

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste en l'étude de la dégradation photocatalytique de molécules organiques en solution aqueuse en présence du dioxyde de titane (semi conducteur utilisé comme catalyseur ayant la meilleure activité photocatalytique) en lit fixe sous irradiation artificielle.

Les études effectuées sur la photodégradation des composés organiques en maintenant le dioxyde de titane en suspension dans une solution aqueuse ont montré que la difficulté de séparation de la suspension est plus cruciale, ce qui limite les applications de cette méthode.

Afin d'éliminer l'étape de filtration des particules de  $TiO_2$  en vue d'une utilisation industrielle du procédé, nous avons consacré la première partie de ce mémoire à la conception et à la réalisation d'un réacteur photocatalytique fermé parallélépipédique à lit fixe, le support inerte utilisé est du verre ordinaire sur lequel sont déposées des suspensions de  $TiO_2$  selon un procédé bien déterminé suivi d'un traitement thermique de façon à couvrir toute la surface du support de couches homogènes.

Une analyse par microscope électronique de ces surfaces a montré que le dépôt catalytique présentait une bonne homogénéité.

L'immobilisation du dioxyde de titane sur un support fixe a pour avantage de supprimer l'étape de filtration, mais restreint la surface de contact polluant – catalyseur, il est donc nécessaire d'étudier et de vérifier les performances de ce réacteur en procédant à une étude expérimentale de la photodégradation de deux composés organiques à savoir : l'acide salicylique et le phénol.

Afin de comprendre les mécanismes fondamentaux de la dégradation photocatalytique et de valider le dispositif expérimental pour l'étude des composés aromatiques, nous avons été amené à étudier l'influence de certains paramètres tels que la distance entre la source d'irradiation et la plaque supportant le catalyseur, le débit de recirculation, la concentration initiale en polluant, la puissance de la source lumineuse et le pH de la solution.

L'étude de la photodégradation de l'acide salicylique a montré qu'il existe une distance optimale entre le support catalytique et la source lumineuse, pour les deux puissances d'irradiation utilisées, menant à un meilleur taux d'élimination. D'autre part, l'utilisation d'un débit et d'une concentration initiale faibles conduisent à une photodégradation plus rapide. Notons par ailleurs, qu'une puissance d'irradiation élevée et un pH acide accélèrent le processus de dégradation du composé.

De même, nous avons constaté que l'élimination du phénol par le procédé de photocatalyse est favorisée par un débit et une concentration initiale faibles.

Lors de l'étude de la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du phénol, nous avons constaté que la vitesse de dégradation de l'acide salicylique suit une cinétique d'ordre 1, par ailleurs, la vitesse de disparition du phénol suit une cinétique d'ordre un dans le domaine des faibles concentrations et une cinétique d'ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon satisfaisante la cinétique de dégradation des deux composés organiques étudiés. L'application du modèle a montré que l'oxydation des deux polluants organiques s'est produite essentiellement en phase adsorbée faisant intervenir, pour une large part, les radicaux  $OH^\bullet$  formés à la surface du semi-conducteur. Nous avons également estimé les constantes d'adsorption ( $K$ ) et de vitesse de disparition ( $k_r$ ) de l'acide salicylique et du phénol.

Une réaction de catalyse hétérogène se déroule en plusieurs étapes successives. L'étude effectuée a montré que le transfert externe n'est pas limitant dans le procédé photocatalytique utilisant le système  $TiO_2/U.V.$

Dans la dernière partie de notre étude, nous nous sommes intéressées à la dégradation du mélange des deux polluants, nous avons pu mettre en évidence une compétition ou plus précisément une sélectivité dans le processus de dégradation. Ainsi, pour les différents rapports molaires considérés, nous avons observé dès le début des essais la dégradation de l'acide salicylique. Alors que le processus de dégradation du phénol ne commence que lorsque 50% de l'acide salicylique ont été détruits, Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été adapté à la codégradation des deux composés organiques. Nous avons constaté que les courbes obtenues par le modèle coïncident avec les courbes expérimentales. La validation de ce modèle montre qu'il existe une interdépendance entre les deux polluants.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

## Références bibliographiques

- 1. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone**  
«Heterogeneous Photocatalysis in the Environment Application to Water Purification», dans «Photocatalysis, Fundamentals and Applications», N. Serpone, E. Pelizzetti éd., J.Wiley et Sons, New York, p.603-637, (1989).
- 2. M. Heim**  
« Etude d'un réacteur photocatalytique solaire pour le traitement des effluents aqueux », Maîtrise d'IUP réalisé a l'ENSIC, Département de Chimie Physique des Réactions France, (2000).
- 3. J.E. Moser**  
«Processus Photochimiques », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2000-2001).
- 4. H. Y. Chen**  
« Etude comparée de l'adsorption et de la dégradation photocatalytique de polluants des eaux », doctorat l'INPL, (1994).
- 5. O. Legrini, E. Oliveros et Braun**  
« Photochemical process for water treatment», Chem. Rev., 93, 671-698, (1993).
- 6. C. Dorion**  
« Etude de catalyseurs supportés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux », docteur l'INPL, (1996).
- 7. P. Pichat, R. Lesclaux, P. Boule, S. Bossmann, A.M. Braun, M.T. Maurette, M.T. Oliveros, M. Bolte,**  
«Photochimie et Environnement », Supplément à l'Actualité Chimique- La Photochimie 64-74, (1994).
- 8. F. Haber, R. Willstatter**  
Deutsch chem.. Ges., 64, 2844, (1931).
- 9. M. Anbar, P. Neta**  
«A compilation of Specific Bimolecular Rate Constants for the Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals with Inorganic and Organic Compounds in Aqueous Solution». International Journal of Applied Radiation and Isotopes 18, 493-523, (1967).
- 10. J.L. Weeks, M.S. Matheson**  
«The primary quantum yield in photolysis of hydrogen peroxide decomposition» J. Am. Chem.Soc, 78, 1273-1278, (1956).
- 11. G.E. Adams, J.W. Boag, B.D. Michael**  
«Transient species produced in irradiated water and aqueous solution containing oxygen». Proc. Royal Soc., 289, 4, 321-341, (1966).

- 12.** Y. Shuen, Y. Ku, K.C. Lee  
«The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>». *Wat. Res* 29(3), 907-914, (1995).
- 13.** S.Guittonneau, J. De laat, M.Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel,  
«Etude de la dégradation de quelques composés organiques volatils par photolyse du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu aqueux ». *Rev. Sci. Eau*. 1 (1-2), 35-54, (1988).
- 14.** A. Mills, S. Le Hunte,  
«An overview of semiconductor photocatalysis», *J. Photochem et Photobiol. A*.108, 1-35, (1997).
- 15.** M.L. Herrera Cohen,  
«Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photocatalyse hétérogène», maîtrise es sciences appliquées, école polytechnique de Montréal, (2004).
- 16.** J. Cunningham, B.K. Hodnett  
«Kinetic studies of secondary alcohol photo-oxidation on ZnO and TiO<sub>2</sub> at 348 K studied by Gas-chromatographic». *J. chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, 2777-2801, (1981).
- 17.** T. Nguyen  
«Complete heterogeneously photocatalysed transformation of 1,1-and 1,2-dibromoethane to CO<sub>2</sub> and HBr». *J. Phys. Chem*, 88,16, 3386-3388, (1984).
- 18.** P. Pichat  
«Effect of deposited Pt particules on the surface charge of TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis and labeled ion adsorption». *J. Phys. Chem*, 90, 12, 2733-2738, (1986).
- 19.** M. Bekbolet, A.S. Suphandag, C.S. Uyguner,  
«An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> powder on the decolourisation of humic acids», *J. Photochem et Photobiol. A*.148, 121-128, (2002).
- 20.** D.F. Ollis  
«Contaminant degradation in water», *Environ. Sci. Technol.*, 19, 480-484, (1985).
- 21.** M.Gratzel  
«Colloidal semiconductors», dans «Photocatalysis Fundamentals and Application», N. Serpone, E. Pelizzetti, J. Wiley et Sons, New-York. 123-157, (1989).
- 22.** Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai  
«Direct cis-trans Photoisomerization of Cyclooctene. A Convenient Method for Preparing trans-Cyclooctene», *Synthesis*, 111, (1977).
- 23.** H. Al-Ekabi,  
«Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO<sub>2</sub>-Mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three- component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media». *Langmuir* 5, 250-255, (1989).
- 24.** B. Torck, Catalyse acido-basique, *Technique de l'ingénieur*, J1200.

- 25.** L. Jacob  
«Traitement des eaux par photocatalyse et photolyse V-UV: dégradation oxydative de polluants organiques », doctorat es sciences, (1992).
- 26.** A. Millis, R.H. Davies et D. Worsley  
«Water Purification by Semiconductor Photocatalysis», *Chemical Society Reviews*, 22, 417-425, (1993).
- 27.** Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP) CNRS UPR 1311 (2004).
- 28.** H. Leroux, L. Glasser  
«Transferable potentials for Ti-O system», *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- 29.** E.P. Meagher, G.A. Larger  
«Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature», *Can Mineral*, 17, 77-85, (1979).
- 30.** M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann,  
«Environmental applications of semiconductor photocatalysis», *Chem Rev*, 95, 69-96, (1995).
- 31.** K.E. Karakitsou, X.E. Verykios,  
«Effects of alervalent cation doping of TiO<sub>2</sub> on its performance as a photocatalyst for water cleavage» *Journal of physical Chemistry*, 97, 1184-1189, (1993).
- 32.** K.M. Schindler, M. Kunst  
«Charge-carrier dynamics in TiO<sub>2</sub> powders», *Journal of physical Chemistry*, 94, 8222-8226, (1990).
- 33.** M.A. Fox, M.T. Duclay  
«Heterogeneous Photocatalysis», *Chem, Rev*, 93, 314-357, (1993).
- 34.** C. S. Turchi, D.F. Ollis  
«Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack », *J. Catal.* 122, 178-192, (1990).
- 35.** F. Howe Russell, M. Gratzel  
«Study of hydrated anatase under UV irradiation », *J. Phy. Chem*; 91, 3906-3909, (1987).
- 36.** P. Pichat, J. M. Herrmann, H. Courbon, J. Disdier, M. N. Mozzanega  
«Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO<sub>2</sub> and other semiconductor oxides; mechanistic considerations », *Can. J. Chem. Eng.* 60, 27-32, (1982).
- 37.** K.Okamoto, Y.Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya  
«Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder », *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2015-2028, (1985).

- 38.** A. Chemseddine, P.Boehm  
«A study of primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on TiO<sub>2</sub> photocatalyst », J. Moleculiar Catal. 60, 295-311, (1990).
- 39.** C.Y. Hsiao  
«Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride with illuminated TiO<sub>2</sub> photocatalyst », J. Catal. 82, 418-423, (1983).
- 40.** C. Richard, P. Boule  
«Oxidizing species involved in photocatalytic transformations on zincoxide», J. Phot Chem. Photobiol . A: Chem. 60, 235-243, (1991).
- 41.** J.Chen  
«Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wasrewarter », Biotchnion (1997).
- 42.** Kuo-Hua. Wang, Y.H. Hseih, L.J. Chen  
«The heterogeneous photocatalytic degradation , intermediates and meneralisation for aqueous solution of cresols and nitrophenols », journal of Hazoudoud Materials, 59, 251-260, (1998).
- 43.** A. Cassano, O. Alfano  
«Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactor », Catalysis Todays, 58, 167-197, (2000).
- 44.** L. Aboussouan  
«Etude technico-économique d'un procédé d'épuration photocatalytique d'eaux usées ou polluées. Application à l'élimination du phénol dans les eaux résiduaires » ; DEA, DCPR-ENSIC, Nancy, (1995).
- 45.** J.C. d'Oliveira, G. Al Sayyed, P. Pichat  
«photodegradation of 2 and 3 chlorophenol in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions »; Environ. Sci. Technol., 24; 990-996, (1990).
- 46.** J.P. Percherancier, R. Chapelon, B.Pouyet  
«Semi-conductor –sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide», Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 87; 261-266, (1995).
- 47.** R.W. Mathews  
«Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO<sub>2</sub> as a stationary phase», Solar Energie, 38, 405-413, (1987).
- 48.** A. Sclafani, A; Brucato and L; Rizzati  
«Mass Transfer Limitation in Packed Bed Photoreactor used for Phenol Removal», Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Publisher, 533-545, (1993).

- 49.** R.W. Mathews  
«Photooxydation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide », *J. Phys. Chem*, 91, 3328-3333, (1987).
- 50.** D. Bockelmann, R. Golish, D. Weichgrebe, D. Bahnemann  
«Solar detoxification of polluted water: comparing the efficiencies of a parabolic trough reactor and a novel thin-film fixed bed reactor »; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Publisher, 789-794, (1993).
- 51.** C. Turchi, M. Mihos, J. Pacheco  
«Design issues for solar driven photocatalytic systems »; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Publisher, 789-794, (1993).
- 52.** N. Muradov  
«Solar detoxification of nitroglycerine-contaminated water using immobilized titania », *Solar Energy*, 52; 283-288, (1994).
- 53.** W.A. Zeltener, C.G. Hill, M.A. Anderson  
«Supported titania for photodegradation », *American Chemical Society, Chemtech*, 21-28, (1993).
- 54.** P.L. Yue  
«Modeling, scale-up and design of multiphasic photoreactors », *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Publisher, 495-510, (1993).
- 55.** A. Piscopo  
«Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés», doctorat de chimie analytique de l'université de Metz, (2002).
- 56.** A.L. Linsebigler, G. Lu et J.Y. Yates  
«Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results », *Chem. Rev.*, 95, 735-758,(1995).
- 57.** Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 7, Matériaux composites à base de polymères, GFP Groupe Français d'Etude et d'Applications des Polymères.
- 58.** A. Millis, D. Worsley et R.H. Davies  
«Effect of pH on the stability of TiO<sub>2</sub> coatings on glass photocatalysis reactors for water purification », *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 23, 2677-2678, (1994).
- 59.** S.M. Ould-Mame  
«Contribution au génie de la dégradation photo catalytique de polluants organiques de l'eau sur TiO<sub>2</sub> en lit fixe », doctorat l'INPL,Nancy (1998).
- 60.** I.R. Bellobono, B. Barni et F. Gianturco  
«Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and waste waters by PHOTOPERM (PM) membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts »; *J. Memb. Sci.*, 102, 139-147, (1995).

**61. I. Goulin**

«Etude de catalyseur supporté sur membrane pour l'élimination photocatalytique de polluants organiques dans l'eau », DEA INPL Nancy, (1997).

**62. V. Augugliaro, V. Loddo, M. Schiavello**

«Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, Heterogeneous Photocatalysis », Wiley series in photoscience and photoengineering, vol 3 (6), 169-189, (1997).

**63. H. Yatmaz, C. Wallis, C. Howarth**

«The spinning disc reactor – studies on a novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor », *Chemosphere*, 42, 397-403, (2001).

**64. H. Maeda, K. Ikeda, K. Hashimoto, K. Ajito, M. Morita, A. Fujishima**

«Microscopic observation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis using scanning electrochemical microscopy», *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16), 3213-3217, (1999).

**65. J.F. Tanguay, S.L. Suib, R.W. Coughlin**

«Dichloromethane photodegradation using titanium dioxide», *J. Catal.* 117-335, (1989).

**66. H. Gupta, S. Tanaka**

«Photocatalytic mineralization of perchloroethylene using titanium dioxide», *Water Sci. Technol* 31-47, (1995).

**67. J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, .H. Bruning**

«Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide», *Water Res.*33 (5),1173, (1999).

**68. M. Sauer, D.F. Ollis**

«Photocatalytic oxidation of ethanol and acetaldehyde»*J. Catal.* 158-570, (1996).

**69. M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert**

«Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation», *Chemosphere* 38 (9), 2013, (1999).

**70. Y. Luo, D.F. Ollis**

«Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene», *J. Catal.* 163, 1, (1996).

**71. S. Hager, R. Bauer**

«Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide»,*Chemosphere* 38 (7), 1549, (1999).

**72. A.J. Feitz, B.H. Boyden, T.D. Waite**

«Evaluation of two solar pilot scale fixed bed photocatalytic reactors», *Water Res.*34 (16), 3927, (2000).

**73. A.A. Yawalkar, D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M Beenackers**

«Solar assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol», *J. Chem.Tech. Biotech.*76 (4), 363, 2001.

- 74.** E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, M. Gratzel  
«Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO of 2-chlorophenol, 2,7,-dichlorodibenzodioxin and 2 atrazine by inorganic oxidizing species». *N. J. Chem.* 15, 351, (1990).
- 75.** E. Pellizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinati Photocatalytic  
«Degradation of atrazine and other S-trizine herbicides», *Environ.Sci. Technol.*24, 1559 (1990).
- 76.** J.B. Heredia, F.J. Benitez, T. Gonzalez, J.L. Acero, B. Rodriguez  
«Photocatalytic decomposition of bentazone», *J. Chem. Tech. Biotech.*66, 206, (1996).
- 77.** K. Hustert, D. Kotzias, F. Korte  
«Photokatalytischer Abbau von organischen Verbindungen an Titandioxid», *Chemosphere.* 12, 55-58, (1983).
- 78.** M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews  
«Effects of common inorganic anion on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide», *J. Phys. Chem.* 94, (17), 6820-6825, (1990).
- 79.** E. Pelizzetti, M. Barbani, E. Pramauro, N. Serpone, E. Burgarello, M.A. Jamiesson, H. Hidaka, *la Chimie et L'industrie*, 67, 623-625, (1985).
- 80.** D. Chen, A.K. Ray  
«Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension» .*Water Res.* 32 (11), 3223, (1998).
- 81.** I. Mazzarino, P. Piccinini, L. Spinelli  
«Degradation of organic pollutants by photochemical reactors», *Catal. Today* 48, 315, (1999).
- 82.** R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, G. Longo, V. Tufano  
«Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO slurries: an experimental validation of literature kinetic 2 models», *J. Chem. Tech. Biotech.* 75, 131, (2000).
- 83.** J. Lea, A.A. Adesina  
«Oxidative degradation of 4-nitrophenol in UV illuminated titania suspension»,*J.Chem. Tech. Biotech.*76 (8), 803, (2001).
- 84.** M.F.J. Dijkstra, H. Buwalda, A.W.F. de Jong, A. Michorius, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers  
«Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification»  
*Chem. Eng.Sci.*56, 547, (2001).
- 85.** A. Rachel, M. Subrahmanyamb, P. Boule  
«Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids», *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 301-308, (2002).

- 86.** S. Gelover, P. Mondragónb, A. Jiménez  
«Titanium dioxide sol–gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165, 241–246, (2004).
- 87.** B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Esplugas  
«Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO<sub>2</sub>/UV: Kinetics, actinometries and models» *Catalysis Today* 101, 227–236, (2005).
- 88.** D. Vionea, C. Mineroa, V. Maurinoa, M.E. Carlottib, T. Picatonottoa, E. Pelizzettia  
«Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalyst», *Applied Catalysis B: Environmental* 58, 79–88, (2006).
- 89.** Donné par le fabricant, Degussa, Frankfurt/Main
- 90.** H. Tahiri, N. Serpone, R. Le Van Mao  
«Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterisation of new titania photocatalyst designed for environmental remediation», *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93, 199-203, (1996).
- 91.** S. Najid  
«Etude d'un réacteur solaire photocatalytique pour le traitement des eaux», INPL Nancy, (1999).
- 92.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS Version N°1-2 (2003).
- 93.** Journal officiel de la république Algérienne décret exécutif n°93-160 du 10 juillet (1993).
- 94.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, mai 2005
- 95.** D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Golish  
«Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions», *Solar Energy Materials*, 24, 564-583, (1991).
- 96.** K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler  
«New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilised on fused-silica glass fibers: photomineralisation of 4-chlorophenol», *Enviro.Sci. Technol.* 28, 670-674, (1994).
- 97.** AE. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller  
«Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: A surface complexation description» *Langmuir*, 14, 868-874, (1998).
- 98.** J. M. Symmons, H. W. Prengle, D. Belhateche, *Proc. Ann. Conf. Am. Water Works Association*, Part 2, 1403-1418, (1998).

- 99.** R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel  
«Photocatalysis in microreactors», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167, 95–99, (2004).
- 100.** M. Ksibi, A. Zemzemi, R. Boukchina  
«Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO<sub>2</sub>», *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159, 61-70, (2003).
- 101.** J. Chen, L. Eberlein, C.H. Langfoud  
«Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO<sub>2</sub> supported on a zeolite», *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 148, 183-189, (2002).
- 102.** M. Stoyanova, St. Christoskova, M. Georgieva  
«Mixed Ni-Mn-oxide systems as catalysts for complete oxidation Part II. Kinetic study of liquid-phase oxidation of phenol», *Applied Catalysis A: General*, 249, 295–302 (2003)
- 103.** H. Al-Ekabi, N. Serpone  
«Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis 1. photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solution over TiO<sub>2</sub> supported on a glass matrix», *J. Phys.Chem*, 92, 5726-2731, (1998).
- 104.** B. Swarnalatha, Y. Anjaneyulu  
«Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 161–165, (2004).
- 105.** S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou  
«Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO<sub>2</sub> surface in a dynamic reactor», *Journal of Colloid and Interface Science* 2, 286, 621–6 (2005).
- 106.** S. Lathasree, A. Nageswara Rao, B SivaSankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj  
«Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 101–105, (2004).
- 107.** L. Rideh  
«Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-Chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase», DEA INPL, Nancy, (1997).
- 108.** G. Al-Sayyed  
«Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water», *J. Photo Chem. Photobiol. A: Chem.* 58, 99-114, (1991).
- 109.** M.A. Aguado, M.A. Aderson  
«Degradation of formic acid over semiconducting membranes supported on glass – effect of structure and electronic doping»; *Solar Energy Materials Solar Cells* 28, 345-361, (1993).
- 110.** M. Halmann, A.J Hunt, D. Spath  
«Photodegradation of dichloromethane tetrachloroethylene and 1,2-dibromo-3-chloropropane in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> with natural, concentrated and simulated sunlight»; *Solar Energy Materials Solar Cells* 26, 1-16, (1992).

**111.** K. Djebbar

«Transformation directe et indirecte de deux herbicides, le diuron et le 2,4-D en solution aqueuse», doctorat es sciences en chimie, université Mentouri- constantine (2002).

**112.** T.H. Chilton, E.I. Colburn

«Mass transfer coefficients: Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction», *Industrial and Engineering*, 26, 1183-1187, (1934).

**113.** S.M. Ould-Mame, O. Zahraa, M. Bouchy

«Photocatalytic degradation of salicylic acid en fixed TiO<sub>2</sub>. Kinetic studies», *International journal of photoenergy*, 2, 59-66, (2000).

# *ANNEXES*

## ANNEXE I

## Différents réacteurs photocatalytiques

## A.I.1. Réacteurs avec catalyseur en suspension

## a) Réacteur annulaire

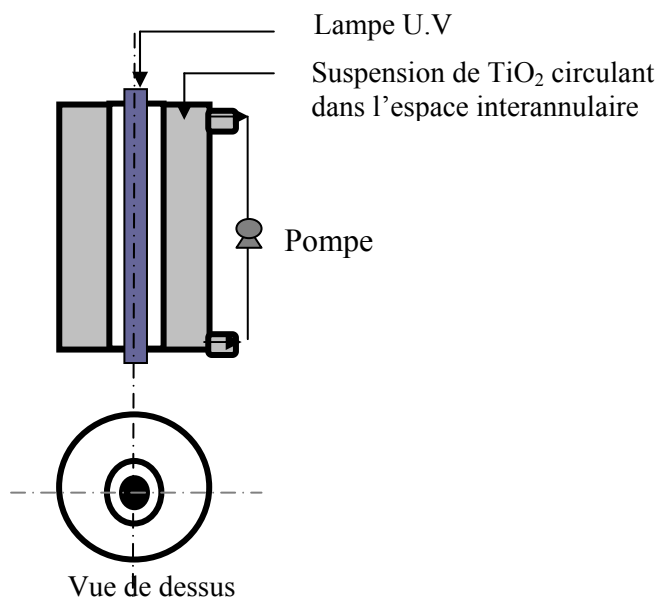


Figure .A.1 Réacteur annulaire

## b) Réacteur entouré de lampes

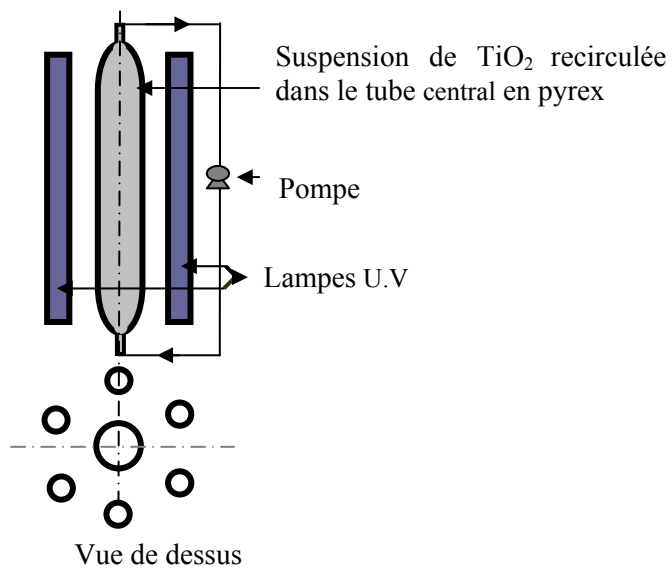


Figure. A.2. Réacteur à multi- lampes

## A.I.2. Réacteurs avec catalyseur déposé

### a) Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre

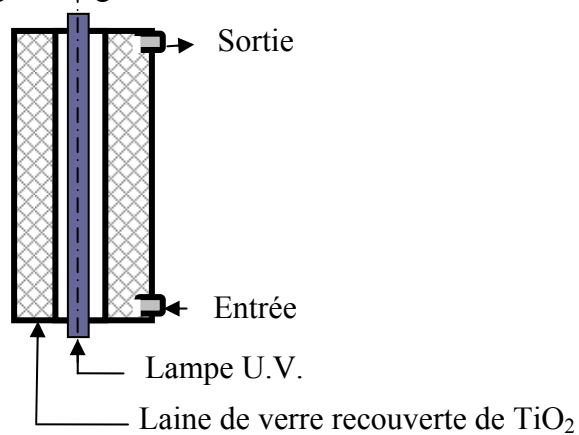


Figure. A.3. Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre

### b) Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre

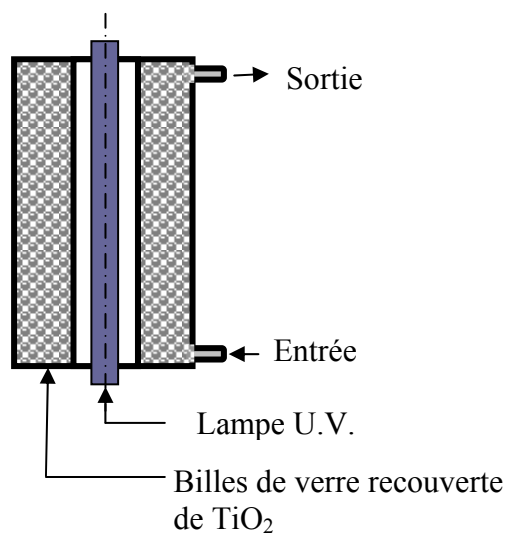


Figure. A.4. Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre

### c) Réacteur "spirale" ou hélicoïdal

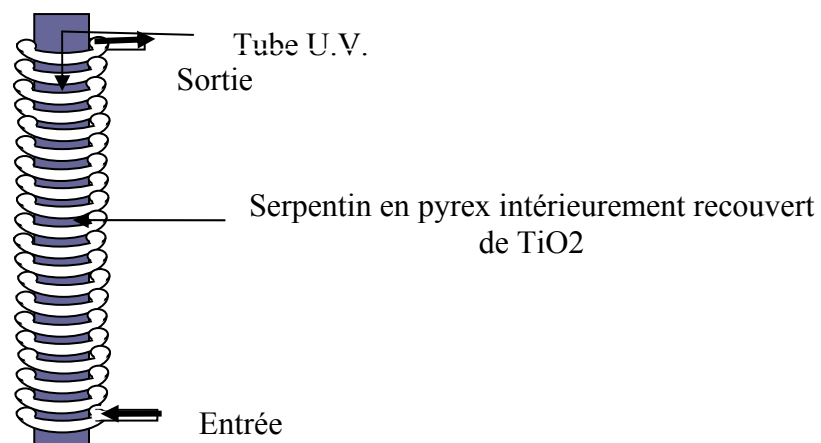


Figure. A.5. Réacteur spirale

## d). Réacteur à plateau

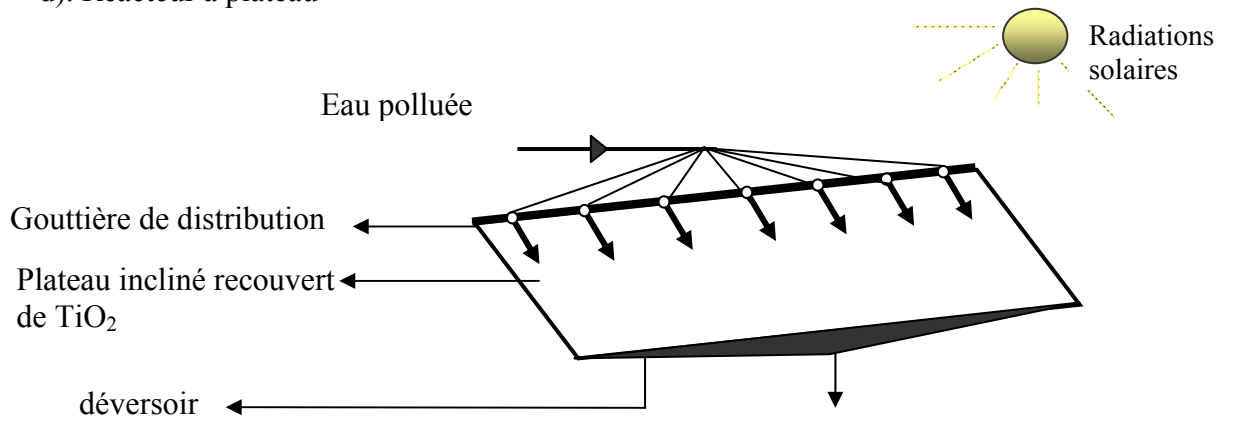


Figure. A.6. Réacteur à plateau

## e) Réacteur à fibre optique

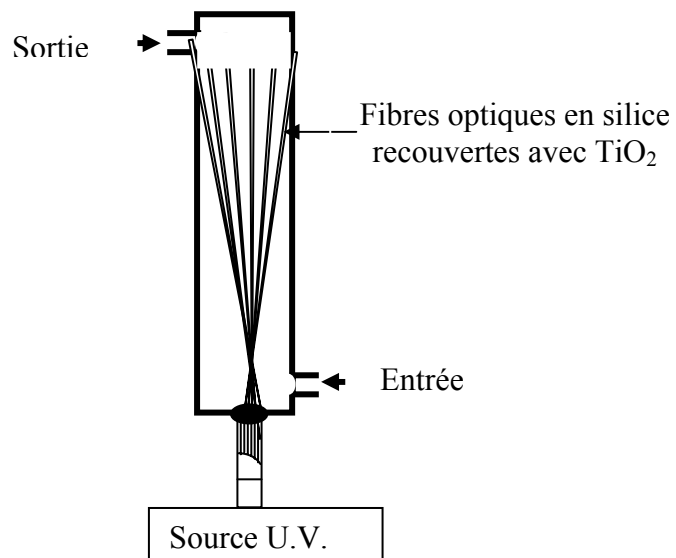


Figure. A.7. Réacteur à fibres optiques

## ANNEXE II

## Étalonnage de la pompe

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

$$Q = V / t$$

Q : Débit volumique (mL/min);

V : Volume prélevé (mL);

t : temps de prélèvement (min).

Nous présentons dans la figure 1 les variations du débit volumique en fonction des graduations figurant sur le bouton de réglage de la pompe.

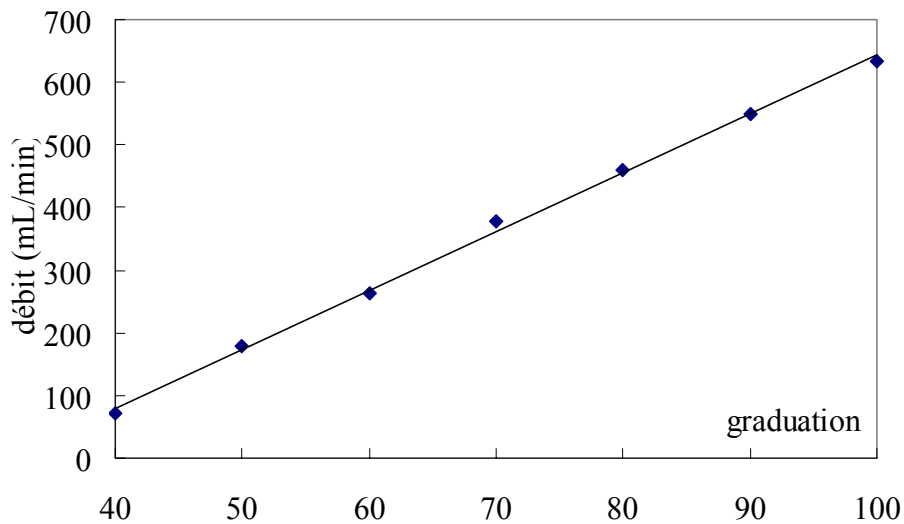


Figure .A.8. Courbe d'étalonnage de la pompe

L'expression de la droite moyenne est donnée par :

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

Avec : a = -294,9

b = 9,3817

$R^2 = 0,9978$

## ANNEXE III

## Etalonnage du spectrophotomètre U.V. visible

Une droite d'étalonnage est réalisée suivant le mode opératoire présenté dans la partie expérimentale avec des concentrations d'acide salicylique allant de 0,5 à 10 mg/L, obtenues par dilutions successives de la solution mère à 10 mg/L.

Les figures A.9 et A.10 représentent les courbes d'étalonnages tracées à partir des absorbances notées à  $\lambda_{\max} = 298$  nm pour l'acide salicylique et  $\lambda_{\max} = 270$  nm pour le phénol.

L'équation de ces droites est de la forme :

$$Abs = b \cdot C$$

Avec Abs : l'absorbance

C : concentration en polluant (mg/L)

b : pente de la droite

## A.III.1. Cas de l'acide salicylique

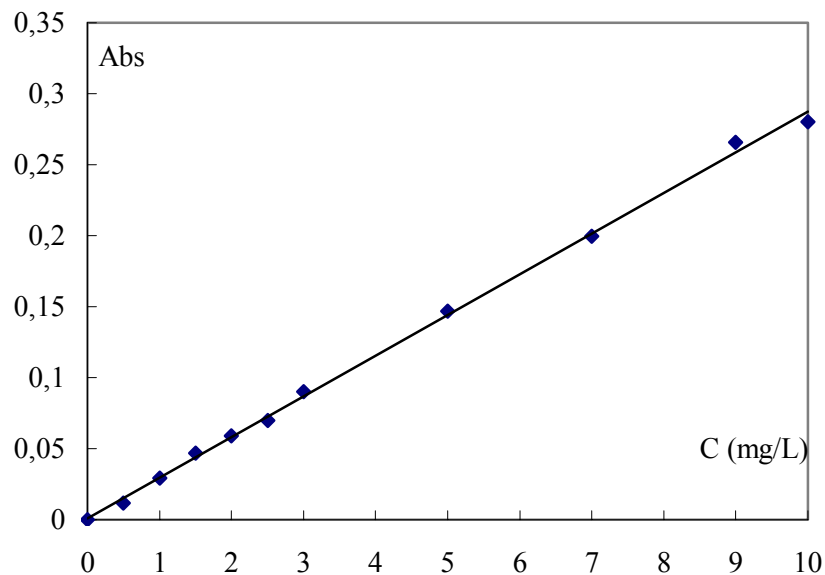


Figure.A.9. Droite d'étalonnage du spectrophotomètre (l'acide salicylique)

### A.III.2. Cas du phénol

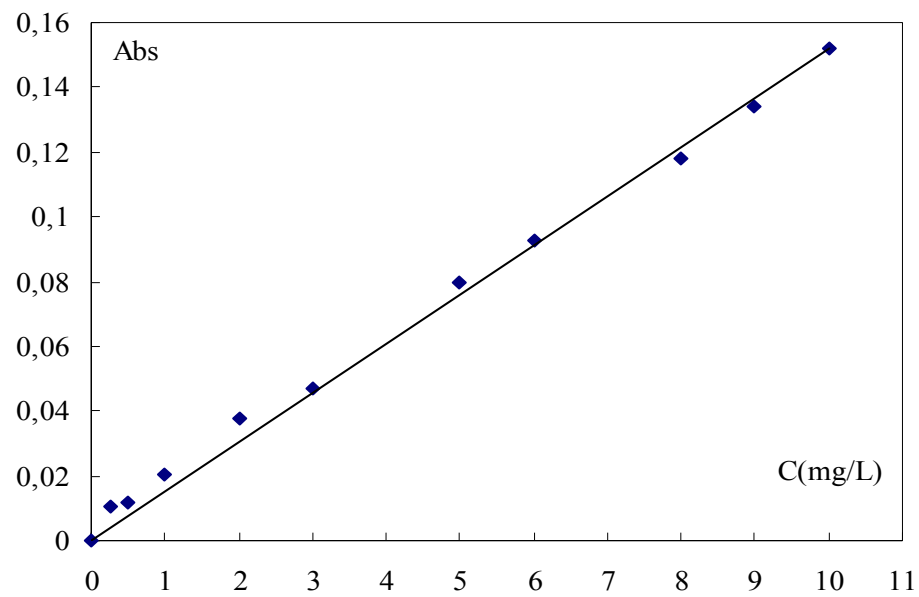


Figure.A.10. Droite d'étalonnage du spectromètre (phénol)

A partir des graphiques, nous obtenons les résultats suivants :

Tableau A.1. Équation de la droite

Polluant	b	équation	R <sup>2</sup>
Acide salicylique	0,0288	Abs=0,0288.C	0,9985
Phénol	0,0152	Abs=0,0152.C	0,0041

## ANNEXE IV

## Calcul de temps de séjour

Nous calculons les temps de séjours dans le réacteur et dans le ballon de prélèvement par l'équation suivante

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Notons :

$\tau_0$  : temps de séjour dans le réacteur ;

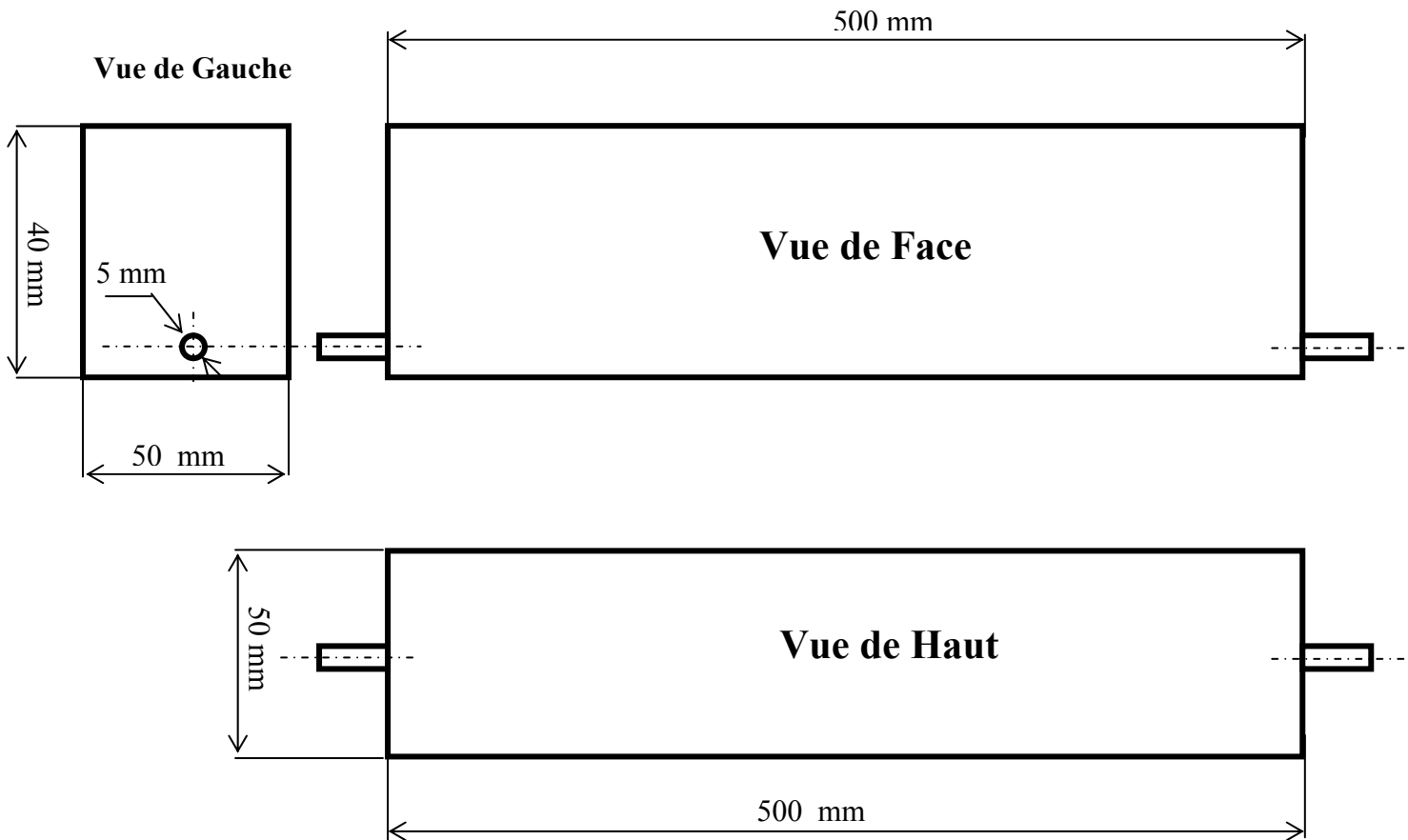
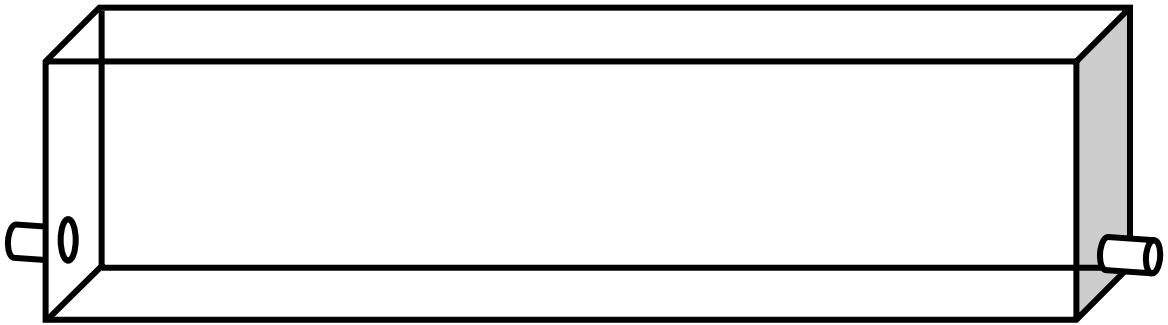
$\tau_1$  : temps de séjour dans le ballon de prélèvement ;

$V_0$  : volume de la charge dans le réacteur (200 mL) ;

$V_1$  : volume de la charge dans le ballon de prélèvement (100 mL).

Q (mL.min <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (min)	$\tau_1$ (min)
312,00	0,64	0,32
214,40	0,93	0,46
178,13	1,12	0,56
143,75	1,39	0,70
120,00	1,66	0,83

ANNEXE V



## ملخص

التنشيط الضوئي الطريقة تحتاج إلى ناقل مثل اوكسيد التيتان الذي يعتبر من أهم النواقل استعمالا نظرا لاستقراره و عدم خطورته و قلة ثمنه, بالإضافة إلى مصابيح ذات الأشعة فوق بنفسجية. الهدف من هذه الدراسة هو إعداد مفاعل ذو سرير ثابت يمكننا من دراسة تفكك حمض الساليسيليك و الفينول و كذا مزيجيهما. من أجل ذلك قمنا بدراسة عدة عوامل: تأثير تدفق المحلول, تأثير التركيز الابتدائي للملوث, وضعية و استطاعت المصباح و pH المحلول. من خلال النتائج المحصل عليها, نلاحظ أن استعمال الفوتوكاتاليز يمكننا من تطهير الماء من الملوث و عليه فمن الأحسن العمل بأضعف قيمة لتدفق المحلول, بأعلى استطاعة للمصباح و pH حامض. النتائج المحصل عليها من دراستنا للمزيج مكنتنا من استنتاج انه بوجود حمض الساليسيليك نسبة نزع الفينول تنخفض و بمجرد الوصول إلى نسبة حوالي 50 بالمئة من نزع حمض الساليسيليك يبدأ تركيز الفينول في الانخفاض, دليل على وجود تسابق بين حمض الساليسيليك و الفينول.

## Résumé

La photocatalyse est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane qui est le plus utilisé et des lampes à rayonnement ultraviolet. Les objectifs de ce travail sont la conception et la réalisation d'un réacteur photochimique à lit fixe à l'échelle laboratoire qui permettra l'étude de la dégradation de différents polluants organiques tels que l'acide salicylique et le phénol ainsi que la co-dégradation qui consiste à photodégrader le mélange de deux polluants. L'évaluation de certains paramètres liés aux paramètres de fonctionnement du réacteur tels que le débit de recirculation, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution, la puissance d'irradiation, la position de la source d'irradiation montre qu'il est avantageux de travailler à des faibles débits de recirculation, à haute puissance de lampe et à un pH acide. D'autre part, la dégradation suit une cinétique d'ordre un dans le cas de l'acide salicylique et dans le cas du phénol c'est une cinétique d'ordre un dans le domaine des faibles concentrations et un ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation de la photocatalyse a permis de minéraliser les composés organiques étudiés. De plus, cette étude a montré qu'il existait une sélectivité et une compétition entre les deux polluants lors de la co-dégradation. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood représente e façon satisfaisante la cinétique de co-dégradation.

## Abstract

The photocatalytic is a heterogeneous process using a semi-conductor, titanium dioxide, and a radiance lamp that emit to a wavelength lower to 400nm. The aim of this study was the design of a fixed bed photochemical reactor in a laboratory scale in order to assess the deterioration of different organic pollutants, salicylic acid and phenol, as well as the co-deterioration that consist to photodegrade the two pollutants mixture. The assessment of some operating parameters of the reactor such as the flow rate, the initial pollutant concentration, the pH, the irradiation power and source position, it is advantageous to work with weak recirculation debits, high lamp power and an acidic pH. A salicylic acid follows a kinetic of first order, but degradation kinetic of phenol follows a first order in the weak concentration domain and a zero order in the strong concentration domain. The gotten results showed that the studied organic compounds are completely degraded by photocatalyse. The results obtained during the co-degradation have brought to the fore the occurring of interactions between the two pollutants. The Langmuir-Hinshelwood model satisfies the kinetics of codegradation.