



N° d'ordre :
N° de série :

Université Kasdi Merbah Ouargla
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
ET SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Energétique et Procédés

Présenté par :

Yasmina MOKHBI

Thème

Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution

Soutenu publiquement le : 29 / 06 / 2011

Devant le jury composé de :

Mr. SEGNI Laadjel	Maître de Conférences	UKM, Ouargla	Président
Mr. Salah DOUNIT	Maître de Conférences	UKM, Ouargla	Examinateur
Mr. Ahmed Abdelahafid BEBBA	Maître de Conférences	UKM, Ouargla	Examinateur
Mr. Mourad KORICHI	Maître de Conférences	UKM, Ouargla	Rapporteur
Mr. Salah SAOULI	Professeur	UKM, Ouargla	Co-rapporteur

Année universitaire : 2010/2011

Résumé

Dans le but d'optimiser la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, une nouvelle technique de dégradation « la photocatalyse hétérogène » de la matière organique a été mise en évidence. Comme catalyseur nous avons choisi un semi-conducteur qui est le dioxyde de titane TiO_2 en présence d'une lampe UV comme source d'énergie. Quatre substances modèles présentes dans de nombreux effluents industriels: l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol et le nitro-4-phénol ont été choisis. Les résultats de nos expériences montrent que l'adsorption du polluant (10^{-4} mol/l) sur le TiO_2 supportée en absence de rayonnement UV, est négligeable. Comparativement à la photolyse directe UV (365nm), la déconcentration du polluant est nettement plus rapide en présence de TiO_2/UV pour les mêmes conditions expérimentales. L'étude des facteurs tels que, la concentration initiale du polluant, l'ajout d' O_2 , indique que leur influence est positive sur le processus photocatalytique de la dégradation du polluant. Enfin, nous avons spécifié la cinétique de la réaction catalytique globale selon la loi de Langmuir-Hinshlwood, pour déterminer l'ensemble des phénomènes d'adsorption-désorption et la réaction chimique surfacique, ainsi que les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle.

Mots –clés : dégradation, photocatalyse hétérogène, photocatalyseur TiO_2 , UV, Oxydation avancée.

Abstract

In order to optimize the purification of water and sewage water, a new technique of degradation «the heterogeneous photocatalysis» of the organic matter was underlined. As catalyst we chose a semiconductor which is dioxide TiO_2 the titanium in the presence of a lamp UV as source of energy. Four model substances present in many industrial effluents: the benzoic acid, the phenol, the 4-iso propyl phenol and the nitro-4-phenol were selected. The results of our experiments show that the adsorption of the pollutant (10^{-4} mol/l) on TiO_2 supported in absence of radiation UV is negligible. Compared to direct photolysis UV (365nm), the devolution of the pollutant is definitely faster in the presence of TiO_2/UV for the same experimental conditions. The study of the factors such as, the initial concentration of the pollutant, the O_2 addition, indicates that their influence is positive on the process photocatalytic of the degradation of the pollutant. Finally, we modeled the kinetics of the total catalytic reaction according to the law of Langmuir-Hinshlwood, to determine the whole of the phenomena of adsorption-desorption and the surface chemical reaction, as well as the assumptions on which this model rests.

Keys Words: degradation, heterogeneous photocatalysis, photocatalysor TiO_2 , UV, advanced Oxidation.

المخلص

من أجل تنقية الأمثل لمعالجة المياه والمياه المستعملة، نقوم باستعمال تقنية تفكك جديدة "تحفيز ضوئي غير متجانس" للمواد العضوية. كمحفز اخترنا نصف ناقل هـ و ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) في وجود ضوء الأشعة فوق البنفسجية كمصدر للطاقة. وقد تم اختيار كل من حمض البنزويك، الفينول، 4- ايزو بروبيل الفينول و نيترو- 4 الفينول: أربع مواد كنماذج لدراستنا موجودة في كثير من النفايات الصناعية السائلة. النتائج المتحصل عليها في دراستنا بينت انه في غياب الأشعة فوق البنفسجية لا يوجد امتزاز للملوث (10^{-4} مول /لتر) على سطح المحفز (TiO_2). بالمقارنة ما بين التحلل الضوئي (UV) المباشر للأشعة فوق البنفسجية (365 nm) والتحليل الضوئي المحفز (TiO_2/UV) نجد أن نسبة التفكك للملوث تكون أسرع في حالة (TiO_2/UV) وذلك في نفس الشروط التجريبية. دراسة تأثير بعض العوامل مثل التركيز الابتدائي للملوث، إضافة الأكسجين (O_2)، عملية الرج، كمية المحفز يكون لها تأثير إيجابي على عملية التحفيز الضوئي لتفكك الملوثات. وفي الأخير نقوم بالدراسة حركية التفاعل الكيميائي باستخدام قانون Langmuir-Hinshlwood لتحديد جميع ظواهر الامتزاز - الامتزاز و سطح التفاعل الكيميائي، والافتراضات الكامنة وراء هذا النموذج.

كلمات مفتاحية: تفكك، تحفيز ضوئي غير المتجانس، محفز ضوئي TiO_2 ، الأشعة فوق البنفسجية، الأكسدة المتقدمة.

Dédicace.

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie

A mes parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude

A mes sœurs : Khadidja, Aicha, Kenza et Yosra

A mes frères : Mohamed et Marouane

A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail

A tout le personnel et tous mes collègues qui me soutenu au long de mes études, au

niveau de l'université Kasdi Merbah de Ouargla.

,

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer mon travail de recherche.

*Je souhaite tout d'abord remercier mon encadreur Monsieur **KORICHI Mourad** Maître de conférences à l'université de Kasdi Merbah Ouargla, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patience durant la période de l'encadrement.*

*Tous mes remerciements à mon co-encadreur Monsieur **SAOULI Salah** Professeur à l'université de Kasdi Merbah Ouargla, de sa collaboration et de sa patience durant la période de l'encadrement.*

*A Monsieur **SEGNI Laadjel** maître de conférences à l'université de Kasdi Merbah Ouargla pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de mémoire de magister.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, Monsieur **BEBBA Ahmed Abdelahafid**, Maître de Conférences à l'université de Kasdi Merbah Ouargla, et Monsieur **DOUNIT Salah**, Maître de Conférences à l'université de Kasdi Merbah Ouargla, avec ma profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.*

*A Monsieur **Raouf MECHIAKH** maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine pour son l'aide priseuse.*

*Je remercie mes chères amies **B. KHADIDJA, A. ZINEB, C. KHAOULA, N. AMEL, B. MBERKA** et **A. MONIA** pour leur soutien moral et leurs aides.*

Et Enfin je remercie toute ma famille pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui m'ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

1-Liste des abréviations :

BC :	Bande de conduction.
BI :	Bande Interdite.
BV :	Bande Interdite.
e^- :	Electron.
h^+	Lacune électronique (trou positif).
L-H :	Langmuir-Hinshelwood.
POA	Procédés d'oxydations avancées.
pH_{PZC}	pH à la surface d'un solide à charge zéro.
RF :	Réacteur Fermé parfaitement agité.
RPA :	Réacteur Parfaitement Agité.
UV :	Ultra-violet.

2-Liste de symboles :

A	Absorbance	
c	célérité de la lumière=3.10 ⁸	m. s ⁻¹
C	concentration du réactif	mol L ⁻¹
C ₀	Concentration initiale dans le réacteur	mol. L ⁻¹
C _s	concentration du solvant	mol L ⁻¹
E _{ex}	Energie d'excitation	J
E _g	Energie du band gap	eV
h _{ex}	constante de Planck = 6.6210 ⁻³⁴	Joule. s ⁻¹
I ₀	intensité lumineuse incidente à la longueur d'ondλ	W. m ⁻²
I	intensité lumineuse en sortie à la longueur d'ondλ	W. m ⁻²
K	constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.	l. mol ⁻¹
k _{app}	Constante de vitesse apparente	s ⁻¹
K _s	la constante d'adsorption du solvant	l. mol ⁻¹
k _r	constante de vitesse de dégradation de Langmuir-Hinshelwood	mol .l ⁻¹ . s ⁻¹
L	Epaisseur de la cellule optique	m
M _{Ti₂}	Masse molaire de titaniuom = 47.867	g.mol ⁻¹
M _{TiO₂}	Masse molaire de dioxyde de titane =79.867	g.mol ⁻¹
r	vitesse de réaction d'oxydation du réactif	mol/l. s ⁻¹

t	Temps d'illumination	s
V	Volume de la solution	l
W	la masse du catalyseur	Kg
τ	temps de passage	s
ε	Coefficient d'extinction spécifique du soluté	$\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$
θ_x	Recouvrement de la surface	
λ_{ex}	longueur d'onde de la radiation	m

<i>Liste des figures</i>		
N°	Titre	P
<i>chapitre I</i>		
Figure (I-1)	Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur	6
Figure (I-2)	Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique	7
Figure (I-3)	Etape du processus de catalyse hétérogène	8
Figure (I-4)	Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO ₂ comme photocatalyseur.	11
Figure (I-5)	Formes cristallines du TiO ₂	12
Figure (I-6)	Mécanismes de photocatalyse	17
Figure (I-7)	Principe de la photocatalyse hétérogène	17
Figure (I-8)	Réacteur fermé parfaitement agité (RF)	19
Figure (I-9)	Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant	20
Figure (I-10)	Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA)	21
Figure (I-11)	Modification de la charge de surface du TiO ₂ , en fonction du pH	28
<i>chapitre II</i>		
Figure (II-1)	Différents photoréacteurs de laboratoire et les zones de pénétration lumineuse pour différents chemins optiques.	32
Figure (II-2)	Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka	33
Figure (II-3)	Influence de l'éclairement sur la vitesse « <i>r</i> » de photodégradation.	34
Figure (II-4)	Exemple de courbes types pour les cinétique de photodégradation.	38
Figure (II-5)	Schéma descriptif de différents types de réacteurs photocatalytiques.	41
Figure (II-6)	Photoreacteur à immersion.	43
Figure (II-7)	Photoreacteurs annulaires.	44
Figure (II-8)	Photoreacteur elliptique	45
Figure (II-9)	photoreacteur à film de catalyseur à irradiation extérieure	45
Figure (II-10)	Photoreacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure	46
Figure (II-11)	Photoreacteur multilampe.	46
Figure (II-12)	Montage expérimental du photoreacteur à fibre optique	47
Figure (II-13)	Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor	48
Figure (II-14)	Les capteurs solaires plans	49
Figure (II-15)	Vue en coupe des collecteurs solaires de différents types de réacteurs	49
Figure (II-16)	Capteur solaire à concentration en auge parabolique doté d'un système de suivie du soleil à deux axes	50
Figure (II-17)	Capteur solaire à non-concentration utilisant le catalyseur supporté.	51

Figure (II-18)	Photoréacteur à collecteur compose parabolique)	51
Figure (II-19)	Photoréacteur à double enveloppe	51
Figure (II-21)	Spectre solaire	53
Figure (II-21)	Puissance de l'irradiation UV solaire mesurée à plates forme solaire	54
Figure (II-22)	Spectre solaire du soleil au zénith mesuré sur la terre au niveau de la mer	55
<i>chapitre III</i>		
Figure (III-1)	Le montage expérimental utilisé	61
Figure (III-2)	Spectre d'émission de la lampe utilisée	62
Figure (III-3)	Apparence visuelle des films TiO ₂ obtenus par sol-gel	62
Figure (III-4)	Agitateur magnétique chauffant	63
Figure (III-5)	PH-mètre du type « HANNA, HI 8521».	64
Figure (III-6)	Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.	65
Figure (III-7)	Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible	66
Figure (III-8)	Spectrophotomètre UV-Vis (Spectroscan 80D/80DV)	67
Figure (III-9)	Schéma descriptif du prototype du réacteur « Batch »	70
Figure (III-10)	Courbes d'étalonnage UV/Visible des quatre polluants	73
<i>chapitre IV</i>		
Figure (IV-1)	Adsorption du polluant (1.10^{-4} mol/l) sur le TiO ₂ supporté	79
Figure (IV-2)	Cinétiques de disparition des quatre polluants étudiés en photolyse directe $C_A^0 = 1.10^{-4}$ mol/l, T = 25°C, UV _{360 nm}	80
Figure (IV-3)	Comparaison entre la dégradation du polluant (acide benzoïque) par la photolyse directe (365 nm) et sa dégradation par TiO ₂ / UV	81
Figure (IV-4)	Effet de la réutilisation du photocatalyseur supporté sur la photodégradation du polluant (4-iso propyl phénol)	82
Figure (IV-5)	Effet du type de polluant	83
Figure (IV-6)	Cinétiques de disparition des quatre polluants étudiés en photocatalyse sans agitation	84
Figure (IV-7)	Effet de l'agitation	84
Figure (IV-8)	Effet du pH de la solution sur la photodégradation du polluant	85
Figure (IV-9)	Effet de quantité de catalyseur (nombre des plaques) sur le processus de déconcentration d'acide benzoïque en présence de TiO ₂ / UV	86
Figure (IV-10)	Effet de la concentration initiale des polluants étudiés sur la vitesse de dégradation.	87
Figure (IV-11)	Effet de la présence de l'oxygène sur la dégradation photocatalytique	88
Figure (IV-12)	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation pour les polluants étudiés.	90

Figure (IV-13)	Evolution des polluants en fonction du temps de photocatalyse (1L Réacteur, TiO ₂ supportée ; [polluant] ₀ =10 ⁻⁴ mol/l).	92
Figure (IV-14)	Cinétique de dégradation des polluantes étudiées en fonction du temps de photocatalyse (1 L Réacteur, TiO ₂ supportée ; [polluant] ₀ =10 ⁻⁴ mol/l)	92
Figure (IV-15)	Variation de la vitesse initiale de dégradation de polluant en fonction de la concentration initiale	94
Figure (IV-16)	Variation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale des quatre polluant (C ₀ =10 ⁻⁴ mol/l, TiO ₂ supporté)	97
Figure (IV-17)	Comparaison de l'évolution de la concentration en fonction du temps obtenue expérimentalement et modélisée par une loi de Langmuir-Hinshelwood pour les quatre polluants étudiés.	101
Figure (IV-18)	Exploitation cinétique par rapport à l'énergie appliquée lors de la photocatalyse de notre polluant (1L réacteur, C ₀ =1.10 ⁻⁴ mol/l, P _{lampe} = 8 W, pH=6,5)	105

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<i>chapitre I</i>		
Tableau (I-1)	Classification des procédés d'oxydations avancées	5
Tableau (I-2)	Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.	10
Tableau (I-3)	Quelques caractéristiques de l'oxyde de titane	13
Tableau (I-4)	Paramètres principaux régissant la photocatalyse	25
<i>chapitre II</i>		
Tableau (II-1)	présentation de quelques photoréacteurs.	56
<i>chapitre III</i>		
Tableau (III-1)	Les caractéristiques d'un agitateur utilisé	63
Tableau (III-2)	Quelques caractéristiques physico-chimiques des composés organiques étudiés	68
<i>chapitre IV</i>		
Tableau (IV-1)	Constantes cinétiques apparentes des polluants étudiés obtenues par la photocatalyse à 365nm.	91
Tableau (IV-2)	Constante cinétique apparente de dégradation.	93
Tableau (IV-3)	Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant.	95
Tableau (IV-4)	Constantes du model de (L- H) pour les quatre polluants.	97
Tableau (IV-5)	Le temps de demi-réaction estimé et apparent pour la dégradation des quatre composés modèles par photocatalyse	99
Tableau (IV-6)	Evaluation de taux de dégradation en fonction du temps	102
Tableau (IV-7)	Constantes cinétiques apparentes et énergie appliquée spécifique pour la dégradation des quatre composés modèles par la photocatalyse.	105

Résumé	I
Dédicace	II
Remerciement	III
Nomenclature	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	VIII
Table des matières	XI
Introduction générale	
	1
Etude bibliographique	
<i>Chapitre I : principe et généralités sur la pollution et la photocatalyse</i>	
I-1-Introduction	3
I-2-Généralités	3
I-2-1-Définition et origine des eaux usées	3
I-2-2-Méthodes de traitement des eaux usées	4
I-3-Photocatalyse hétérogène : aspects généraux	5
I-3-1-La photocatalyse	6
I-3-2-Transfert de masse et adsorption sur un solide	7
I-4-Développement de la recherche en photocatalyse	8
I-5-Applications de la photocatalyse	9
I-6-dioxyde de titane (TiO ₂)	10
I-6-1-Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	10
I-6-2-Formes cristallines de TiO ₂	11
I-6-3-Caractéristiques de l'oxyde de titane	12
I-7-Mécanismes réactionnels généraux	13
I-8-La modélisation de la cinétique à partir des études expérimentales dans un photoréacteur	17
I-8-1-Modèle de Langmuir-Hinshelwood	18
I-8-2-Hypothèse d'un réacteur idéal et d'un régime chimique	18
I-8-2-1-Etudes en réacteur fermé	19
I-8-2-2-Etudes en réacteur ouvert	22
I-8-3-Taux de conversion	24
I-9-Paramètres influençant l'activité photocatalytique	24
I-9-1-Effet de la surface spécifique	25
I-9-2-Effet de la photolyse directe	26
I-9-3-Influence de l'oxygène dissous (d'accepteurs d'électrons O ₂ , H ₂ O ₂)	27
I-9-4-Influence du pH	27
I-10-conclusion	28
<i>Chapitre II : les réacteurs photocatalytiques et les sources lumineuses</i>	
II-1-Introduction	30
II-2-Les réacteurs photocatalytiques	30
II-2-1- Paramètres inhérents au réacteur	31
II-2-1-a-La masse de catalyseur	31
II-2-1-b-Épaisseur du film	32
II-2-1-c-L'irradiance	34
II-2-1-d-Effet de transfert de masse	35
II-2-2-Paramètres inhérents aux conditions de fonctionnement	35
II-2-2-a- La concentration initiale et la nature du polluant	36
II-2-2-b- La température	38
II-2-2-c- Le débit	38
II-2-3-Les différents types de photoréacteurs	39

II-2-3-1- photocatalyseur	39
1-photocatalyseur en suspension	40
2-photocatalyseur supporté	40
II-2-3-2-Géométries	41
II-2-3-2-1- Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle	42
A- Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)	42
A-a-Les photoréacteurs à immersion	42
A-b-Les photoréacteurs annulaires	43
A-b-1-Photoréacteur annulaire à film déposé et débit constant	43
A-b-2-Photoréacteur annulaire à lit fixe	44
A-b-3-Photoréacteur annulaire à lit fluidisé	44
B- Les réacteurs à irradiation externe	44
B-a-Les photoréacteurs elliptiques	45
B-b-Les photoréacteurs à film de catalyseur à irradiation extérieure	45
B-c-photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure	46
B-d-Les photoréacteurs multi-lampes	46
C -Autres systèmes	47
II-2-3-2-2-Les photoréacteurs solaires	48
II-3-Les sources lumineuses	51
II-3-1-La lumière solaire	52
II-3-1-1-Le spectre solaire	52
II-3-1-2-L' ensoleillement	53
II-3-1-3-L' adsorption de l' énergie solaire	54
II-3-2-La lumière artificielle	55
II-4-Conclusion	55
Etude expérimentale	
<i>Chapitre III : systèmes étudiés et outils expérimentaux</i>	
III-1-Introduction	59
III-2-but du travail	59
III-3-Dispositifs expérimentaux	60
III-3-1Photoréacteur (à irradiation externe, catalyseur supporté)	60
III-3-2-Système d' irradiation	61
III-3-3-La surface catalytique	62
III-3-4-Système d' agitation	63
III-4-Mode d' analyse	63
III-4-1-pH mètre	63
III-4-2-Spectrophotométrie UV/visible	64
III-4-2-1-Rappels théoriques	64
III-4-2-2-La mesure de l' absorbance :	65
III-4-2-3-Méthode expérimentale de dosage :	66
III-4-2-4-Etalonnage des solutions :	67
III-5-Mode opératoire	67
III-5-1-Critère de choix des polluants modèles	67
III-5-2-Choix du milieu de pollution	69
III-5-3- Test d' oxydation photocatalytique en solution	69
III-5-4-Déroulement de l' expérience	72

III-5-5-Préparation des solutions	73
III-5-6- Protocole	73
Chapitre IV : étude de la dégradation photocatalytique du polluant dans un réacteur fermé	
IV-1-Introduction	75
IV-2-Etude paramétrique	75
IV-2-1-Évaluation de l'activité photocatalytique des films photoactifs dans un réacteur fermé parfaitement agité	77
IV-2-1-1-L'adsorption sur le TiO ₂ (en absence du rayonnement)	77
IV-2-1-2-Évolution de dégradation par la photolyse directe (365 nm) et par TiO ₂ /UV	78
IV-2-1-3-Récupération et réutilisation du catalyseur supporté	79
IV-2-2-Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO ₂	80
IV-2-2-1-Effet du type de polluant	80
IV-2-2-2-Effet de l'agitation	81
IV-2-2-3-Effet du pH de la solution	83
IV-2-2-4-Effet de quantité de catalyseur (nombre des plaques)	84
IV-2-2-5-Effet de la concentration initiale du polluant	84
IV-2-2-6-Effet de l'O ₂	86
IV-2-3-Cinétique de dégradation du polluant	87
IV-2-3-1-Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des polluants	87
IV-2-3-2-La modélisation de la cinétique de dégradation du polluant par la loi de Langmuir-Hinshelwood	89
IV-2-3-3- Détermination du temps de demi-réaction	96
IV-2-3-4-Comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales	97
IV-2-4-Estimation de taux de dégradation	100
IV-2-5-Estimation de l'énergie appliquée	101
IV-3-Conclusion et discussion générales	104
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Annexe A- Notion de bande d'énergie	118
Annexe B- Isotherme de Langmuir	119
Annexe C- La technique sol-gel	121
Annexe D- Fiche de Données de Sécurité	123
Résumé	

***Introduction
Générale***

De nos jours la dépollution des eaux usées constitue une préoccupation majeure, ce qui mène un grand nombre de chercheurs à apporter leur contribution scientifique pour trouver de nouvelles solutions à ce problème environnemental, et nous comptons parmi ces méthodes, les plus utilisées dans ce domaine, les traitements physico-chimiques et les traitements biologiques. D'après une recherche bibliographique approfondie, nous réalisons que les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced oxydation process) font partie des progrès les plus récents dans le traitement de l'eau. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui permettent l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejet non biodégradable « la photocatalyse hétérogène ».

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Les avantages principaux de cette méthode sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la dégradation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et à des concentrations faibles des effluents. Au regard des critères exigés, la photocatalyse semble être la technique la plus propre et la plus appropriée au traitement de l'eau à des volumes réduits (faible charge et faible débit). Son principe est basé sur l'utilisation d'un catalyseur qui, activé par des photons d'énergie suffisante, dégrade les molécules chimiques adsorbées à sa surface. Plus précisément, sous l'effet d'un rayonnement émit à une longueur d'onde appropriée, des paires électrons/trous (un « trou » étant un déficit électronique dans la couche de valence laissé lors du « saut » d'un électron vers la bande de conduction) vont se former à l'intérieur et à la surface du catalyseur, ce qui confère au matériau des propriétés d'oxydo-réduction prononcées.

Parmi les divers champs de recherche liés à la photocatalyse hétérogène, l'ingénierie des réacteurs photocatalytiques et plus particulièrement des réacteurs photocatalytiques au niveau du laboratoire, reste nouvelle.

Dans ce travail, l'objectif est de réaliser expérimentalement un réacteur photocatalytique pour une exploitation dans le domaine des procédés de dépollution des eaux usées. On peut dès lors préciser le but dans des limites raisonnables, il s'agit de développer un système photocatalytique expérimental pour permettre l'étude de la destruction des polluants dans

Introduction générale

l'eau à l'aide d'une phase solide catalytique stationnaire (photocatalyseur). Les photocatalyseurs, particulièrement le dioxyde de titane (TiO_2), ont souvent été utilisés sous forme de poudre en suspension. Cette disposition nécessite un séparateur liquide solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur ce qui s'avère délicat et très coûteux. Les recherches actuelles s'intéressent à la fixation du catalyseur déposé sur un substrat inerte tel que du verre, des fibres de verre ou d'autres types de support. Dans notre étude le développement comprend l'élaboration d'une configuration de réacteur permettant l'immobilisation du catalyseur TiO_2 sur plaque de verre, et l'analyse cinétique de la destruction des composés modèles. Ce mémoire est composé de deux parties principales. La première partie a été consacrée au point d'aperçu théorique. La deuxième partie présente l'étude expérimentale. Les deux parties comportent quatre chapitres.

Le premier chapitre donne les généralités sur la qualité de l'eau, sa pollution (origine) et les principales techniques de traitement des eaux usées. Il décrit la photocatalyse hétérogène et ses principes ainsi que la cinétique d'une réaction photocatalytique globale par une loi de Langmuir-Hinshlwood, donc l'ensemble des phénomènes d'adsorption-désorption et de la réaction chimique surfacique, ainsi que les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle.

Le second chapitre présente les réacteurs photocatalytiques et leurs différents types (de laboratoire ou semi-industriel) ainsi que les propriétés de différentes sources d'irradiation possibles (lampe, soleil, etc).

Le troisième chapitre décrit la réalisation et l'optimisation d'un photoréacteur permettant d'évaluer l'activité photocatalytique de TiO_2 déposé sur des plaques de verre en présence d'UV. Nous discutons en particulier, les critères de choix des polluants modèles, les caractéristiques des composés modèles choisis, et les modes de l'analyse utilisée.

Le quatrième chapitre détaille les résultats de la photodégradation d'un polluant, dans un milieu hétérogène [la dégradation photocatalytique en présence de TiO_2 à 365 nm]. Nous avons examiné la cinétique de dégradation du polluant, en fonction du temps d'irradiation et nous avons évalué l'influence d'un certain nombre de facteurs sur les vitesses de dégradation. On a modélisé la cinétique de la réaction catalytique globale par une loi de Langmuir-Hinshlwood, afin d'estimer l'énergie appliquée pour le système TiO_2/UV étudié. Pour valoriser ce travail une conclusion générale englobe une interprétation générale de l'étude et des suggestions proposées aux éléments du laboratoire afin d'améliorer le procédé.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Principe et
Généralités sur la
pollution et la
photocatalyse

I-1-Introduction

Dans ce chapitre, une recherche bibliographique a été faite décrivant les principaux travaux antérieurs réalisés sur les problèmes de la pollution de l'eau et les méthodes de traitement. Il décrit la photocatalyse et ses principes ainsi que la cinétique d'une réaction photocatalytique. En appliquant ce procédé sur une dégradation de quelques polluants organiques, on pourra déterminer l'efficacité de cette méthode de traitement et les effets influents.

I-2-Généralités

La pollution des eaux est un sujet d'actualité, ce qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées afin d'éviter des conséquences d'ordre sanitaires, écologiques, industrielles ou agricoles.

Le traitement d'une eau polluée doit être adapté au type de polluant (biodégradation ou non), au volume ou au débit de l'eau (ville, usine, ferme, etc), 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 (rejet dans un effluent, production d'eau ultra-pure pour le nettoyage de circuits imprimés, etc.) [Doré et al., 1989]. Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface [Krou et al., 2010].

La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes de traitement afin de résoudre le problème de la pollution des eaux, ce qui nous mène à connaître d'abord ce qu'est la pollution de l'eau.

I-2-1-Définition et origine des eaux usées

Une eau usée est une eau chargée de substances minérales, organiques ou biologiques, issues de l'activité humaine provoquée, sous une concentration anormale, ce qui mène à une dégradation de la qualité de l'eau.

L'industrie, l'agriculture, et de nombreuses activités humaines conduisent à la pollution de l'eau. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces, etc.

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures.

I-2-2-Méthodes de traitement des eaux usées

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour, disponibles. Cette partie présente ces méthodes de façon très générale. Selon la nature de chaque méthode, nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, chimiques et physico-chimiques :

- **Le traitement physique** : les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant [Laurent., 1992].
- **Le traitement biologique** : son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO₂, de CH₄ et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables [Krou et al., 2010].
- **Le traitement chimique** : dans le cas des polluants non -biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement [Krou et al., 2010].
- **Le traitement physico-chimique** : il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO₂. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques; l'utilisation de la lumière pour le traitement de l'eau est

généralement combinée avec différents oxydants. en effet, l'utilisation de l'irradiation dans l'ultra-violet (UV) seule n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation, de même que, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle, donc nous combinons ces deux méthodes pour une dépollution totale ce qui est un procédé d'oxydation nouveau et intéressant parmi les procédés de traitement des eaux usées [Laurent., 1992]. On présente sur le tableau (I-1), la classification des principaux procédés d'oxydations avancées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène).

Tableau (I-1): Classification des procédés d'oxydations avancées [Chergui et al., 2007]

Phase hétérogène	Phase homogène
<ul style="list-style-type: none"> • La photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) • La radiolyse • Oxydation par voie humide 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation UV • Photochimie assisté : (H₂O₂/UV) • Photo Fenton : (H₂O₂ / Fe²⁺ (Fe³⁺) / UV) • Fenton : (H₂O₂/ (Fe³⁺)) • Photolyse de l'ozone : (O₃/UV), (O₃/H₂O₂) • Photo-peroxonation : (O₃ / H₂O₂ / UV) • Les procédés électrochimiques d'oxydation

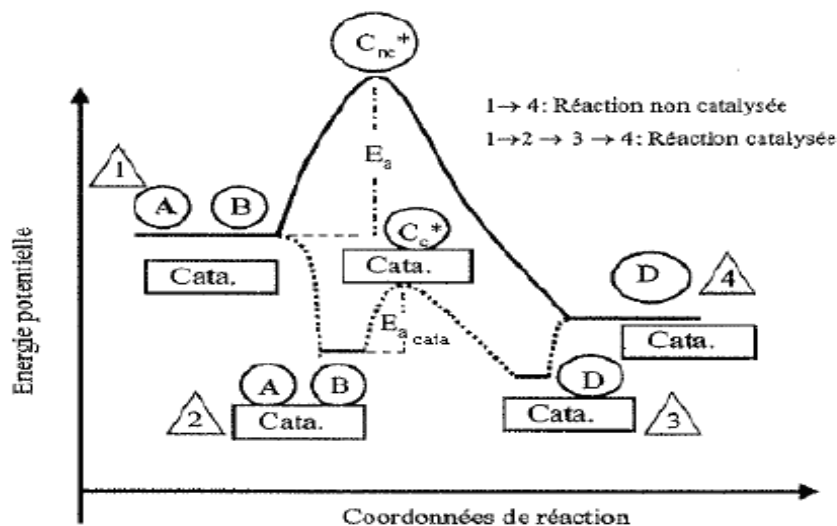
Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, qui s'est révélée comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. Dans ce domaine s'inscrit notre travail et cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO₂) par une source de lumière UV en phase aqueuse.

I-3-Photocatalyse hétérogène : aspects généraux

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique. La catalyse est l'action d'accélérer une réaction chimique

lente par l'introduction d'un composé appelé catalyseur ne jouant pas le rôle d'un réactif et il est régénéré à la fin de cette réaction. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation de la réaction chimique en l'abaissant et donc en réduisant le chemin qui mène à la fin de la réaction alors en réduisant le temps de réaction tout en garantissant le même résultat final (voir la figure (I-1)).



1 → 2 : association réactif-catalyseur ; 2 → 3 : formation du produit sur le catalyseur ;
3 → 4 : séparation du produit.

En catalyse hétérogène :

1 → 2 : adsorption, 2 → 3 : réaction de surface, 3 → 4 : désorption.

Figure (I-1) : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur

[Queffeuilou, 2009]

On distingue deux types de catalyse :

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz.

I-3-1-La photocatalyse

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 30 [Laurent, 1992]. Il est encore sujet à beaucoup d'actualité. La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons

d'énergie adaptée au solide, les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydo-réduction des substances organiques ou inorganiques

Pour certains, l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [Chergui et al., 2007]. Le schéma suivant (figure (I-2)) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se créent au phénomène photocatalytique.

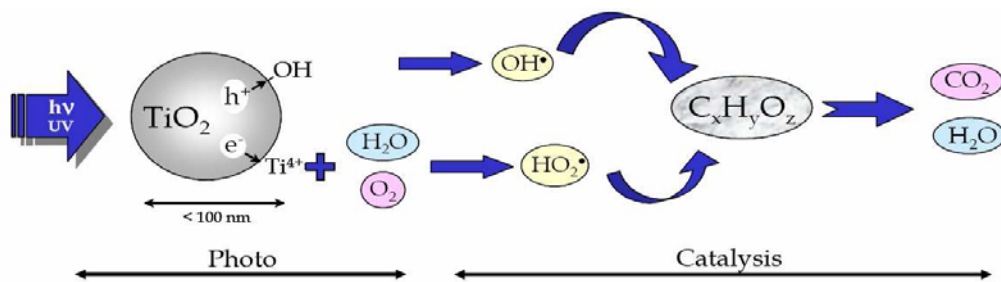


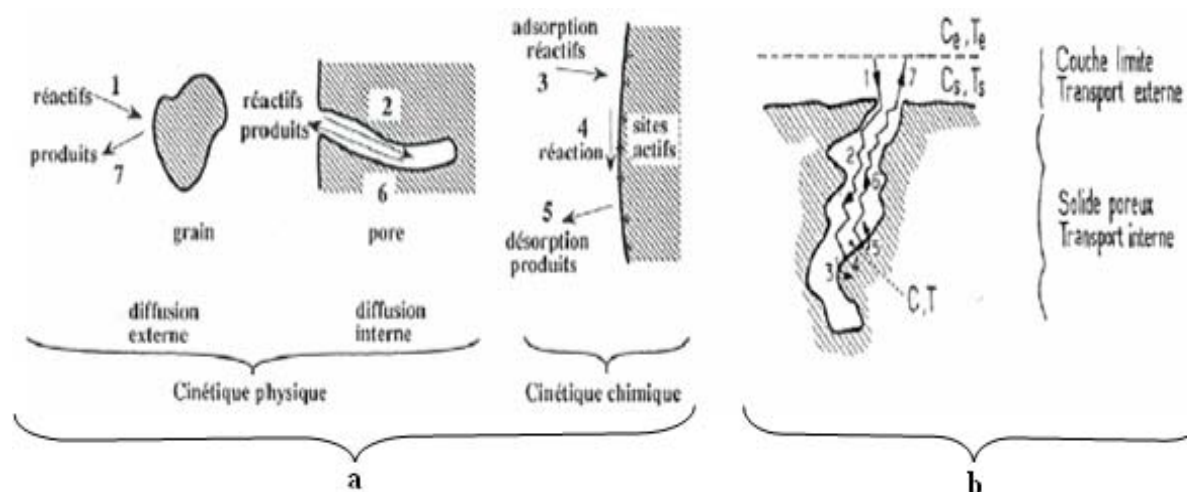
Figure (I-2) : Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique.

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé **photoréaction catalysée**. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de **photoréaction sensibilisée** [Laurent, 1992]. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [Chergui et al., 2007]. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.

I-3-2-Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (catalyseur). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques [Huchon, 2006]. Les

réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. L'étape limitante, autrement dit l'étape la plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble du processus. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la figure (I-3).



- | | |
|--|--|
| 1) transfert externe des réactifs ; | 5) désorption des produits ; |
| 2) diffusion des réactifs au sien du solide poreux ; | 6) diffusion des produits au sien du solide poreux ; |
| 3) adsorption des réactifs ; | 7) transfert externe des produits ; |
| 4) réaction chimique ; | |

Figure (I-3) : Etape du processus de catalyse hétérogène : (a) vue globale, (b) vue zoomée.

[Huchon, 2006]

I-4-Développement de la recherche en photocatalyse

La photocatalyse fut mise en évidence il y a plus de cinquante ans .Son application apparaît au Japon en 1967 par Fujishima [Laurent, 1992].

C'est dans le début des années 80 que la chimie de l'environnement s'est penchée sur la photocatalyse et l'utilisation potentielle de l'énergie solaire, soit dans le but de la stocker sous forme chimique, soit à des fins de dégradation de contaminants organiques dans l'eau. Le nombre de publications et de congrès dédiés à ces sujets a augmenté de manière impressionnante ces dernières années.

Hustert et al., (1983) ont étudié la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque, du 2,6-dichlorothiamide, du 2,4,5-trichlorophénol, de l'atrazine, du diéthylphtalate , et du chlordane dans des suspensions de TiO_2 en phase aqueuse irradiées par une lumière UV artificielle ou solaire. Ollis et al., (1984) ont analysé la dégradation par photocatalyse

hétérogène dans l'eau. Doré et al., (1989) ont commencé à caractériser les produits de l'oxydation photocatalysée des composés aromatiques dans des suspensions irradiées de TiO_2 . Pelizzetti et al., (1992) ont étudié les vitesses de dégradation complète pour une famille de polluants importants qui sont les aromatiques chlorés.

Ces recherches cumulées dans le domaine de la photocatalyse sont due à son intérêt dans le domaine de la dépollution et aussi à ses nombreux avantages d'utilisation car elle peut être réalisée à température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants (O_3 , NH_3 , H_2O_2) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle) [Chergui et al., 2007].

I-5-Applications de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux [Matthews et al., 1991], purification de l'air [Furman., 2006], récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [Pichat et al., 2000].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel [Chergui et al., 2007]. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché [Chergui et al., 2007]. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place [Robert et al., 2003]. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les colorants [Guillard et al., 2003], les pesticides [Herrmann et Guillard., 2000 ; Qamar et al., 2006] et les hydrocarbures saturés ou insaturés [Herrmann et al., 2007] et les phénols [Sun et al., 2009 ; Wang et al., 2007 et 2009]. Egalement récemment, [Wang et al., 2009] ont obtenu une dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse avec un catalyseur de type nano-tube de dioxyde de titane [Huchon., 2006]. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées [Huchon., 2006]. Le TiO_2 est aujourd'hui le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse [Chergui et al., 2007].

I-6- dioxy de de titane (TiO₂)**I-6-1-Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques**

Le catalyseur est au cœur du processus photocatalytique. Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI). Ces photocatalyseurs sont plus communément appelés semi-conducteurs. Il existe de nombreux semi-conducteurs Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le tableau (I-2), avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap.

Tableau (I-2) : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1. [Florence, 2004].

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO₂ anatase	3.1	-0.1	3.2	387
SnO₂	4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	1.4	-2.3	3.7	335
WO₃	3.0	+0.2	2.8	443
CdS	2.1	-0.4	2.5	496
GaP	1.3	-1.0	2.3	539

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau (I-2), TiO₂ s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. La figure(I-4) présente le nombre de publications traitant de TiO₂ comme photocatalyseur. Ces dix dernières années, le nombre de travaux sur TiO₂ comme photocatalyseur a fortement augmenté, grâce aux avantages considérables que présente ce composé, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et il permet de travailler à température et à pression ambiantes, sans ajout d'espèces chimiques. D'autre part, le TiO₂ présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la (BV) et la (BC). L'oxyde de zinc, ZnO, semble tout aussi utilisable que le TiO₂, mais il est beaucoup moins stable et il ne

résiste pas aux solutions acides [Florence., 2004]. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

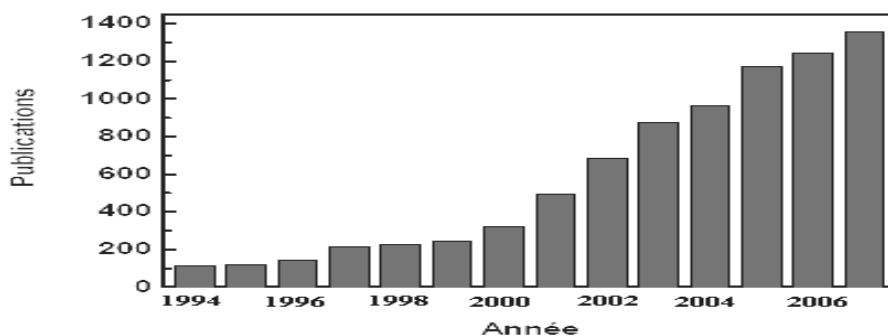


Figure (I-4) : Evolution du nombre annuel de publications traitant Le TiO_2 comme photocatalyseur [Chergui, 2007].

Linsebigler et al., (1995) ont rapporté aussi que des oxydes mixtes tels que $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ou AlO_3 , NiO/TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, MgO/TiO_2 , CaIn_2O_4 étaient des photocatalyseurs efficaces dans certaines réactions.

Dans les procédés de traitement des eaux, la non-toxicité, l'insolubilité et la stabilité des semi-conducteurs (irradiés ou non) sont des considérations importantes, Le dioxyde de titane (TiO_2) satisfait ces conditions.

I-6-2-Formes cristallines de TiO_2

Le dioxyde de titane est utilisé dans une grande variété de peintures comme pigment blanc (forme rutile), sous forme amorphe, dans des cosmétiques et dans l'alimentation. Il est un semi-conducteur existant sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et aussi un grand nombre de formes qui sont obtenues sous de hautes pressions [Florence., 2004].

Il faut ajouter que le TiO_2 peut présenter des formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} . L'anatase et le rutile se révèlent aussi être les structures cristallines les plus performantes pour générer des radicaux. Les structures du rutile et de l'anatase sont présentées sur la figure (I-5) :

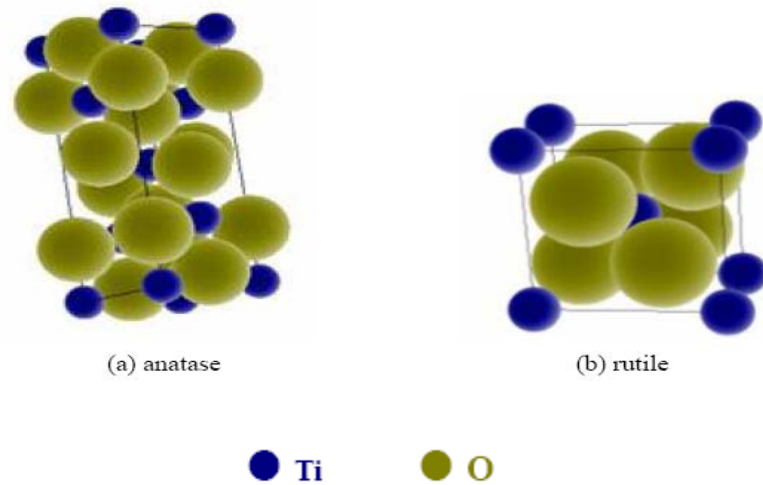


Figure (I-5): Formes cristallines du TiO_2 [Florence., 2004].

I-6-3- Caractéristiques de l'oxyde de titane

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm), correspondants à la lumière ultraviolette [Huchon, 2006].

La poudre P25(DEGUSSA), largement utilisée en photocatalyse, est un mélange composé à 80 % d'anatase et à 20 % de rutile. Elle possède une surface spécifique de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et des tailles de particules de l'ordre de 20 nm. Le tableau (I-3) est explicatif des différentes caractéristiques du TiO_2 .

Tableau (I-3) : Quelques caractéristiques de l'oxyde de titane [Aliouche., 2007].

Caractéristiques physiques	
Densité (gcm ³)	4.05
Porosité apparente (%)	20
Caractéristiques thermiques	
Conductivité thermique à 20°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.5-5.0
Expansivité thermique 20-1000°C (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8-10
Point de fusion (°C)	1850
Caractéristiques électriques	
Constante diélectrique	80-100
Résistances chimiques	
Acides concentrés	Moyenne
Acides dilués	Bonne
Solution alcaline	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

I-7-Mécanismes réactionnels généraux

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane TiO₂) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface [Linsebigler et al., 1995].

Le semi-conducteur TiO₂ convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Cela engendre l'activation de sites de TiO₂ puis la dégradation moléculaire des composés présents. Le processus de dégradation consiste ensuite en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts tels que OH[•]. Les OH[•] sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de TiO₂ [Linsebigler et al., 1995].

Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont alors dégradés par réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. La capacité de dégradation du semi-conducteur est liée à plusieurs paramètres:

- La nature et l'intensité de l'irradiation ou de la source lumineuse soit le nombre de photons incidents permettant l'activation du TiO_2 ;
- La nature du milieu réactionnel (la quantité de TiO_2 (ou sites actifs)), et la teneur en eau permettant la production de radicaux hydroxyles ;
- La nature et les concentrations en polluants.

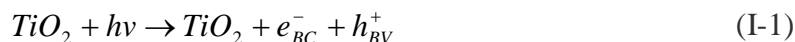
On peut, de manière succincte, décrire le processus de dégradation des polluants en quatre étapes successives :

Première étape : Activation du TiO_2

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite (BI) et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Si l'énergie apportée est suffisante, l'oxyde métallique devient alors actif. L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier. L'énergie d'excitation (E_{ex}) est donnée par la relation (I-1) :

$$E_{\text{ex}} = \frac{h_{\text{ex}} c}{\lambda_{\text{ex}}} \quad \text{Eq. (I-1)}$$

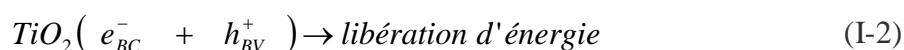
Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron (voir réaction (I-1)). Dans le cas de l'anatase, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 3,23 eV, une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 384 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Pour le rutile, E_{ex} est supérieure ou égale à 3,02 eV, soit une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 401 nm pour permettre la mise en place de sites actifs [Simon et al., 2008]. Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du TiO_2 .



($\lambda_{ex} \leq 401$ nm dans le cas du rutile)

Deuxième étape : Séparation des électrons et des trous

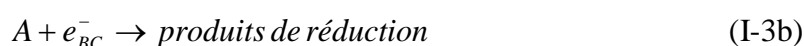
La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (voir réaction (I-2)).



Dès lors, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison.

Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur pour former des radicaux superoxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$, (voir réaction (I-3a)) [Linsebigler et al., 1995], la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons (voir réaction (I-3b)).



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^\bullet en oxydant ces donneurs

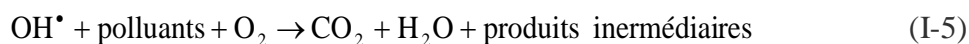
d'électrons tels que l'eau, les anions OH_{ads}^- et les produits organiques R_{ads} adsorbés à la surface du semi-conducteur, (voir les réactions (I-4(a,b,c))).



Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés (OH^\bullet , O_2^\bullet , R^\bullet) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants,...etc) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires [Linsebigler et al., 1995].

Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de CO_2 et H_2O sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (réacteur statique ou dynamique, volume traité, surface de catalyseur, source et puissance UV et concentrations des polluants). Il apparaît donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant, (voir réaction (I-5)) :



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par UV et les radicaux générés (OH^\bullet , O_2^\bullet , R^\bullet).

On peut dire que le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus; l'un chimique et l'autre physique :

- Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite ;

- le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu.

Malato et al., (2003) proposent un schéma réactionnel photocatalytiques décomposé en cinq étapes:

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite ;
- 2- Adsorption en surface de TiO_2 ;
- 3- Réaction de la molécule adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

La figure (I-6) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se produisent au niveau du média photocatalytique. Et la figure (I-7) reprend en détail l'ensemble des processus exposés au niveau de la particule de TiO_2 .

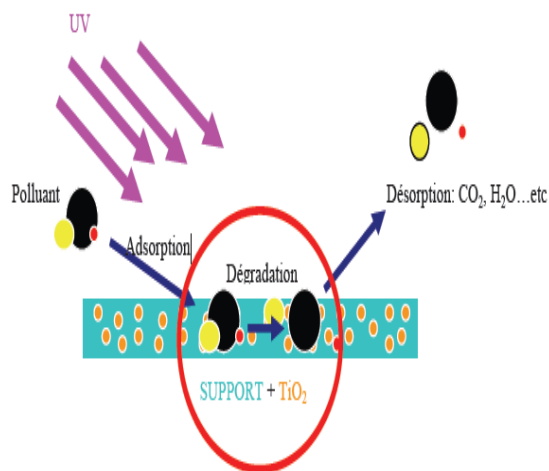


Figure (I-6) : Mécanismes de photocatalyse

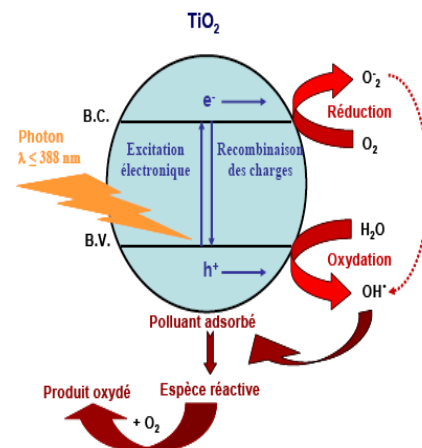


Figure (I-7) : Principe de la photocatalyse hétérogène [Florence., 2004].

I-8-Modélisation de la cinétique à partir des études expérimentales dans un photoréacteur

Le processus d'oxydation photocatalytique est un mécanisme complexe et il est difficile de déterminer les cinétiques de réaction à partir des étapes élémentaires. La vitesse de la réaction photocatalytique dépend en grande partie de l'irradiation et des propriétés du photocatalyseur, qui contrairement aux réactions de catalyse thermique sont beaucoup plus

complexes. Une variété de modèles a été développée pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique.

I-8-1-Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Malato et al., 2003, Queffeuilou., 2009] est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1) l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir (voir l'annexe B),
- 2) les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique,
- 3) la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation (I-2) :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad \text{Eq. (I-2)}$$

La vitesse (r) et les paramètres cinétiques k_r et K expérimentaux de la dégradation des composés organiques peu biodégradables par la photocatalyse peuvent être déterminés par trois méthodes [Queffeuilou., 2009]:

- 1- Assimiler le photoréacteur à un réacteur idéal ;
- 2- Prendre en compte la résistance au transfert en se basant sur des corrélations ;
- 3- Résoudre l'équation de transport du polluant.

La première méthode est celle utilisée dans ce travail à cause de sa non complexité et la facilité de sa réalisation, c'est la méthode principale qui spécifie les expériences que nous avons réalisées et donc sera détaillée plus amplement.

I-8-2-Hypothèse d'un réacteur idéal

Deux catégories de photoréacteur peuvent être distinguées : le réacteur fermé et le réacteur ouvert.

I-8-2-1-Etudes en réacteur fermé parfaitement agité

Ce réacteur fonctionne en régime transitoire. Initialement une quantité donnée de matière est placée dans enceinte fermé et évolue au cours du temps. Il n'y a donc aucun flux d'entrée ou de sortie (voir la figure (I-8)).

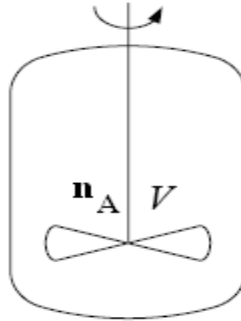


Figure (I-8) : Réacteur fermé parfaitement agité (RF)

En considérant la disparition du réactif A, le bilan se traduit simplement par :

$$\text{disparition} + \text{accumulation} = 0 \quad \text{Eq. (I-3)}$$

En notant r_A le débit volumique de disparition ($r_A > 0$), le lien avec le nombre de moles de A, n_A , est :

$$V \cdot r_A = -\frac{d n_A}{dt} \quad \text{Eq. (I-4)}$$

Où V : le volume réactionnel

Si le volume est constant au cours du temps, ce qui est classiquement le cas dans le cadre d'étude de réactions photocatalytiques, l'expression peut s'écrire :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{Eq. (I-5)}$$

La vitesse de dégradation avec le modèle Langmuir-Hinshelwood appliquée à une réaction mono moléculaire avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'adsorption des intermédiaires et des produits, le CO_2 généré, s'exprime par la relation :

$$r_A = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad \text{Eq. (I-6)}$$

En égalant les expressions (I-5) et (I-6) et en intégrant entre l'état initial et l'instant t , on obtient l'expression (I-7) :

$$\frac{t}{C_A^0 - C_A} = \frac{1}{k_r K} \frac{\ln(C_A^0 / C_A)}{(C_A^0 - C_A)} + \frac{1}{k_r} \quad \text{Eq. (I-7)}$$

C_A^0 : Concentration initiale en polluant,

Il s'agit de l'équation d'une droite dans l'espace $\left\{ \frac{t}{C_A^0 - C_A}, \frac{\ln(C_A^0 / C_A)}{(C_A^0 - C_A)} \right\}$.

Si le modèle L-H représente de manière satisfaisante les points expérimentaux, une régression linéaire permet alors de déterminer les paramètres k_r et K .

Kim et al., (2002) ; Bouzaza et al., (2002) ; Queffeulou., (2009) ont considéré que la détermination des paramètres cinétiques ne peut s'effectuer qu'au début de la réaction, lorsque les intermédiaires ne sont pas encore formés en concentration importantes, puisque la photodégradation conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leurs vitesses de dégradation. L'équation (I-6) devient alors :

$$r = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad \text{Eq. (I-8)}$$

Où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme)

Donc l'expression de la vitesse initiale à partir de la loi de L-H est la suivante :

$$r_{A0} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A^0}{1 + K \cdot C_A^0} \quad \text{Eq. (I-9)}$$

Cette expression peut être réécrite sous la forme d'une équation de droite, soit :

$$\frac{1}{r_{A0}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{C_A^0} \quad \text{Eq. (I-10)}$$

Pour connaître k_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 . La figure (I-9) représente la vitesse initiale calculée en fonction de la concentration en polluant, et l'inverse de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale.

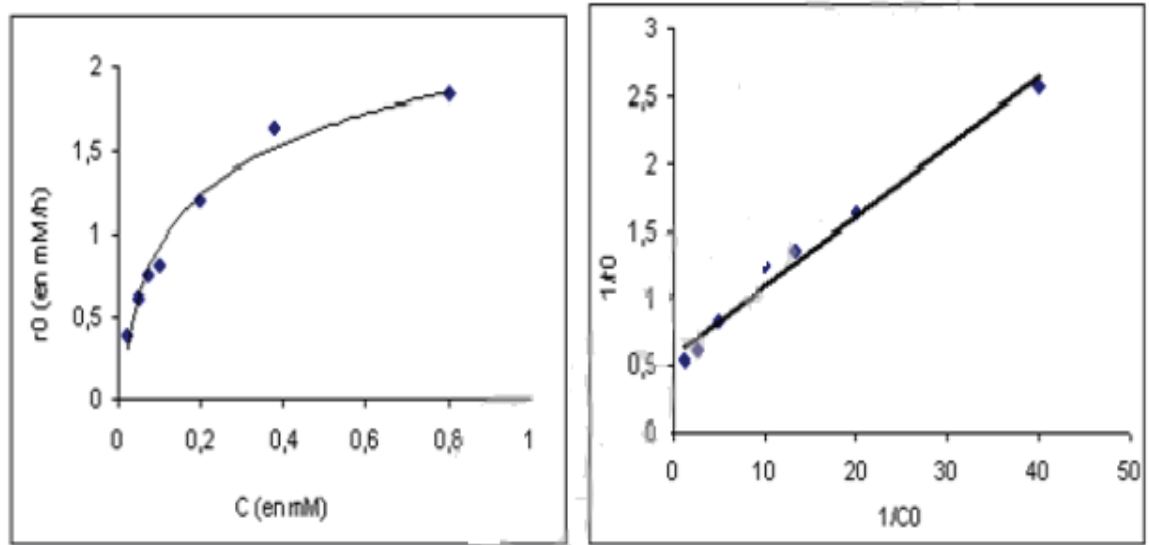


Figure (I-9) : Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant [Aliouche., 2007].

La courbe de la concentration en fonction du temps est modélisée par un polynôme (voir l'équation (I-11)), et la vitesse initiale est obtenue à partir de la valeur de la dérivée de ce polynôme en $t = 0$ (voir l'équation (I-12))

$$C = e^{(\ln C_0 - K_{ap} \cdot t)} = C_0 e^{(-K_{ap} \cdot t)} \quad \text{Eq. (I-11)}$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{ap} C \quad \text{Eq. (I-12)}$$

I-8-2-2-Etudes en réacteur ouvert

Ce réacteur se caractérise par une composition uniforme dans tout le volume (V) à chaque instant.

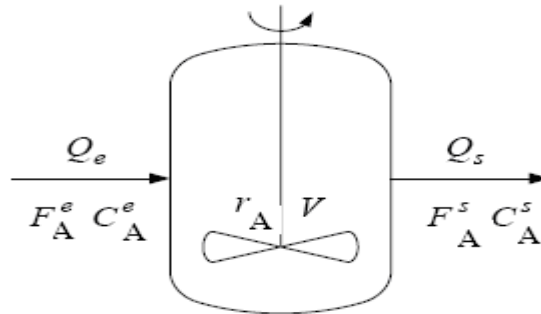


Figure (I-10) : Réacteur ouvert parfaitement agité (RPA)

Pour le réactif A, le bilan de matière est égal à :

$$\text{entrée} = \text{sortie} + \text{disparition} \quad \text{Eq. (I-13)}$$

Soit :

$$F_A^e = F_A^s + V r_A \quad \text{Eq. (I-14)}$$

Si le débit volumique est constant entre l'entrée et la sortie. Le bilan peut se réécrire :

$$C_A^e = C_A^s + \frac{V}{Q} r_A \quad \text{Eq. (I-15)}$$

En définissant le temps de passage comme :

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad \text{Eq. (I-16)}$$

La vitesse de disparition du réactif A, s'exprime alors selon :

$$r_A = \frac{C_A^e - C_A^s}{\tau} \quad \text{Eq. (I-17)}$$

En utilisant la loi du modèle L-H, le bilan de matière sur le polluant s'établit en sortie de réacteur selon :

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{W}{V}r \quad \text{Eq. (I-18)}$$

L'expression de la vitesse de réaction est :

$$r = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Eq. (I-19)}$$

L'équation (I-19) est alors résolue numériquement jusqu'à ce que la valeur de la concentration en sortie de réacteur coïncide avec celle déterminée expérimentalement [Queffeulou., 2009].

Dans le cadre des études réalisées avec un réacteur assimilé à un réacteur piston (RP), une autre méthode consiste à intégrer l'équation (I-20) suivante :

$$r = -\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Eq. (I-20)}$$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur, une équation de droite affinée est alors obtenue, c'est-à-dire :

$$\frac{\ln(C_e/C_s)}{C_e/C_s} = \frac{k_r KV}{Q(C_e - C_s)} - K \quad \text{Eq. (I-21)}$$

Avec K : l'ordonnée à l'origine.

k_r K : le coefficient directeur.

Les paramètres cinétiques k_r et K peuvent être déterminés à partir d'une régression linéaire ou par la méthode des moindres carrés.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés [Huchon., 2006]. Pour estimer l'efficacité du réacteur en négligeant les paramètres intrinsèques aux différents réacteurs, il faut calculer le taux de dégradation.

I-8-3-Taux de conversion

Taux de conversion (χ) (pourcentage de disparition) d'un composé A décrit la quantité maximale dégradé d'une espèce. Il s'exprime selon la relation (I-22):

$$\chi = \frac{C_{A\text{initiale}} - C_{A\text{finale}}}{C_{A\text{initiale}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (I-22)}$$

Où $C_{A\text{initiale}}$ et $C_{A\text{finale}}$ sont respectivement la concentration de composé A avant et après la photocatalyse.

Les différentes lois présentées permettent ainsi une évaluation des processus de photocatalyse à travers la variation des paramètres influençant cette dernière. Le taux de conversion révèle l'efficacité spécifique des systèmes vis-à-vis de composés spécifiques. Il est alors possible d'évaluer la réactivité de différents composés organiques au cours de photocatalyse [Malato et al., 2003].

I-9-Paramètres influençant l'activité photocatalytique

Huchon., (2006), à l'échelle préindustrielle, a réalisé que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques des composés organiques en solution aqueuse:

- 1- longueur d'onde incidente;
- 2- concentration initiale en polluant ;
- 3- nature et quantité du photoréacteur;
- 4- température;
- 5- intensité du rayonnement lumineux.

Le tableau (I-4) présente une description des paramètres qui influencent la cinétique de la photocatalyse, ainsi les phénomènes relatifs.

Tableau (I-4) : Paramètres principaux régissant la photocatalyse [Huchon., 2006].

Paramètres	Phénomènes	Remarques
Longueur d'onde incidente	Elle provoque le transfert de l'électron de la bande de valence à celle de conduction	Dans le cas du TiO ₂ , une longueur d'onde <400 nm est nécessaire
concentration initiale en polluant	Lors d'un phénomène d'adsorption de composé, il y a la mise en place d'un équilibre thermodynamique entre phase liquide et le photocatalyseur solide où la quantité du composé adsorbée sur le photocatalyseur est fonction de la concentration de l'effluent en composé.	L'occupation complète de sites actifs du catalyseur permet une vitesse maximale de dégradation
Nature et quantité du photocatalyseur	L'efficacité d'un photocatalyseur est liée à sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire à sa surface spécifique.	La vitesse de dégradation croît avec la masse du photocatalyseur utilisée.
Température	La température intervient sur l'équilibre d'adsorption	Entre 20-80 °C, la température n'a aucun effet perceptible.
Intensité du rayonnement	Le photon permet l'activation du photocatalyseur et donc les réactions de photocatalyse	La vitesse de dégradation augmente avec l'énergie de rayonnement. Plus l'énergie incidente au support est importante, plus le support est activé.

En pratique, d'autres facteurs dépendent des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : la surface spécifique, le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices. Dans la partie suivante on va présenter l'effet de ces derniers paramètres sur la cinétique photocatalytique.

I-9-1-Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les (e⁻) et les (h⁺) avec le substrat devient plus rapide du fait du

nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires e^-/h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [Florence., 2004].

I-9-2-Effet de la photolyse directe

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 excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraîne [Linsebigler et al., 1995] :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatif (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure).
- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. En photochimie, le terme rendement quantique, Φ est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Φ est défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi, Δn , et la quantité de photons absorbés par le système N_a (voir l'équation (I-23)) [Atheba., 2009]:

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad \text{Eq. (I-23)}$$

Le système hétérogène est constitué de TiO_2 solide, d'oxygène gazeux (bulles ou dissous) et d'une multitude de composés aqueux (anions, protons, produits intermédiaires). Trois cas sont envisageables :

- si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique,
- si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique,

- si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer. Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction,
- de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques [Laurent., 1992].

I-9-3-Influence de l'oxygène dissout (d'accepteurs d'électrons O_2 , H_2O_2)

Comme indiqué sur le principe de la photocatalyse hétérogène, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Simon et al., (2008) ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère.

I-9-4-Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge du catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes dans les composés à oxyder (forme dissociée ou forme moléculaire). Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$ [Simon et al., 2008]. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 la surface du photocatalyseur est chargée négativement (voir la

réaction (I-6a)) et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , (voir la réaction (I-6b)).



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 . la figure (I-11) présente la modification de la charge de surface du TiO_2 , en fonction du pH.

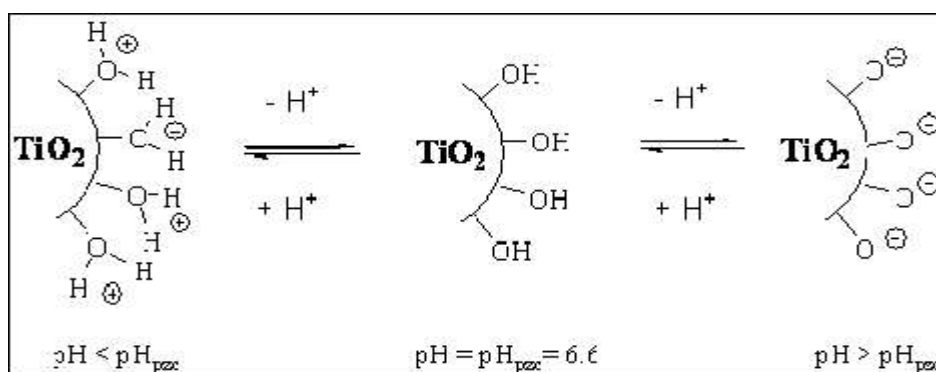


Figure (I-11): Modification de la charge de surface du TiO_2 , en fonction du pH
[Barka., 2008],[Simon et al., 2008].

I-10-Conclusion

Dans ce chapitre, on a mis en évidence l'efficacité d'un système photocatalytique. On a présenté la pollution de l'eau usée et ces méthodes de traitement, nous nous sommes intéressés à la méthode de la photocatalyse hétérogène l'axe de notre étude de manière détaillée (application, principe, mécanisme,.....ect.). Nous avons discuté de la modélisation de la cinétique d'une réaction photocatalytique dans un photoréacteur. Enfin on a parlé des paramètres influençant l'activité photocatalytique.

Chapitre II

Les réacteurs photocatalytiques et les sources lumineuses

II-1- Introduction

Depuis l'avènement de la photocatalyse, les chercheurs ont mis en évidence la dégradation complète de nombreux polluants. Les premières applications techniques de la photocatalyse sont le développement des systèmes de dépollution des phases aqueuses [Ahlstrom et al., 2004]. Les photoréacteurs à base de semi-conducteurs tel que TiO_2 (source UV + TiO_2 ou autres semi-conducteurs dopés ou pas) se sont diversifiés pour des applications spécifiques de dépollution des phases liquides des polluants environnementaux émis [Arizona et al., 1991]. Dans ce chapitre nous présenterons les réacteurs photocatalytiques et leurs différents types (de laboratoire ou semi-industriel) ainsi que les propriétés de différentes sources d'irradiation possibles (lampe, soleil,.....).

II-2-Les réacteurs photocatalytiques

Une partie plus appliquée de notre travail a consisté à développer et tester des réacteurs photocatalytiques destinés à des prototypes de dépollution de l'eau. Pour ce, il est primordial de considérer les différents paramètres et les principales limitations dans ce domaine afin d'essayer de surmonter et lever les points durs. L'efficacité de la photocatalyse sur une quantité de polluants et sur un nombre de microorganismes n'est plus à démontrer à l'échelle du laboratoire [Ghazzal., 2008]. Néanmoins, beaucoup de chercheurs regrettent la faible partie des projets industrielle concernant l'étude, et le développement des réacteurs photocatalytiques.

Ceci est d'autant plus vrai que les applications de dépollution et de décontamination impliquent le traitement de débits très élevés. Beaucoup plus importants qu'à l'échelle du laboratoire. Ce qui induit des contraintes et des limitations supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique:

- diffusion de la lumière ;
- transfert de matière et turbulence ;
- vitesse de réaction ;
- homogénéité de l'effluent à traiter.

Le dimensionnement des réacteurs photocatalytiques a un effet sur la catalyse hétérogène (problèmes de diffusion, de transfert de matière et de chaleur) et ces réacteurs

incluent une source radiative dont l'utilisation et la mise en œuvre doivent être optimisées [Atheba., 2009]. On peut relever un certain nombre de paramètres influents sur ce type de réacteurs que l'on peut classer en deux catégories : les paramètres inhérents aux photoréacteurs et ceux liés à leurs conditions de fonctionnement.

II-2-1-Paramètres inhérents au réacteur

II-2-1-a-la masse de catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de connaître la surface du catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont essentiels dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur [Aliouche., 2007]. La figure (II-1) résume différents photoréacteurs de laboratoire et les zones de pénétration lumineuse pour différents chemins optiques :

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, et que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g/L ;
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, et que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

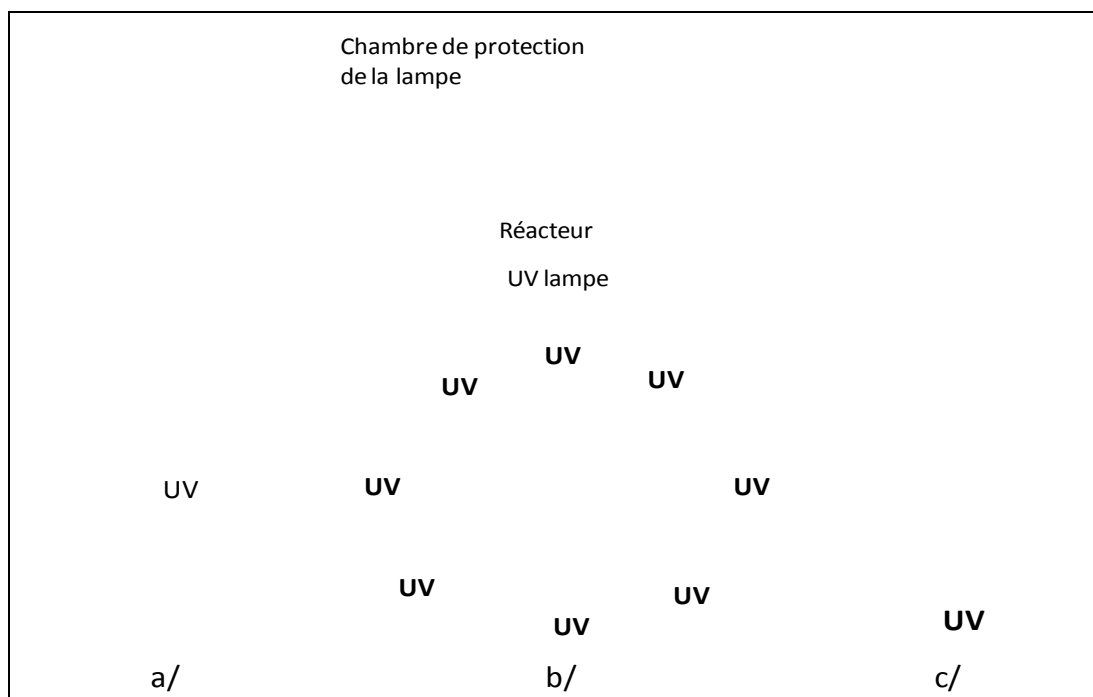


Figure (II-1) : Différents photoréacteurs de laboratoire et les zones de pénétration lumineuse pour différents chemins optiques.

Dans tous les cas décrits, un effet d'écran est produit quand la concentration en TiO_2 est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution.

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentration. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieur à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [Atheba., 2009].

II-2-1-b-Épaisseur du film

En suspension, l'activité photocatalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle une saturation est atteinte. La concentration à laquelle l'activité photocatalytique arrive à saturation correspond à la

quantité maximale de la surface de TiO_2 irradiée durant la réaction. Cette concentration dite « optimale » dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du polluant, la géométrie du réacteur, l'éclairement, la distance entre la lampe utilisée et les particules en suspension et des conditions opératoires.

Dans le cas du TiO_2 sous forme de couches minces, l'activité photocatalytique dépend essentiellement de l'épaisseur. Tada *et* Tanaka., (1997) ont étudié l'effet de l'épaisseur du film de TiO_2 déposé par sol-gel sur la cinétique de dégradation du 1,3,5,7-tetra methyl cyclotetrasiloxane (polluant) adsorbé à la surface de TiO_2 . En ce qui concerne la cinétique de dégradation du polluant, ils ont étudié deux configurations d'illumination (voir la figure (II-2)). La première consiste à irradier le film de TiO_2 au travers de l'interface Substrat/Catalyseur et la seconde s'effectue dans le sens Catalyseur/Substrat.

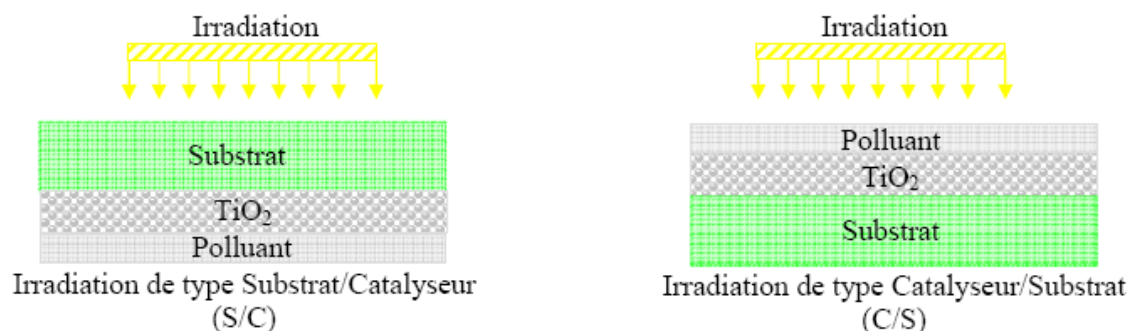


Figure (II-2) : Les types d'irradiations utilisées par Tada et Tanaka.

Les résultats obtenus par Tada *et al.*, (1997) indiquent que dans le cas d'irradiation Catalyseur/Substrat, la cinétique de dégradation du polluant augmente proportionnellement avec l'épaisseur avant d'atteindre un plateau. Dans le second cas où l'illumination s'effectue à travers le substrat (Substrat/Catalyseur), la vitesse de dégradation du polluant en fonction de l'épaisseur présente un maximum.

Anderson et Miller., (1998) remarquent que le flux lumineux absorbé par TiO_2 augmente avec l'épaisseur de la couche déposée. Ces observations ont été réalisées sur une gamme d'épaisseur allant de 40 à 240 nm. En générale l'épaisseur de la couche de TiO_2 est donnée par l'expression (II-1) suivante [Queffeulou ., 2009] :

$$e_{\text{TiO}_2} (\text{nm}) = 10^6 m_{\text{Ti}} (\text{g.cm}^{-2}) \frac{1. M_{\text{TiO}_2} (\text{g.mol}^{-1})}{\rho_{\text{TiO}_2} (\text{g.cm}^{-3}).M_{\text{Ti}} (\text{g.mol}^{-1})} \quad \text{Eq. (II-1)}$$

II-2-1-c -L'irradiance (l'éclairement)

L'irradiance (énergie lumineuse par unité de surface) diminue avec le carré de la distance à la source. Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'éclairement. La relation entre l'intensité lumineuse (Φ) et la vitesse de dégradation (r), s'exprime selon l'équation (II-2) :

$$r = k\theta_i\Phi^\alpha \quad \text{et } 1/2 < \alpha < 1 \quad \text{Eq. (II-2)}$$

k est une constante de vitesse et θ_i est le taux de recouvrement de l'espèce réactive considérée. Il est souvent rapporté dans la littérature [Ollis *et al.*, 1993] que la valeur de l'exposant α varie en fonction de la puissance lumineuse reçue par le catalyseur:

- (i) pour les faibles intensités (0-20 mW/cm²), la vitesse de dégradation des molécules en solutions augmente linéairement avec l'intensité de la lumière (l'équation tend à être du premier ordre ;
- (ii) pour des intensités intermédiaires (approximativement 25 mW/cm²), la vitesse évolue selon la racine carrée de l'éclairement ;
- (iii) pour des intensités élevées, la vitesse de la réaction photocatalytique devient indépendante de l'éclairement (α tend vers 1/2).

La figure (II-3) montre l'influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de photodégradation. Aux faibles éclaircements, la formation de paires e^-/h^+ est prédominante devant leur recombinaison. Alors que pour des éclaircements élevés la formation des paires e^-/h^+ se trouve en compétition avec leur recombinaison.

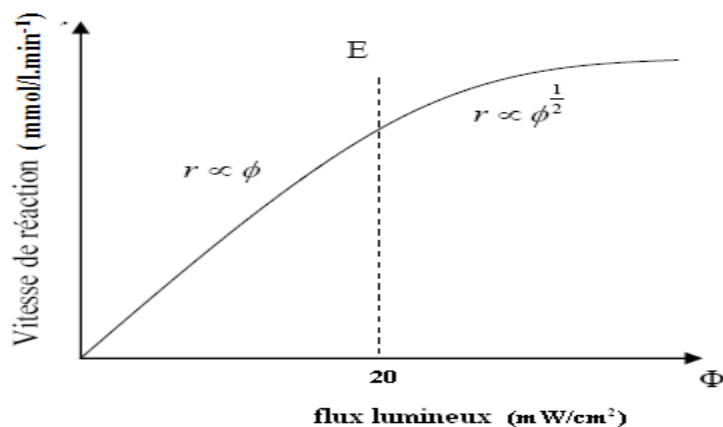


Figure (II-3) : Influence de l'éclairement sur la vitesse de photodégradation « r » [Ghazzal., 2008].

Ollis *et al.*, (1993) ont constaté que la vitesse de dégradation photocatalytique du phénol en solution était proportionnelle à $\Phi^{0,5}$ pour des valeurs élevées de flux lumineux alors qu'elle augmentait linéairement pour de faibles flux.

II-2-1-d- Effet de transfert de masse

Par transfert de masse, on entend le processus de transport d'espèces du sein de la solution vers l'interface photocatalyseur/solution.

En photocatalyse, la réaction s'effectue à l'interface Solution/Catalyseur dans un réacteur photocatalytique. Le phénomène de transfert de masse est de ce fait régi par le processus de diffusion des molécules de la partie dite homogène de la solution vers l'interface S/C. Dans un système concernant la dégradation de molécules en solution par photocatalyse en présence de TiO_2 en suspension, le transfert de masse n'est pas un phénomène limitant d'un point de vue cinétique [Ghazzal., 2008].

Par contre, dans un système où le TiO_2 est immobilisé sous forme de film, le phénomène de transfert de masse est plus important et se présente comme l'un des facteurs limitant de la cinétique de dégradation en photocatalyse hétérogène. Durant la réaction photocatalytique, la dégradation des molécules présentes à l'interface Solution/Catalyseur conduit à la création d'un gradient de concentration. Le gradient de concentration est localisé dans une « *couche de diffusion* » d'épaisseur constante si la concentration de la solution est très grande. La couche de diffusion varie en fonction de la concentration de la solution réactive et surtout en fonction du débit imposé dans le réacteur photocatalytique [Malato et al., 1997].

II-2-2-Paramètres inhérents aux conditions de fonctionnement

Les conditions d'utilisation du photoréacteur sont aussi déterminantes pour son efficacité : elles orientent en grande partie sa géométrie ainsi que la mise en forme des particules photocatalytiques et la mise en œuvre du dépôt photocatalytique. Citons comme paramètres principaux :

II-2-2-a-La concentration initiale et la nature du polluant

L'effet de la concentration en polluant sur la vitesse de dégradation peut également s'expliquer par le modèle de Langmuir–Hinshelwood. La vitesse de dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable :

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

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a été rapidement utilisé en dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont «apparents». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H), il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur [Florence., 2004]:

- (a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,
- (b) le polluant et l'eau sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction, (r), est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant, θ_x . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad r = -\frac{dC}{dt} = k_r \cdot \theta_x = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_s \cdot C_s} \quad \text{Eq. (II-3)}$$

$$\text{Cas (b)} \quad r = -\frac{dC}{dt} = k_r \cdot \theta_x = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Eq. (II-4)}$$

Avec C_0 , la concentration initiale ; k_r , la constante de vitesse de la réaction ; K , la constante d'adsorption du réactif ; C , la concentration au temps t ; K_s , la constante d'adsorption du solvant ; C_s , la concentration du solvant (si le solvant est de l'eau $C_s \sim 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme $C_s \gg C$, on peut alors considérer C_s quasiment constante, et la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations (II-3) et (II-4) et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} \cdot t \quad \text{Eq. (II-5)}$$

$$\text{Cas (b)} \quad \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K \cdot t \quad \text{Eq. (II-6)}$$

- Si C_0 , très faible ($C_0 < 10^{-3} \text{ M}$), $K_s C_s$ est $\ll 1$), les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad \text{Eq. (II-7)}$$

Avec K_{app} , la constante de vitesse apparente.

- Si les concentrations $> 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, ($K_s C_s \gg 1$), la vitesse de réaction est maximale et d'ordre 0. On obtient alors :

$$(C_0 - C) = k_r \cdot t \quad \text{Eq. (II-8)}$$

Ainsi, si l'on trace $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente K_{app} , (voir la figure (II-4)). Pour connaître k_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 .

De plus, il existe de nombreux composés dont l'oxydation passe par des intermédiaires qui désactivent le photocatalyseur. C'est notamment les composés contenant des hétéroatomes tels le soufre, le phosphore [Aliouche., 2007].

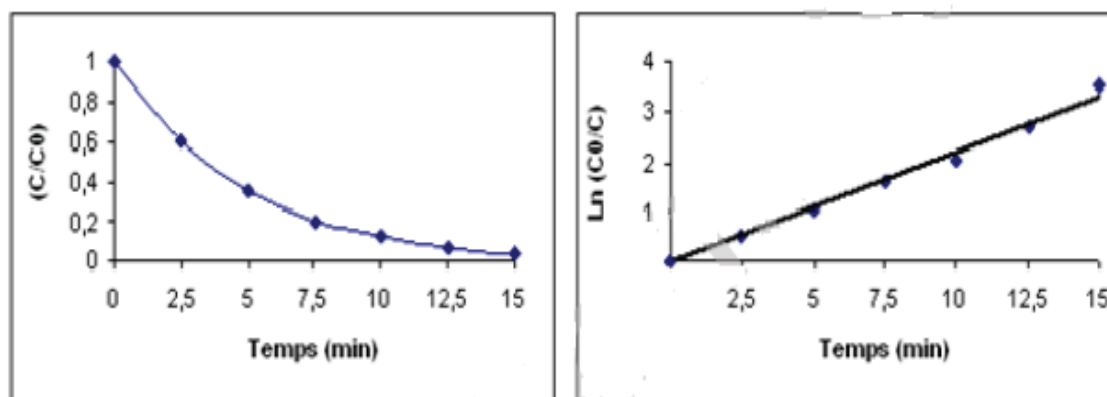


Figure (II-4) : Exemple de courbes types pour les cinétique de photodégradation

[Aliouche ., 2007]

II-2-2-b-La température

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température à cause de la bande interdite élevée du TiO_2 anatase ($3,2\text{eV}$). L'activation de TiO_2 est un processus photonique et non thermique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 80°C . Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C , pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [Josset., 2008].

II-2-2-c-Le débit

Les débits d'eau à traiter sont importants. Il est clair qu'à de tels débits, la surface active offerte par le réacteur doit compenser les temps de passage très courts dans le réacteur [Malato et al ., 1997].

Atheba., (2009) propose que trois conditions soit réunies pour un réacteur photocatalytique efficace:

- une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;
- une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;
- l'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

A partir de ces différents paramètres, il est possible d'élaborer de multiples réacteurs de géométrie et spécificités différentes. La nature et la structure du photocatalyseur sont une caractéristique importante dans un système de dépollution d'eau sous une lumière solaire ou artificielle.

II-2 -3- Les différents types de photoréacteurs

Bien que le nombre de publications concernant les photoréacteurs reste encore faible par rapport à celui traitant des photocatalyseurs, il est en constante augmentation. La « conception » du photoréacteur n'est pas le but principal des recherches en photocatalyse, ce domaine n'a été développé que depuis le début des années 1990. Pour cela, nous allons présenter les options envisageables pour la conception d'un réacteur, puis présenter quelques réacteurs originaux qui ont pour vocation de transférer les prototypes photocatalytiques.

II-2-3-1- Photocatalyseur « catalyseur »

Le catalyseur le plus employé est, comme nous l'avons déjà signalé, le dioxyde de titane TiO_2 . Il peut être utilisé soit sous forme de poudre et mis en suspension directement dans l'effluent à traiter, soit sous forme de film immobilisé sur un support.

1-Photocatalyseur en suspension

C'est le type de photoréacteur le plus étudié pour le traitement de l'eau. En effet, dans des conditions optimales de concentration du photocatalyseur, ces systèmes conduisent à une très bonne dispersion des grains de catalyseur, à un excellent transfert de matière et une bonne illumination, car leur surface de contact avec l'effluent à traiter est supérieure à celle des catalyseurs supportés. Cependant, l'utilisation de suspensions nécessite une séparation et un recyclage du catalyseur difficile à mettre en œuvre (particules très fines) et coûteux en énergie. De plus le volume de solution irradiée est limité par l'effet d'écran dû à la fois aux molécules dissoutes et aux grains de TiO_2 en suspension [Josset ., 2008].

2-Photocatalyseur supporté

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport du photocatalyseur, ne nécessite pas de système de filtration [Horikoshi et al., 2002]. Plusieurs équipes ont procédé à l'immobilisation du TiO_2 sur :

- Les parois du réacteur,
- Des membranes céramiques,
- Des fibres de verre,
- Des membranes semi-perméables,
- Des fibres de silice tissées,
- Des anneaux ou billes de verre ou anneaux de Raschig,
- Des capsules imperméables,
- Du papier,
- Des fibres optiques.

Il est intéressant de signaler qu'il est impossible de supporter TiO_2 sur un polymère organique car cette matrice serait alors elle-même sujette à l'attaque par les ions radicalaires générés par le catalyseur lors de son irradiation UV [Josset., 2008]. Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des problèmes spécifiques [Horikoshi et al., 2002] :

- une diminution de la surface spécifique du catalyseur, qui induit la diminution du transfert de polluant de l'effluent vers le catalyseur.
- un relargage de TiO_2 dans la phase liquide.

Le développement des réacteurs photocatalytiques industriels passera aussi par la mise au point des catalyseurs supportés plus robustes et développant une grande surface spécifique.

II-2-3-2-Géométries

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour obtenir un maximum d'irradiation de la source lumineuse. L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. La figure (II-5) présente les différents types de réacteurs photocatalytiques.

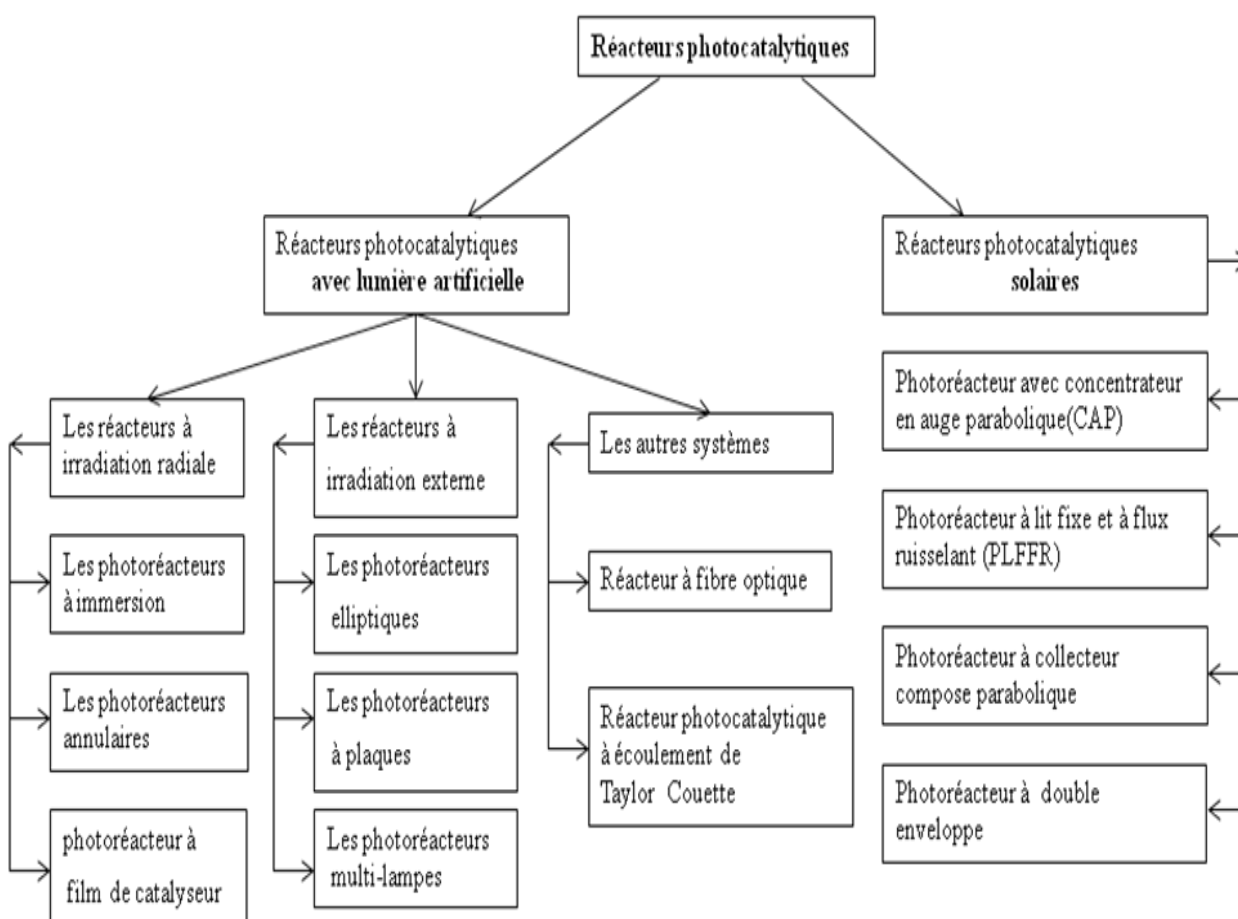


Figure (II-5): Schéma descriptif de différents types de réacteurs photocatalytiques.

En sélectionnant une configuration géométrique, il est nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui est obtenue dans le réacteur car c'est le facteur le plus important affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel (voir § (II-2-1-a)). Nous allons tenter de récapituler les principales géométries connues à ce jour dans ce domaine. Nous traiterons séparément les réacteurs éclairés artificiellement et les réacteurs solaires. Encore plus prometteurs en termes de consommation d'énergie renouvelable et très en phase avec les problématiques de développement durable.

II-2-3-2-1 Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle (Les photoréacteurs de laboratoires)

De nombreuses équipes travaillent en laboratoire sur des réacteurs photocatalytiques utilisant des photons UV provenant de lampes. Si les réacteurs diffèrent par des détails de construction (taille, fonctionnement batch ou recirculation, matériaux,... etc.), ils sont toutefois généralement conçus selon deux géométries distinctes [Huchon., 2006].

A- Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)

La solution irradiée circule autour de la source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un média photocatalytique. Les formes les plus courantes sont les suivantes :

A-a-Les photoréacteurs à immersion

Ce sont les réacteurs les plus simples utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau (Figure II-6a) ou supportés (Figure II-6b). Les catalyseurs supportés sont cousus sur un support de verre cylindrique, posé au fond du réacteur. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la solution. Ce système a l'avantage de pouvoir travailler en continu. De plus, cette configuration géométrique est très simple à mettre en place et permet d'obtenir une efficacité photonique très grande [Huchon., 2006].

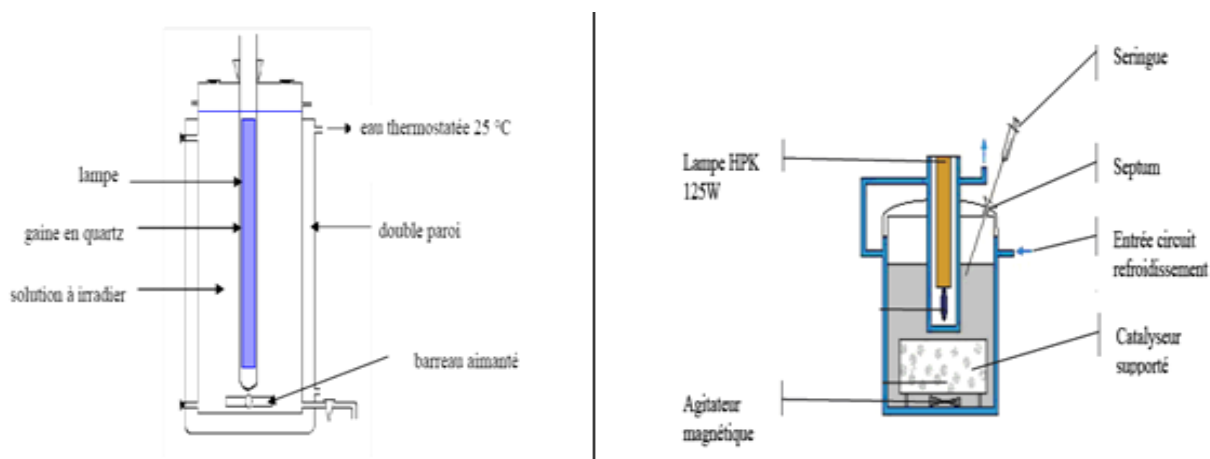


Figure (II-6): photoréacteur à immersion:

a) (catalyseur sous forme en suspension), **b)** (catalyseur supporté).

L'inconvénient majeur est lorsqu'on utilise le catalyseur sous forme en suspension, qu'il est possible de former un film de particules très fines à la surface de la lampe ce qui augmente la dispersion de la radiation lumineuse.

A-b-Les photoréacteurs annulaires

La zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce système permet de travailler en continu (réacteur ouvert) et discontinu (réacteur fermé). Le TiO_2 peut être enduit sur la paroi cylindrique de ce dernier ou supporté par un média (pHORéacteur à « film »). Pratiquement tous les photons émis par la lampe peuvent agir dans le milieu réactionnel. Si l'épaisseur de la solution est faible, il est possible d'ajouter un miroir autour du réacteur afin d'augmenter la quantité des photons dans le milieu réactionnel. Ils sont plus simple à réaliser (voir la (Figure (II-7a))). Généralement on distingue trois types.

• Photoréacteur annulaire à film déposé et débit constant

Le réacteur annulaire à film déposé favorise le contact entre le catalyseur et les photons. Le réacteur est constitué de deux tubes concentriques, le catalyseur est déposé soit en couche mince sur la paroi soit sur un support au niveau de la surface interne du plus grand des deux tubes, alors que la lampe se trouve au centre du plus petit tube (voir la figure (II-7b)). Cette configuration est la plus utilisée en laboratoire, pour l'étude de la cinétique de dégradation des eaux à traiter [Huchon., 2006].

- **Photoréacteur annulaire à lit fixe**

Le réacteur annulaire à lit fixe (voir la figure (II-7c)) permet de favoriser le contact entre le catalyseur et les polluants. Le catalyseur est immobile sur un support transparent permettant le passage de la source lumineuse : la lampe se trouve en position centrale. Toutefois, cette configuration est difficilement envisageable à l'échelle industrielle car l'irradiation du TiO_2 ne se fait pas de façon efficace si le lit dépasse 1,2 cm d'épaisseur [Danion et al., 2004].

- **Photoréacteur annulaire à lit fluidisé**

Les réacteurs à lit fluidisé permettent un éclairage plus homogène du catalyseur contrairement aux réacteurs annulaires à lit fixe et donc d'optimiser l'activation du TiO_2 . (Voir la figure (II-7d)). Ces réacteurs sont utilisés uniquement avec de faibles débits d'effluent [Danion et al., 2004].

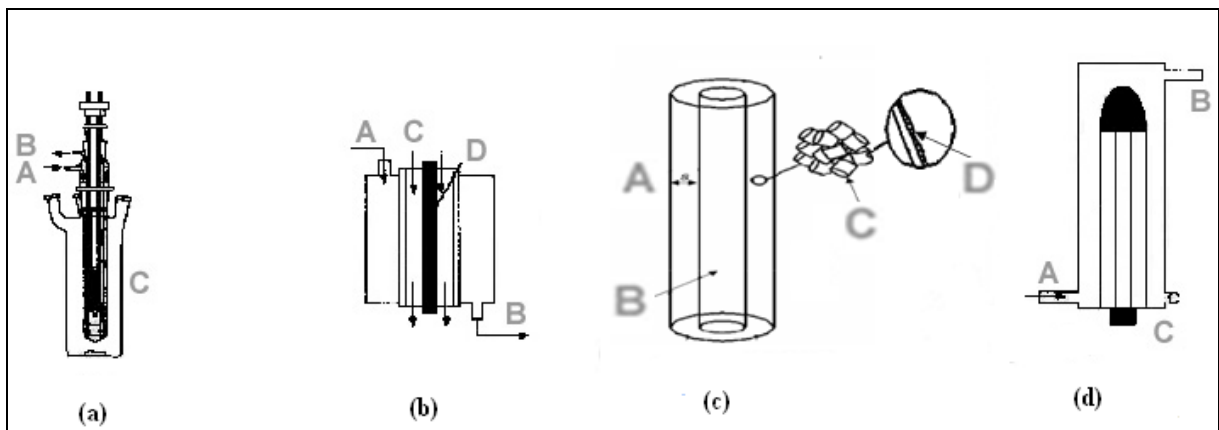


Figure (II-7) : Photoréacteurs annulaires.

(a) photoréacteur annulaire : A) entrée de l'eau de refroidissement, B) sortie de l'eau de refroidissement, C) lampe.

(b) photoréacteur annulaire à débit constant : A) arrivée des réactants, B) sortie des produits, C) liquide de refroidissement, D) lampe.

(c) photoréacteur annulaire à lit fixe A) épaisseur du lit, B) lampe, C) support de catalyseur, D) couche de catalyseur.

(d) photoréacteur à lit fluidisé : A) arrivée des réactants tangents à la lampe, B) sortie de l'eau de refroidissement, C) lampe.

B -Les réacteurs à irradiation externe

Ils utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparentes possibles à la lumière

afin de ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes [Huchon., 2006]. Les formes les plus courantes sont les suivantes :

B-a- Les photoréacteurs elliptiques

Le réacteur cylindrique et la lampe sont placés au centre d'un cylindre réfléchissant elliptique. Dans cette géométrie, la majeure partie des photons arrivent sur le réacteur après réflexion sur la surface réfléchissante. Il a été montré que l'énergie n'est pas uniforme dans le photoréacteur, et que l'intensité dépend des paramètres de l'ellipse (figure (II-8)). Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part.

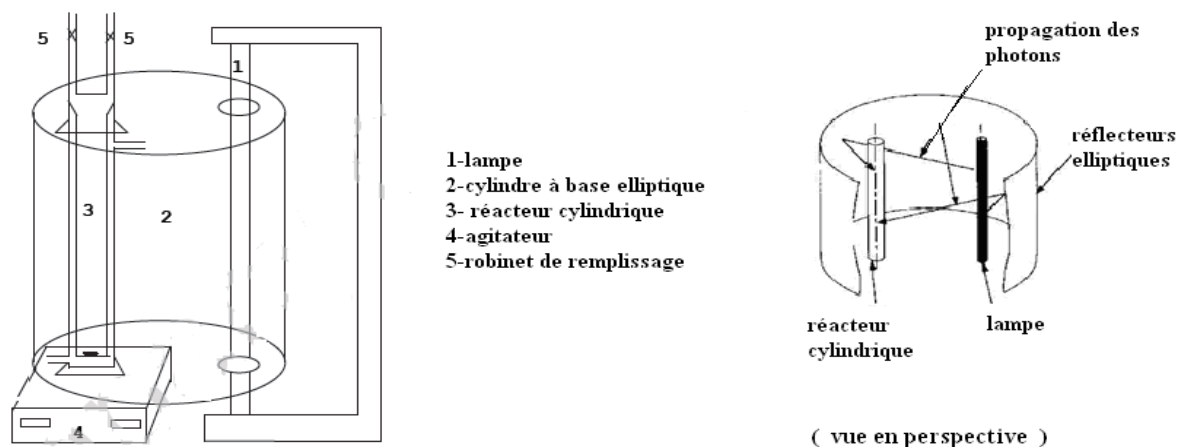


Figure (II-8) : Photoréacteur elliptique.

B-b- Les photoréacteurs à film de catalyseur à irradiation extérieure

Le réacteur cylindrique et le catalyseur sont posés sur la paroi interne du photoréacteur, l'irradiation se fait à l'extérieur du réacteur (figure (II-9)).

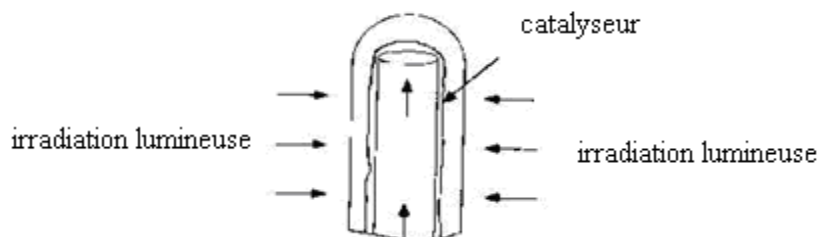


Figure (II-9): Photoréacteur à film tombant de catalyseur à irradiation extérieure

B-c- Photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure

La source lumineuse se trouve en position latérale et le gel de silice est l'un des matériaux les plus intéressants pour supporter le catalyseur. En revanche, le TiO_2 possède des caractéristiques de fluidisation limitées et les particules de catalyseur peuvent se détacher et être entraînées en sortie de réacteur (voir la figure (II-10)).

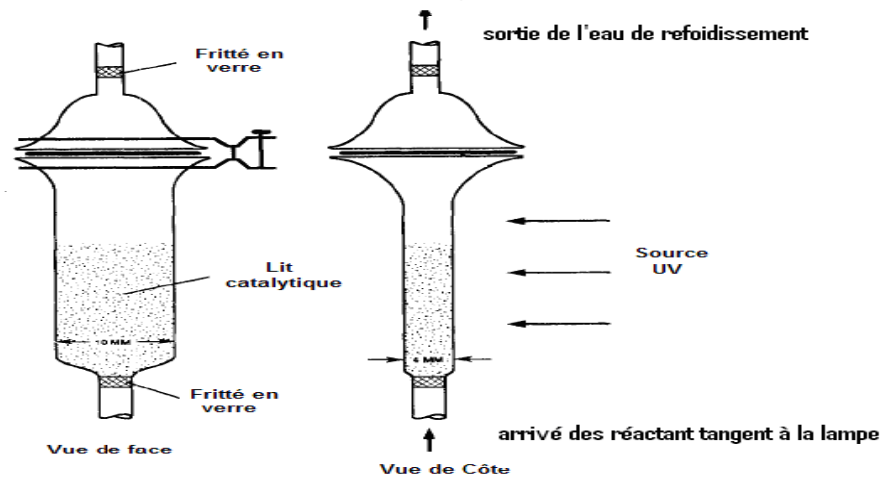


Figure (II-10) : Photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure.

B-d- Les photoréacteurs multi-lampes

Le réacteur photocatalytique est un cylindre, entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes car elles ont une puissance très faible, généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes au centre, (voir la figure (II-11)).

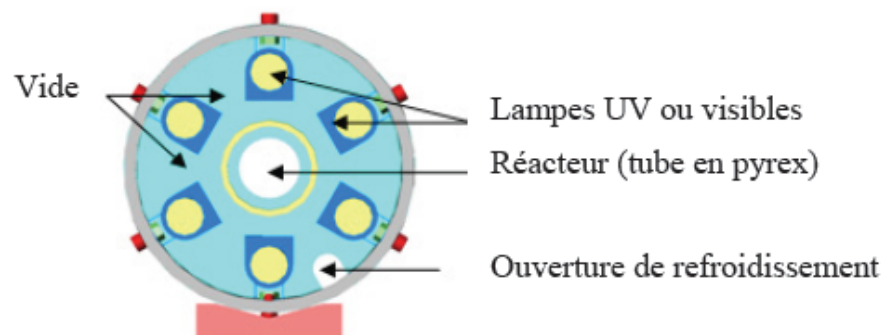


Figure (II-11): Photoréacteur multilampe : Coupe transversale du réacteur photocatalytique.

C - Autres systèmes

Des équipes ont cherché à développer des réacteurs rompant avec les géométries classiques pour optimiser l'éclairage du catalyseur, l'agitation de l'effluent ou la consommation énergétique. Parmi ces réacteurs, citons par exemple le réacteur à fibre optique où l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparente aux ultraviolets. Elles sont couvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice. En utilisant ce système, on limite la perte d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du TiO_2 sur ces fibres (voir la figure (II-12)), Le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette (voir la figure (II-13)), est un autre exemple de conception originale. Le transfert de matière de la solution à traiter est assuré par un vortex de Taylor, créé par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis à un vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en tous points du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur.

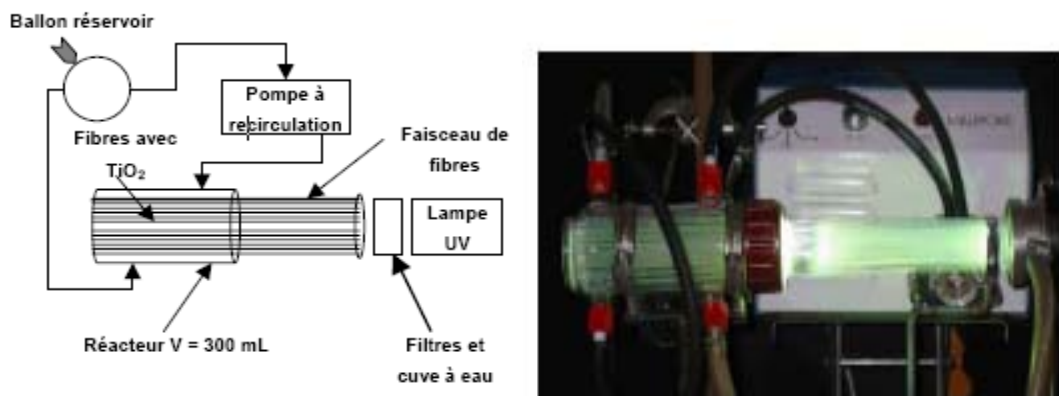


Figure (II-12) : Montage expérimental du photoréacteur à fibre optique [Danion et al., 2004].

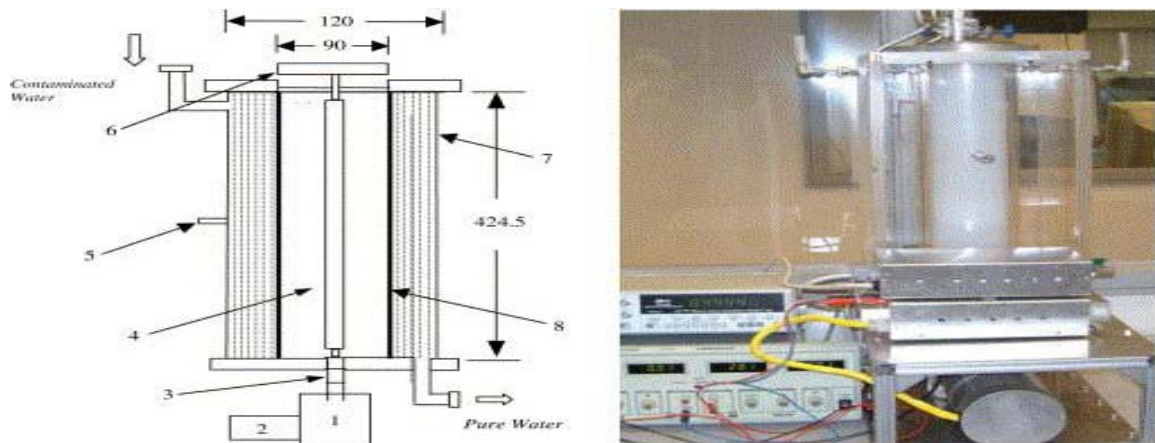


Figure (II-13) : Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor [Dutta et al., 2004]. :

- | | |
|--------------------------------|--|
| (1) moteur, | (5) Le point de prélèvement d'échantillons, |
| (2) régulateur de vitesse, | (6) porte-lampe, |
| (3) d'accouplement de vitesse, | (7) cylindre extérieur, |
| (4) la lampe UV | (8) cylindre intérieur enduit du catalyseur TiO_2 |

II-2-3-2-2-Les photoréacteurs solaires (semi – industriels)

Les réacteurs semi-industriels sont faits à partir de collecteurs solaires ; lesquels sont 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, on peut regrouper les collecteurs en trois grandes catégories :

- Les photoréacteurs non- concentrateurs ou à basse température (moins de 150°C).
Généralement, se sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. (voir la figure (II-14)).
- Les photoréacteurs à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150° à 400°C), utilisé pour les applications photochimiques au traitement de l'eau.
- Les photoréacteurs à forte concentration ou à haute température (plus de 400°C).
C'est le système le plus en vue actuellement, particulièrement pour ses applications photochimiques.

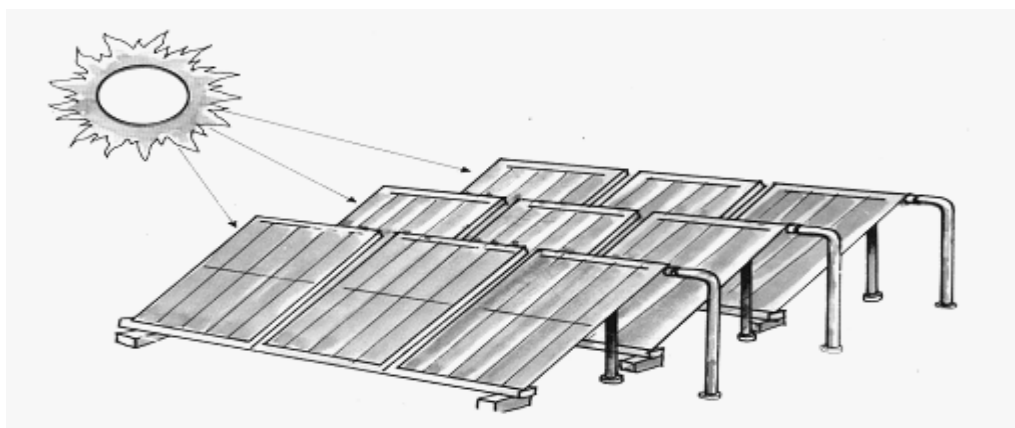


Figure (II-14) : Les capteurs solaires plans.

Il existe plusieurs types de collecteurs comme par exemple les collecteurs paraboliques (CP), les collecteurs paraboliques composés (CPC), et les collecteurs en V (voir la figure (II-15)).

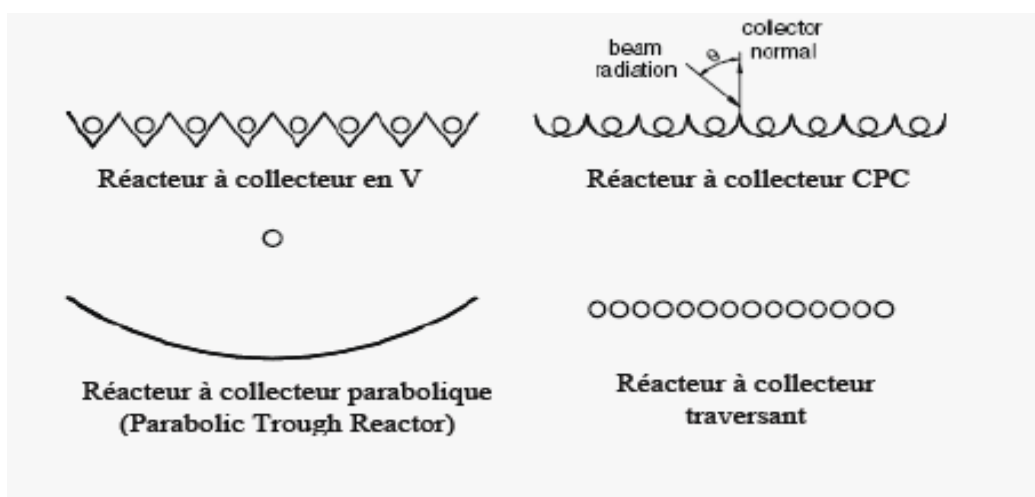


Figure (II-15) : Vue en coupe des collecteurs solaires de différents types de réacteurs

Cette classification ne convient pas à la conception de réacteurs photocatalytiques solaires, où la température est un facteur secondaire, le principal facteur étant la quantité de radiations accumulées. En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur, le processus étant spontanément exothermique [Huchon., 2006]. Par conséquent, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux usées se basent sur les deux premières catégories [Athba., 2009]. Différents modèles de réacteurs solaires ont été développés depuis une quinzaine d'années. On peut, à quelques variantes près, les regrouper en quatre grandes catégories :

- 1) Photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique (CAP), ou (Parabolic Trough Reactor) (PTR), figure (II-16).
- 2) Photoréacteur à flux ruisselant à lit fixe et (PFRLF) ou (Thin Film Fixed Bed Reactor) (TFFBR), figure (II-17).
- 3) Photoréacteur à collecteur composé parabolique ou Compound Parabolic Collector Reactor (CPC Reactor), figure (II-18).
- 4) Photoréacteur à double enveloppe ou (Double skin sheet Reactor), figure (II-19).



Figure (II-16): Capteur solaire à concentration en auge parabolique doté d'un système de suivi du soleil à deux axes.



Figure (II-17) : Capteur solaire à non-concentration utilisant le catalyseur supporté.
a) de type cascade, **b)** de type plan.



Figure (II-18): Pilote solaire (Photoréacteur à collecteur composé parabolique) utilisant des suspensions sur la plateforme permettant de dépolluer 300 litres d'eau par jour



Figure (II-19) : Photoréacteur à double enveloppe.

II-3-Les sources lumineuses

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux de photon. L'intensité photonique est régie principalement par deux principaux paramètres :

- la puissance du rayonnement lumineux,
- la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur (la distribution spectrale de la lumière émise par cette source).

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- la lumière solaire (naturelle),
- la lumière créée par des lampes (artificielles).

II-3-1-La lumière solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle [Athba., 2009]. Les radiations hors de l'atmosphère ont une intensité de 1367 Wm^2 et une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 μm , qui est réduit entre 0,3 et 3 μm lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les flux, les nuages,...). 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.

II-3-1-1-Le spectre solaire

Le spectre solaire de la figure (II-20) est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde correspondant à des couleurs. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde, (voir la relation (II-9):

$$E_{\text{ex}} = \frac{h_{\text{ex}} \cdot c}{\lambda_{\text{ex}}} \quad \text{Eq. (II-9)}$$

Cette relation montre que les radiations UV produisent une énergie élevée (domaine spectral compris entre 200 et 400 nm).

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi conducteur par un rayonnement UV. Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit [Athba., 2009].

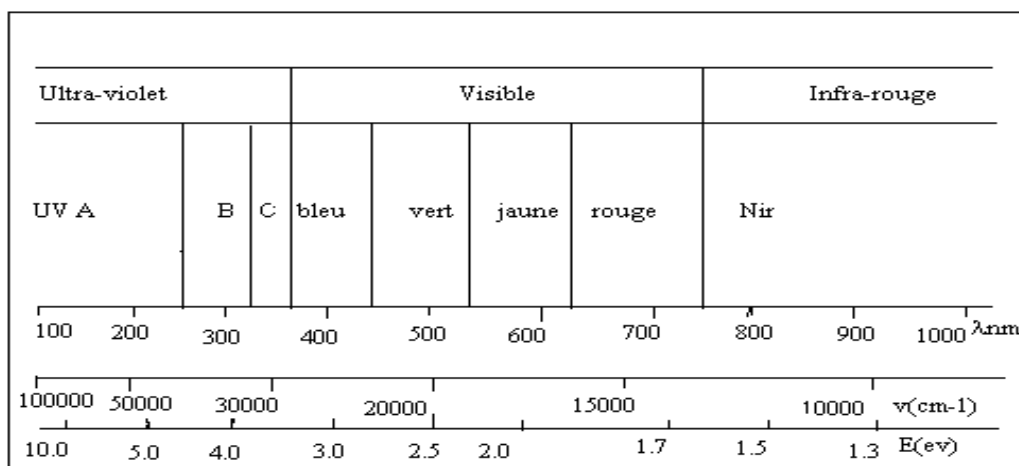


Figure (II- 20) : Spectre solaire [Jacques et Moser., 2005]

- La région UV-C : (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. C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse. En effet c'est dans ce domaine qu'absorbe le semi-conducteur (TiO_2).
- La région UV-B ; (280 – 315 nm) est typiquement la plus destructrice, Parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.
- La région UV-A ; (100 – 280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

II-3-1-2-L'enseillement

La durée d'exposition d'un lieu au soleil (enseillement) est un paramètre important pour l'installation de plateformes solaires pour la photocatalyse. Toutes les publications disent que les tests de performances des substrats polluants mentionnent une irradiation UV artificielle de flux lumineux Φ situés entre 6 et 80 W m^{-2} [Ghazzal., 2008], lesquels sont parfaitement représentatifs du flux UV émis par le soleil, comme le montre la figure (II-21).

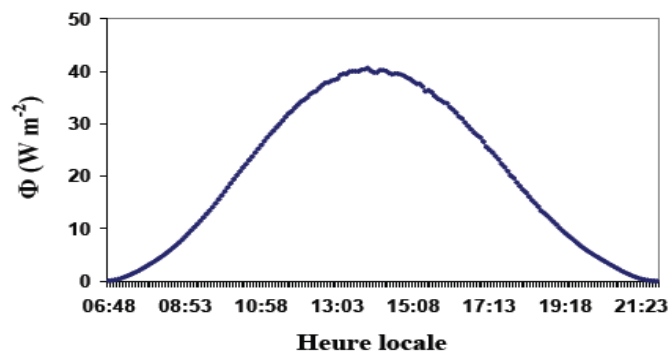


Figure (II-21) : Puissance de l'irradiation UV solaire mesurée à plateforme solaire.

II-3-1-3-L'adsorption de l'énergie solaire

Le TiO_2 est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse ; cependant la largeur de sa bande interdite (3.2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 390 nm. Ce domaine représente une faible partie (entre 3 et 4%) du spectre solaire [Barka et al., 2008] comme présenté dans la figure (II-22). Ceci limite significativement l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation (ou d'activation) en photocatalyse.

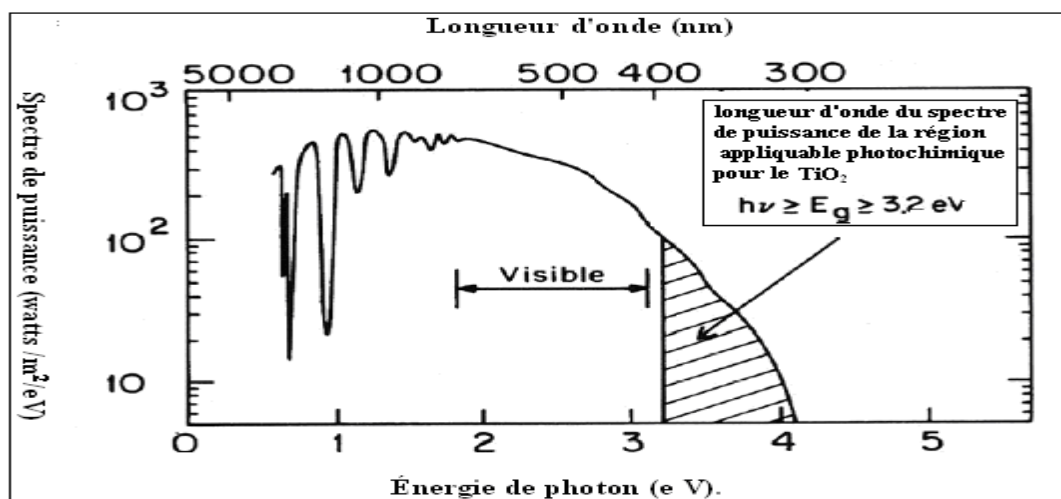


Figure (II-22) : Spectre solaire du soleil au zénith mesuré au niveau de la mer [Ghazzal., 2008].

Cependant, l'irradiation solaire est disponible seulement pendant des heures de jour et son intensité dépend de la latitude terrestre et les conditions atmosphériques. En outre, le coût de terre et la disponibilité peuvent également être un inconvénient important, car ces réacteurs ont une géométrie planaire. Les réacteurs photocatalytiques illuminés par des sources d'artificiel de rayonnement UV ont représentent un système plus facile.

II-3-2-La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requis dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation [Linsebigler et al., 1995].

- Les lampes à arcs ;
- Les lampes à incandescence ;
- Les lampes fluorescentes ;
- Les lasers.

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

- la bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source ;
- le flux photonique émis par la source dans le domaine spectrale utilisé ;
- la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

II-4-Conclusion

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée, mais encore sous-utilisée. Le développement des prototypes efficaces permet la mise en place directe de pilotes sur les sites industriels pour assurer le traitement d'effluents pollués. Ce qui implique une étude bibliographique afin de faire le choix du photoréacteur pour traiter les effluents liquides, et donc présenter les spécificités et les performances d'un certain nombre de réacteurs photocatalytiques (photoréacteurs de laboratoires et solaire). Dans ce chapitre le photoréacteur artificiel (lampe UV et TiO_2 supporté ou la lumière est d'incidence extérieure) est détaillée car d'après l'étude de tous les types de réacteurs c'est celui qui est choisis pour continuer le travail afin de catalyser la réaction de dégradation. Et puisque ce

chapitre réunit l'étude de tous les photoréacteurs cités dans la littérature le tableau récapitulatif (II-1) présente un résumé de ce chapitre.

Tableau (II-1) : présentation de quelques photoréacteurs [Josset ., 2008].

Type	TiO ₂ suspendu	TiO ₂ fixé	Description
Réacteur annulaire	x	x	Consiste en deux tubes concentriques entre lesquels s'écoule l'effluent. La lampe est placée au centre.
Réacteur multitubulaire		x	Cylindre contenant 54 tubes recouverts sur leur extérieur du photocatalyseur. La lumière est distribuée via des réflecteurs. Grande surface active.
Réacteur rempli		x	Cylindre contenant soit de la laine de verre, des billes de verre ou une grille de verre recouverte de photocatalyseurs. Problème de perte de charge et d'illumination.
Réacteur serpentin		x	Tube de verre enroulé de la lampe dans lequel circule l'effluent à traiter. Forte illumination, mais problèmes d'hydrodynamique possible.
Réacteur à lampe U		x	Les lampes immergées sont recouvertes sur leur extérieur par le photocatalyseur. Grande surface active .Problème d'hydrodynamique.
Réacteur à film tombant		x	Le fluide à traiter est injecté sous forme de film sur le photocatalyseur, la lampe étant centrale. Minimise l'effet d'ombrage.
Réacteur à lit fluidisé	x		Grande masse de catalyseur non. Problèmes d'attrition .Partes de charge.
Réacteur ascendant ouvert	x		Les lampes immergées sont placées perpendiculairement à l'écoulement ascensionnel.
Réacteur à membrane avec système de filtration	x		Consiste en une unité de type réacteur annulaire et une unité de séparation avec une membrane pour ultrafiltration.
Réacteur à écoulement tourbillonnaire	x		Constitué de deux disques de verre. La suspension est injectée tangentiellement sur le bord de disque, créant ainsi un tourbillon qui assure un bon mélange .L'effluent quitte le réacteur par le centre du disque supérieur.
Réacteur à écoulement de Taylor	x		Deux cylindres concentriques dont l'interne tourne, provoquant ainsi des turbulences et assurant un bon mélange.
Réacteur à fibres optiques		x	Le photocatalyseur est déposé sur des fibres optiques, l'éclairage se faisant ainsi de l'intérieur .Grande efficacité. problèmes de couts et de rendements.
Réacteur parabolique	x	x	Réacteur solaire concentrant la lumière. A été validé sur bactéries.

Partie II

Etude expérimentale

Chapitre III

Systemes étudies et outils expérimentaux

III-1-Introduction

De nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau parmi eux les acides carboxyliques, les composés phénoliques, les composés chlorés, les composés azotés et les composés soufrés et ceci est pour effectuer la dégradation des polluants, tels que les pesticides, les huiles, et les colorants.....etc. D'après notre étude bibliographique sur l'intérêt de la photocatalyse dans la dégradation des composés organiques nous constatons que jusqu'à ce jour les travaux sur ce domaine restent insuffisants, et donc d'après son efficacité, nous choisissons d'effectuer nos expériences environnementales autour de ce sujet si intéressant.

Ce chapitre présente les modes de fonctionnement et les caractéristiques des composés modèles choisis. Dans la première partie, nous décrivons la mise au point d'un réacteur permettant d'évaluer l'activité photocatalytique de TiO_2 déposé sur des plaques de verre en présence de l'UV. La cinétique de dégradation du polluant est suivie par spectrophotométrie UV dans un photoréacteur. Dans la deuxième partie, nous parlons des modes opératoires utilisés dans cette cinétique de dégradation afin de définir les conditions optimales du test photocatalytique dans ce réacteur.

III-2-but du travail

Il est très important de rappeler dans cette partie l'objectif principal de cette étude, qui est la réalisation expérimentale d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle exploitation dans les domaines des procédés de dépollution de l'eau usée. Ainsi que d'optimisation les conditions de fonctionnement d'un réacteur photocatalytique au niveau du laboratoire (utilisation de la lumière artificielle (lampe UV)). Ce travail consiste à étudier la dégradation d'une eau polluée par des polluants non biodégradables ; l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, et le nitro-4-phénol). Ils ont été choisis comme polluants organiques modèles, car ils contiennent un cycle aromatique, comme de nombreux polluants organiques des eaux usées, mais conservent une structure relativement simple. Pour l'essai d'un réacteur innovant adapté sous forme de prototype pour une utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux usées on préfère généralement les réacteurs fermés pour les raisons suivantes :

- Ils occupent une surface moins importante,

- Ils permettent d'éviter la pollution due aux particules en suspension dans l'air,
- Ils limitent du personnel aux rayons UV,
- Leur conception modulaire en facilite l'installation.

Deux principes fondamentaux ayant orienté la conception de ce prototype sont les suivants :

- ❖ Utilisation d'un catalyseur supporté permettant d'éviter un post-traitement de filtration du photocatalyseur pour sa récupération et son recyclage ;
- ❖ Irradiation UV artificielle pour des cinétiques de traitement plus rapides que les procédés solaires, préférables dans le cas d'une utilisation industrielle.

III-3-Dispositifs expérimentaux

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de notre réacteur : le photoréacteur, système d'irradiation, la surface catalytique, et système d'agitation. On donnera ensuite un aperçu sur les techniques d'analyse utilisées.

III-3-1-Photoreacteur (à irradiation externe, catalyseur supporté)

Nous avons utilisé le montage expérimental schématisé sur la figure (III-1). Ce réacteur est constitué d'une cuve agitatrice dans laquelle la solution initiale est inchangée. Nous commençons par remplir le réacteur par 1l d'eau distillée, auquel on soustrait le volume de solution mère que l'on va injecter par la suite dans le réacteur pour parvenir à la concentration voulue. Par exemple, si l'on désire obtenir une solution de polluant de concentration 20mg/l, on devra ajouter 20mL de solution mère concentrée à 1g/l à un volume de 980 ml d'eau distillé. La source UV dans ce cas est externe au réacteur et permet une activation optimale du TiO_2 , Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. L'ensemble de la mise en place (réacteur / agitateur / lampe) a été contenu dans une boîte en carton pour éviter la pénétration du rayonnement ambiant dans le réacteur ;(pour que TiO_2 n'ait pas d'activité photocatalytique parasite).

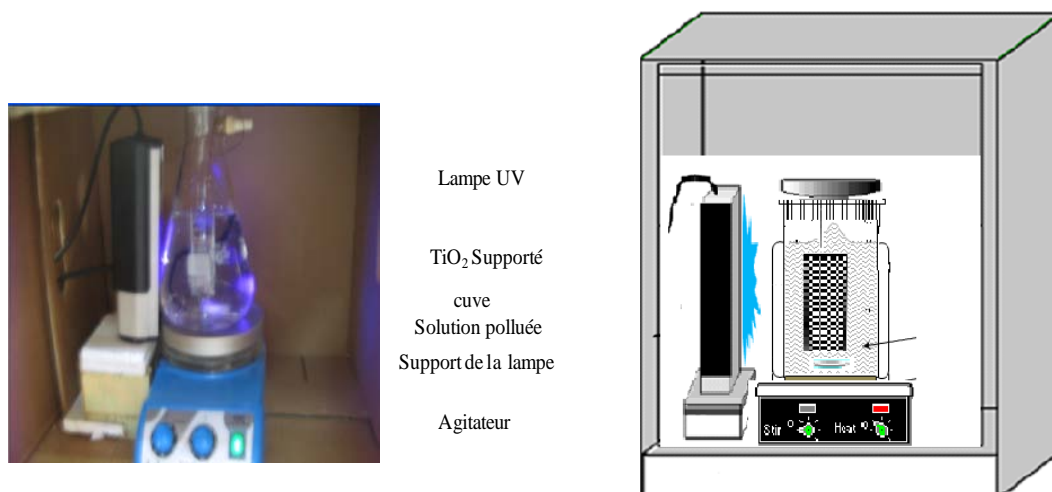


Figure (III-1) : Le montage expérimental utilisé.

Le test de dégradation photocatalytique est réalisé à température ambiante $20 \pm 5^\circ \text{C}$. Des échantillons prélevés de 0,3 ml sont analysés par spectroscopie UV. A l'instant $t = 0$, nous faisons le premier prélèvement, pour commencer notre cinétique d'adsorption. Cet échantillon est utilisé pour déterminer la quantité du polluant restant à l'équilibre en solution après son adsorption sur dioxyde de titane supporté. La lampe est ensuite allumée et préchauffée pendant 10 minutes [Huchon., 2006]. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 1, 2, 3, 4, 5, 6, et à 7 heures pour les analyser par spectroscopie UV-visible après dilution si nécessaire. La somme totale des volumes prélevés ne doit pas dépasser 10% du volume initial. Le pH est contrôlé au début et à la fin de chaque expérience. A la fin de cette pratique, les catalyseurs sont récupérés, et séchés à l'air ambiant pendant 12 heures, et sont réutilisés pour traiter une nouvelle solution de polluant.

III-3-2-Système d'irradiation

Pour simuler la lumière du soleil nous avons choisi le système d'irradiation où est utilisée une lampe UV. Sa radiation principale dans le domaine ultra-violet est à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de TiO₂ (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron – trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance. L'éclairement (intensité lumineuse) a été fixé à 7 mW.cm^{-2} afin de simuler l'intensité des UVA du spectre solaire sur terre [Harir., 2008]. Il correspond à un nombre de photons efficaces, absorbables par TiO₂ égal à de $1,7 \times 10^{17}$ photons / s. Le

spectre UV correspondant cette lampe (VL-4.L) donnée par le fournisseur est représenté sur la figure (III-2)

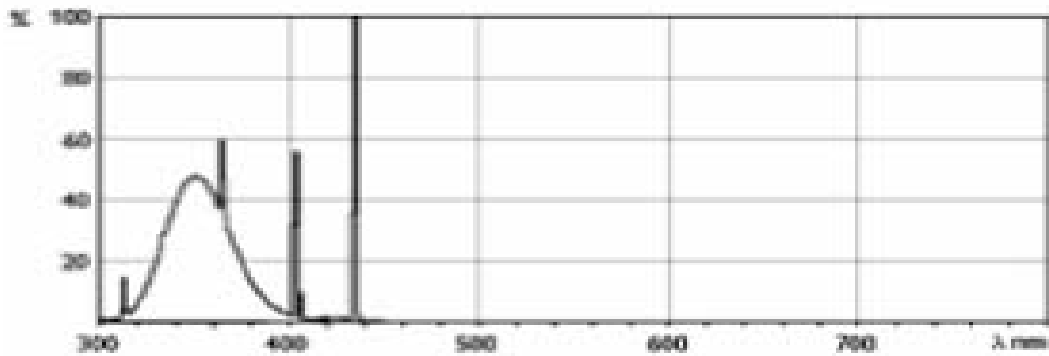


Figure (III-2) : Spectre d'émission de la lampe utilisée.

III-3-3-La surface catalytique

Le catalyseur de base que nous avons utilisé au cours des manipulations est le dioxyde de titane (TiO_2). L'utilisation fera appel à du dioxyde de titane immobilisé sur un côté d'une lame de verre (90 mm x 30 mm x 1.1 mm) comme catalyseur (figure (III-3)). L'épaisseur de la couche TiO_2 sur la lame de verre est de 30 nm (déposé par méthode sol-gel (voire l'annexe)).

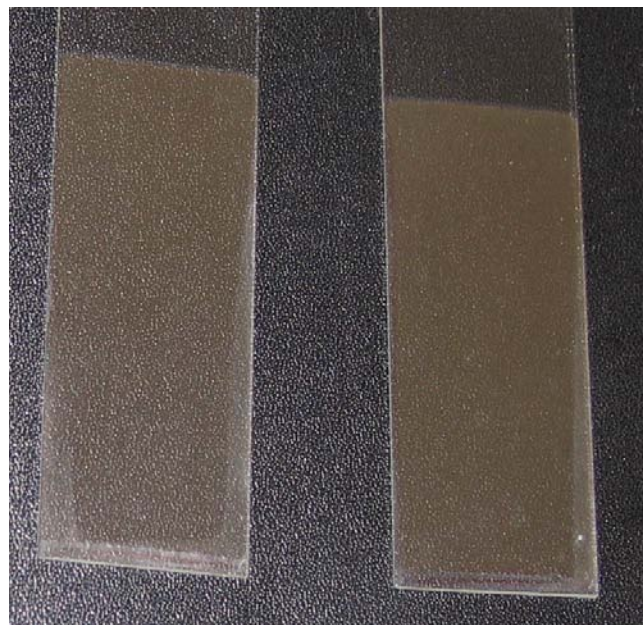


Figure (III-3) : Apparence visuelle des films TiO_2 obtenus par sol-gel.

III-3-4- Système d'agitation

L'homogénéité du milieu est assurée par un agitateur magnétique chauffant à 370 °C, (voir la figure (III-4)), leurs caractéristiques sont données dans le tableau (III-1) :

Figure (III-4) : Agitateur magnétique chauffant.

Tableau (III-1) : Les caractéristiques d'un agitateur utilisé.

Capacité	15 L
Vitesse	10 à 1200 t / min
température	(ambiante +10 °C) à 370 °C.
Ø plaque	155mm
L×P×H /poids	165×280 ×115mm/2,9Kg
Alimentation	230 V -50 Hz / 600 W

III-4-Mode d'analyse

III-4-1-pH mètre

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, HI 8521» (voir la figure (III-5)). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4. 7.

Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude à 0,1 mol.L⁻¹ suivant le pH désiré.

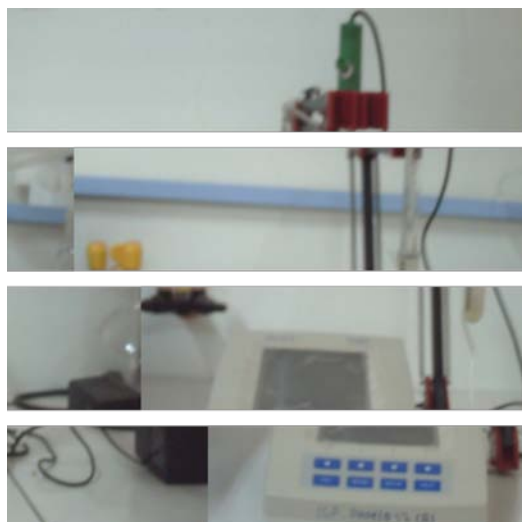


Figure (III-5) : pH-mètre du type « HANNA, HI 8521».

III-4-2-Spectrophotométrie UV/visible

III-4-2-1-Rappels théoriques

Nous avons suivi la technique photocatalytique, et la détermination de la concentration des polluants, et la détermination des densités optiques des solutions du polluant, à différents temps de réaction par spectrophotométrie dans le domaine d'UV, Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert (voir la relation (III-1)) qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration:

$$A = \varepsilon.C.L = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Eq. (III-1)}$$

Pour mesurer la concentration d'une espèce donnée par cette méthode, il faut soit une solution pure, soit connaître les concentrations des autres espèces présentes. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. La facilité et la rapidité d'utilisation sont les avantages de cette méthode. Un spectrophotomètre UV est constitué de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur (voir la figure (II-6)).

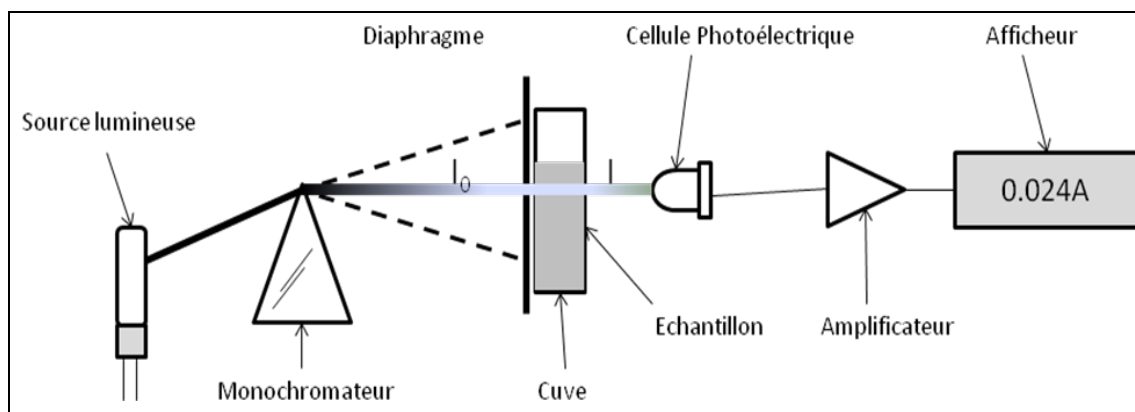


Figure (III-6) : Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

- **Source lumineuse** : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.
- **Monochromateur** : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.
- **Cuve** : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.
- **Détecteur** : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative.

III-4-2-2-La mesure de l'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ (voir la figure (III-7)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

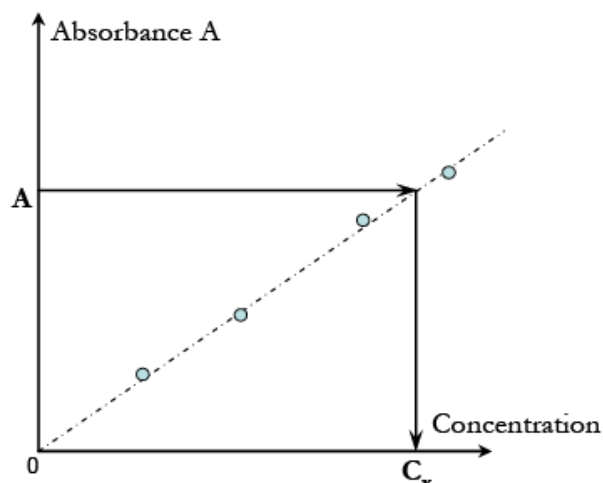


Figure (III-7) : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,8$ [Menana., 2010]. Une valeur maximale de 1,8 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant.

III-4-2-3-Méthode expérimentale de dosage

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est de type (spectro Scan 80DV-UV/Vis) présenté sur la figure (III-8) et il est de Gamme spectrale de 190 à 1100 nm. Nous avons réalisé les mesures dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV. Pour les composés modèles utilisés, les maxima d'absorption pour les quatre composés sont obtenus à une longueur d'onde

$\lambda_{max} = 315$ nm. La valeur maximale d'absorbance mesurée que nous nous sommes fixés est 1,6.



Figure (III -8) : Spectrophotomètre UV-Visible (Spectroscan 80D/80DV)

III-4-2-4-Etalonnage des solutions

Pour tous les produits étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Il faut s'assurer que les concentrations des échantillons analysés sont suffisamment faibles pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide du spectrophotomètre UV- Vis (Spectroscan 80D/80DV). Les résultats permettent d'établir la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée (λ) en fonction de la concentration (C).

III-5-Mode opératoire

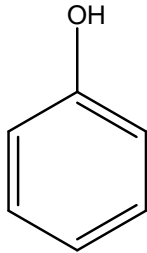
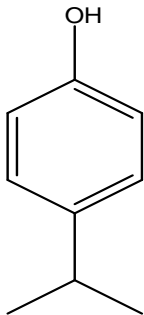
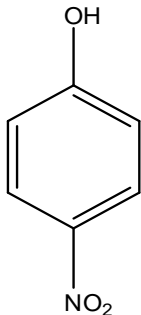
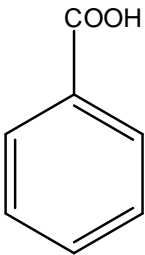
III-5-1-Critère de choix des polluants modèles

Les recherches faites sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés peu biodégradables au traitement physico-chimique, nous comptons parmi eux les composés aromatiques. Les polluants choisis pour cette étude sont l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, le nitro-4-phénol. Ce sont des produits présents dans les eaux usées industrielles, en particulier celles des industries pharmaceutiques et chimiques, Ils sont aussi présents dans les eaux de rejets

agro-alimentaires et agricoles (industries du vin, de l'huile d'olive,...) [Mills et al., 1994]. Cette grande diversité de sources de contamination implique l'utilisation de technologies de purification créatrices.

Le tableau (III-2) indique les principales caractéristiques physico-chimiques des composés organiques modèles étudiés.

Tableau (III-2) : Quelques caractéristiques physico-chimiques des composés organiques étudiés

	phénol	4-iso propyl phénol	Nitro-4 phénol	Acide benzoïque
Structure chimique				
Formule brute	C_6H_6O	$C_9H_{12}O$	$C_6H_5NO_3$	$C_7H_6O_2$
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	94,11	136,11	139,11	122,12
Point d'ébullition (°C)	182	360	331	249
Point de fusion (°C)	41	153	113,5	122
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée	Elevée	Elevée

Ces composés proviennent de ALDRICH (acide benzoïque, phénol, 4- iso propyl phénol et nitro-4-phénol) à (98-99)% de pureté)

Notre choix se base sur la fréquence de ces polluants dans les eaux résiduaires issues des industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaireetc.) et ceci aussi est due à :

- leur présence dans de nombreux effluents industriels ;
- leur non biodégradabilité ;
- leur solubilité élevée dans l'eau ;
- la possibilité de les analyser par spectroscopie UV;

- la faiblesse de leurs tensions de vapeur.

III-5-2-Choix du milieu de pollution

Toutes les expériences sont effectuées à partir de solutions préparées dans l'eau distillée, il a été choisie comme milieu de pollution, et ceci pour isoler nos polluants et savoir mieux leur comportement dans le milieu. Elle est caractérisée par un pH ~ 6 et une conductivité $< 10 \mu\text{s/cm}$ (quasiment nulle). Les concentrations initiales en composés organiques sont comprises entre $0.5 (10^{-4}) \text{ mol/l}$ et $1.75 (10^{-4}) \text{ mol/l}$.

III-5-3- Test d'oxydation photocatalytique en solution

Nous avons réussi à produire un dispositif expérimental simple pour tester l'efficacité épuratrice du TiO_2 déposé sur des plaques de verre en présence d'une lampe UV. Dans cette étude il est important de s'assurer que la dégradation du polluant est due au processus catalytique et non à l'effet du rayonnement ultra-violet (UV) ou à l'adsorption sur les parois du réacteur. Il est important de s'intéresser aussi aux effets suivants:

- Type de polluant ;
- Agitation ;
- pH de solution ;
- Nombre de plaque de catalyseur ;
- La concentration initiale en polluant.
- Présence de l'oxygène (O_2) ;

Sur le schéma (voir la figure (III-9)), on présenté l'organisation des essais.

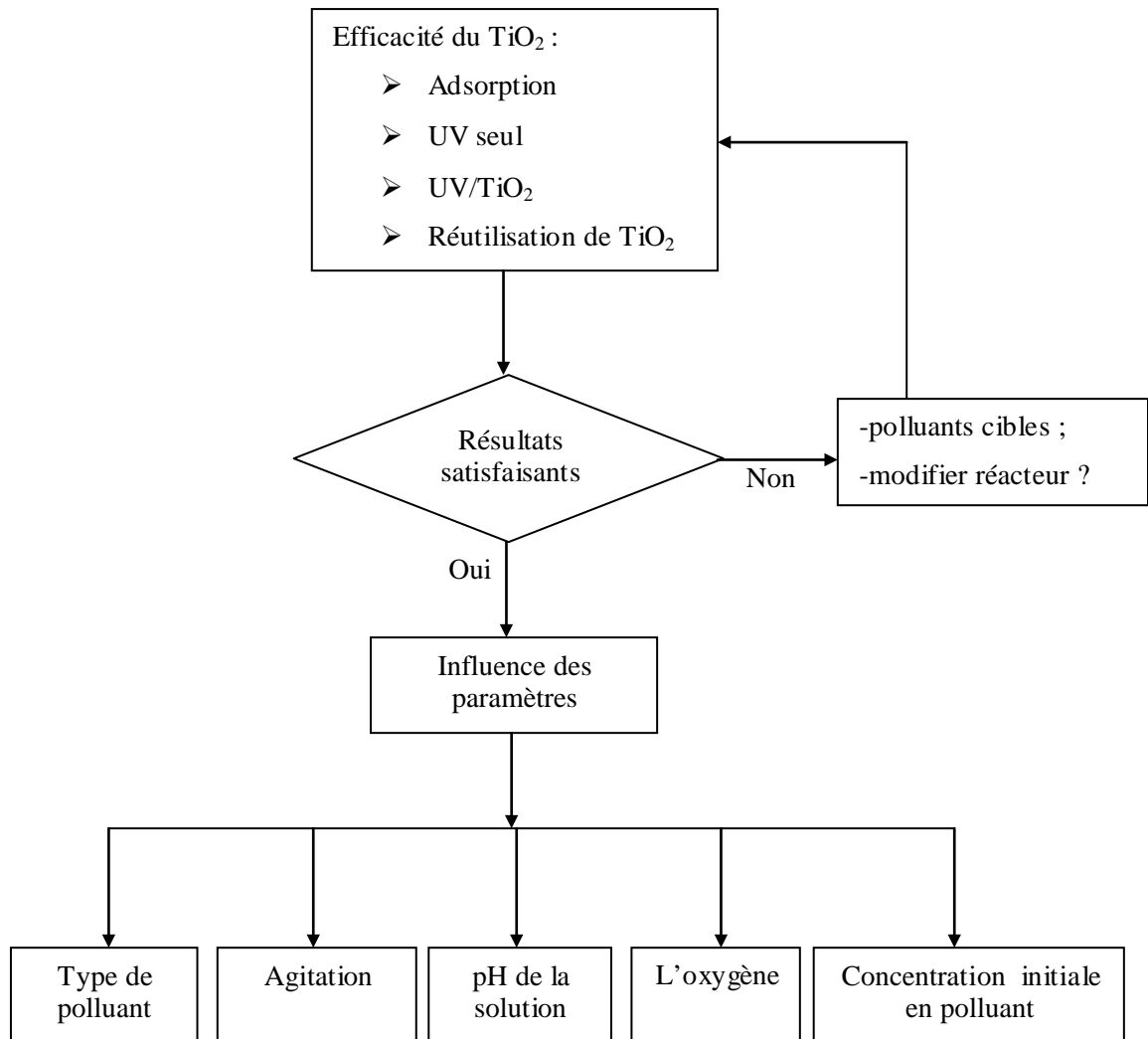


Figure (III-9) : Schéma descriptif des étapes suivies avec le réacteur utilisé

III-5-4-Déroulement de l'expérience

Toutes les expériences ont été réalisées à température et pression ambiantes. Le déroulement typique d'une expérience consiste à mettre en route l'illumination en même temps que l'alimentation du réacteur en liquide pollué. Dans de telles conditions la surface catalytique n'est pas saturée en réactif avant l'irradiation du catalyseur. Nous avons suivi ce plan de travail :

- La préparation des solutions des polluants ;
- l'introduction du catalyseur (TiO₂) supporté dans le réacteur ;
- les solutions du polluant sont agitées à l'obscurité pendant une heure avant irradiation afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption ;

- A des intervalles de temps réguliers (chaque une demi heure), un échantillon est prélevé afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure de pH et ensuite analysé par spectroscopie ultra-violette.

Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus, les analyses ont été répétées plusieurs fois.

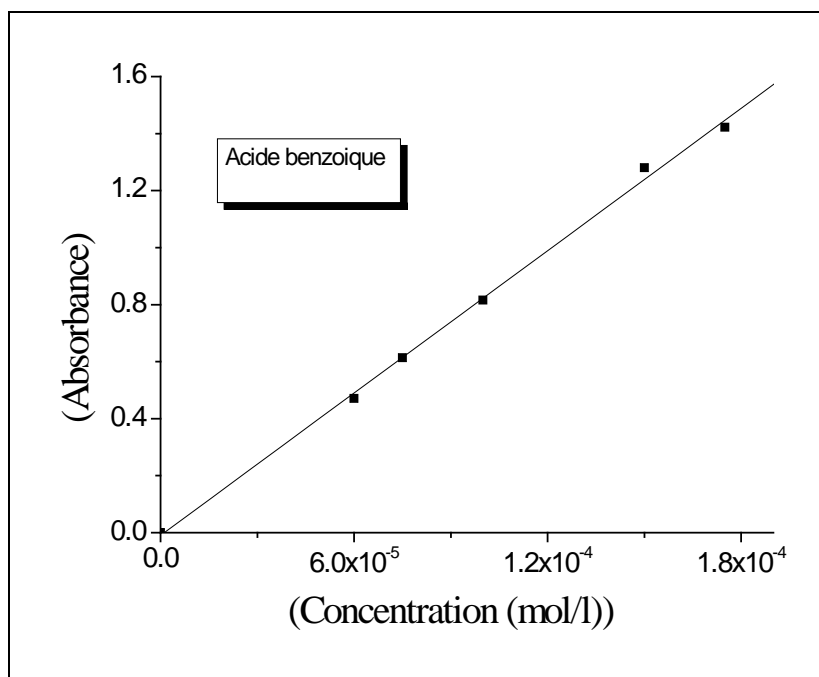
III-5-5-Préparation des solutions

Nous avons préparé les solutions mères en polluant (le phénol, le 4-iso propyl phénol, le nitro- 4 phénol et l'acide benzoïque) (9-13 (ppm)) par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions servir à l'analyse par spectroscopie UV, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage de l'appareil dans chaque cas de polluant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les techniques expérimentales.

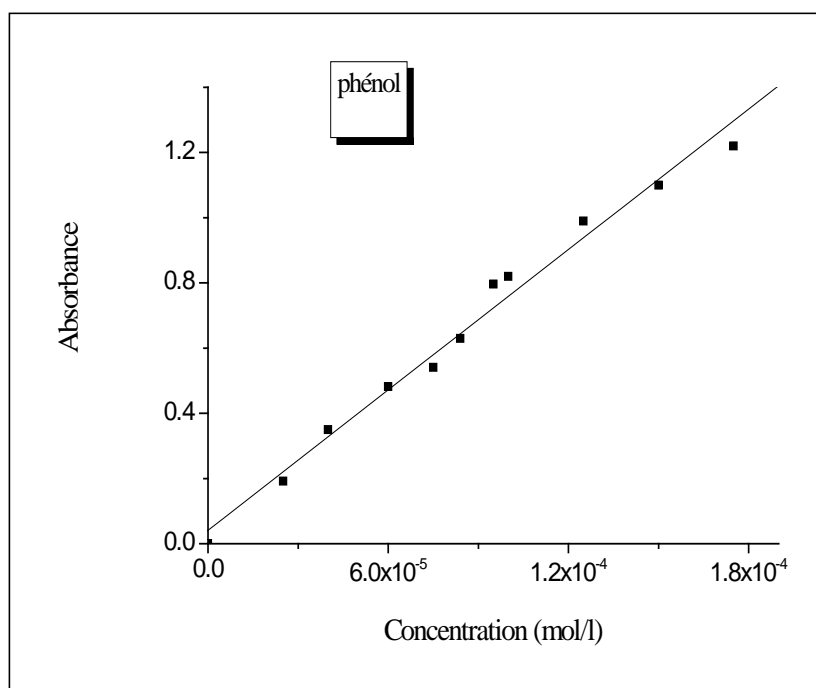
III-5-6- Protocole expérimental

Les longueurs d'onde maximums (λ_{\max}) d'absorption sont : 224, 270, 270,315 nm, respectivement pour l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol et le nitro4-phénol. Ces valeurs avoisinent celle rapportée dans la littérature. Donc nous avons utilisé ces longueurs d'onde pour faire les mesures par la suite.

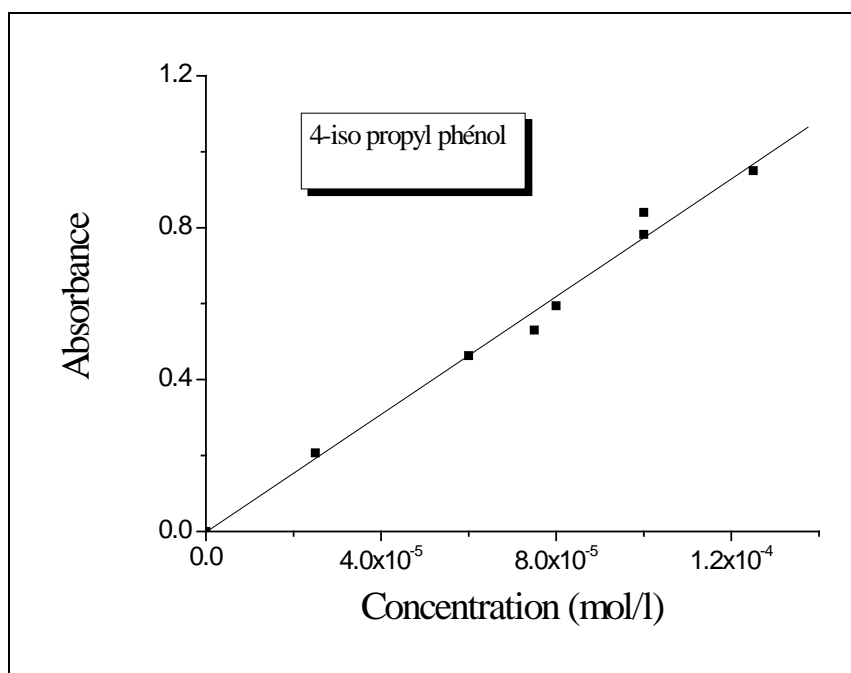
Nous avons réalisé l'étalonnage de l'appareil avec des concentrations en polluant allant de 0 à 20 mg/l et pour des concentrations supérieures, nous avons procédé à des dilutions. Les courbes d'étalonnage des quatre polluants sont montrées sur la figure (III-10). Les vitesses de dégradation du polluant ont été déduites à partir de l'évolution de l'absorbance de la bande principale à son maximum et c'est 224 nm pour l'acide benzoïque et 270 nm pour le phénol, le 4-iso propyl phénol et 315 pour le nitro -4-phénol.



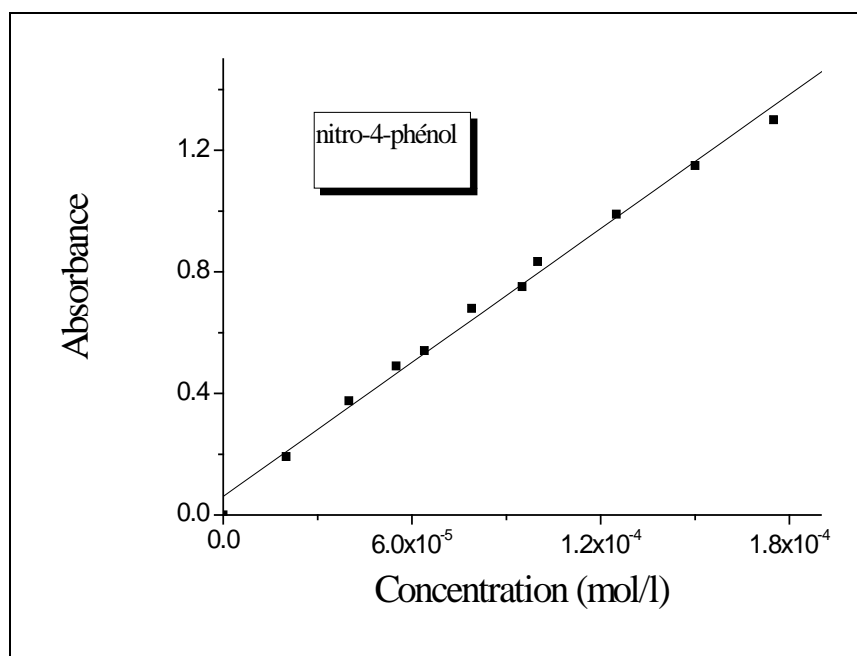
a) Acide benzoïque, $\lambda_{\max} = 224$ nm.



b) Phénol, $\lambda_{\max} = 270$ nm.



b) 4-iso propyl phénol, $\lambda_{\max} = 270$ nm.



c) Nitro-4-phénol, $\lambda_{\max} = 315$ nm.

Figure (III-10) : Courbes d'étalonnage UV/Visible des quatre polluants modèles étudiées.

Chapitre IV

Etude de la dégradation photocatalytique du polluant dans un réacteur fermé

IV-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la photodégradation d'un polluant, dans un milieu aqueux en présence de TiO_2 à 365 nm. Ce chapitre a pour but de tester notre réacteur photocatalytique, de présenter les résultats de dégradation obtenus avec le réacteur présenté dans la partie expérimentale, et d'examiner la cinétique de dégradation du polluant, en fonction du temps d'irradiation et l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique des polluants en présence de TiO_2 . D'autre part, on envisage de modéliser la cinétique de la réaction catalytique globale par la loi de Langmuir-Hinshlwood, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes d'adsorption-désorption et de la réaction chimique surfacique, ainsi que les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle.

IV-2-Etude paramétrique

Les résultats de dégradation par la photocatalyse des quatre composés modèles dans notre photoréacteur sont présentés avec le plan suivant :

- Évaluation de l'activité photocatalytique des films photoactifs dans un réacteur fermé parfaitement agité :

Avant toute étude de dégradation photocatalytique du polluant (acide benzoïque, phénol, 4-iso propyl phénol, ou nitro-4-phénol), il nous paraît important d'estimer leur adsorption par le photocatalyseur TiO_2 et leur photolyse directe où en étudiant les processus suivants :

1-Etude de l'adsorption des polluants sur le photocatalyseur TiO_2 :

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse, Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de nos quatre polluants, nous avons d'abord commencé par l'étude de leur adsorption sur le TiO_2 supporté, en respectant les conditions expérimentales suivantes :

- Volume de la solution à traiter : 1l.

- [Polluant] : 10^{-4} mol/l.
- Température : ambiante.
- pH : libre pour chaque polluant.
- Vitesse d'agitation : 250 tours/minutes.

2- Etude de la photolyse directe des polluants :

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique des polluants, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces polluants ne subiraient pas de dégradation sous une irradiation directe en absence du TiO_2 .

3- Comparaison entre la dégradation d'un seul polluant (à titre exemple l'acide benzoïque) par la photolyse directe (365 nm) et sa dégradation par la photocatalyse.

4- Etude de réutilisation du photocatalyseur.

➤ Influence des paramètres suivants est examinée :

- 1- Effet du type de polluant
- 2- Effet de l'agitation
- 3- Effet du pH de la solution
- 4- Effet de quantité de catalyseur
- 5- Effet de la concentration initiale du polluant
- 6- Effet de la présence de l'oxygène.

➤ Aspect cinétique de la photodégradation des polluants modèles :

- 1- Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.
- 2- Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des polluants.
- 3- Modélisation de la cinétique de dégradation des polluants par la loi de Langmuir-Hinshelwood

➤ Estimation de l'énergie nécessaire.

Les résultats sont commentés principalement en termes de constante cinétique de pseudo-premier ordre et d'énergie appliquée.

IV-2-1-Évaluation de l'activité photocatalytique des films photoactifs dans un réacteur fermé parfaitement agité

IV-2-1-1-L'adsorption sur le TiO_2 (en absence du rayonnement)

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Une estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique de photocatalyse du polluant.

Dans le but d'étudier les phénomènes d'adsorption, la solution a subi une agitation pendant 6 heures dans un réacteur photocatalytique avec une lampe UV éteinte en présence TiO_2 . Cette manipulation permet de s'assurer que la diminution de la concentration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur le catalyseur dans le réacteur. Nous remarquons d'après la figure (IV-1) que le taux d'adsorption du polluant sur le TiO_2 s'est donc avéré très faible pour tous les polluants. Il a été estimé à environ (4-8) % de la concentration initiale. Donc pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de [60-90] minutes d'agitation quelque soit le polluant. En revanche le taux d'adsorption dépend de la nature du polluant utilisé

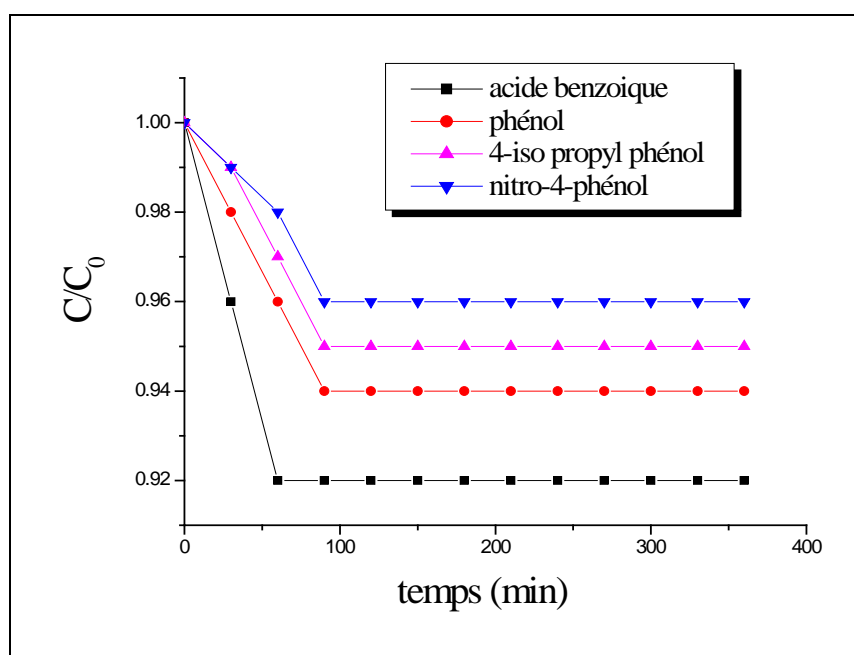


Figure (IV-1): Adsorption des quatre polluants étudiés (10^{-4} mol/l) sur le TiO_2 supporté

IV-2-1-2-Évolution de dégradation par la photolyse directe (365 nm) et par TiO₂/ UV

Nous avons réalisé deux essais dans le but d'apprécier l'efficacité de la photocatalyse et pour s'assurer que la dégradation n'est pas trop importante en présence d'UV uniquement. Nous avons réalisé le premier essai avec la lampe UV uniquement et le second avec la lampe UV et les plaques de verre traitées au TiO₂, ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système TiO₂ / UV.

Les courbes de la figure (IV-2) donnent l'évolution de la concentration résiduelle des différents polluants étudiés.

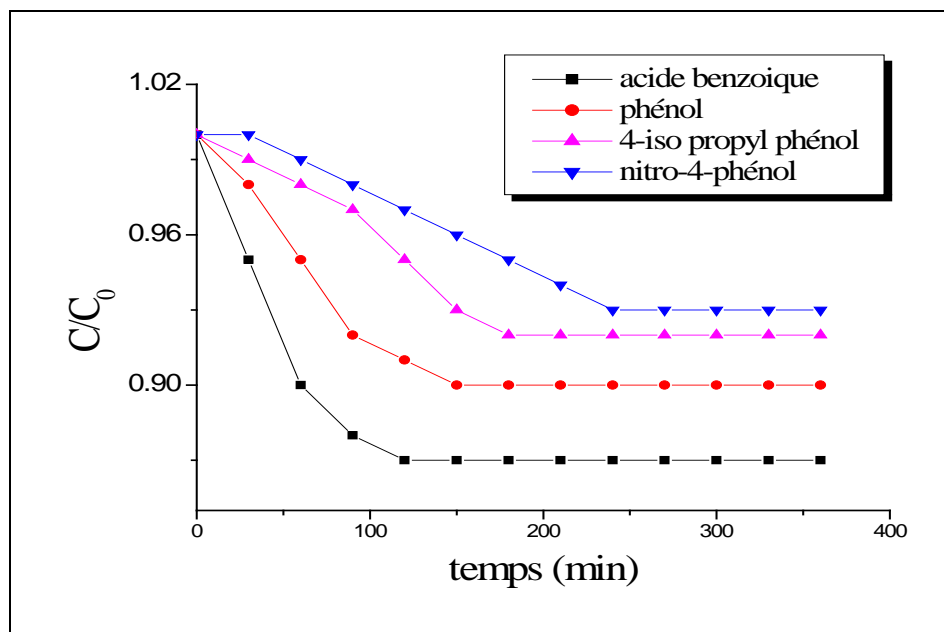


Figure (IV-2): Cinétiques de disparition des quatre polluants étudiés en photolyse directe

Les résultats obtenus sur la figure (IV-2) montrent que, la dégradation des polluants se produit mais d'une manière très lente. Le début de la réaction est observé par une diminution significative dans tous les cas, nous pouvons dire que le taux de diminution est aux alentours de 15% de la concentration initiale.

Le résultat représenté sur la figure (IV-3) montre que la dégradation du polluant (acide benzoïque) est beaucoup plus rapide avec TiO₂/UV qu'avec la photolyse directe UV pour le temps de réaction considéré (6 heures). Ce fait pourrait être attribué à une adsorption relativement faible de substrat à cette longueur d'onde et à son rendement

quantique de la photolyse. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système TiO_2/UV .

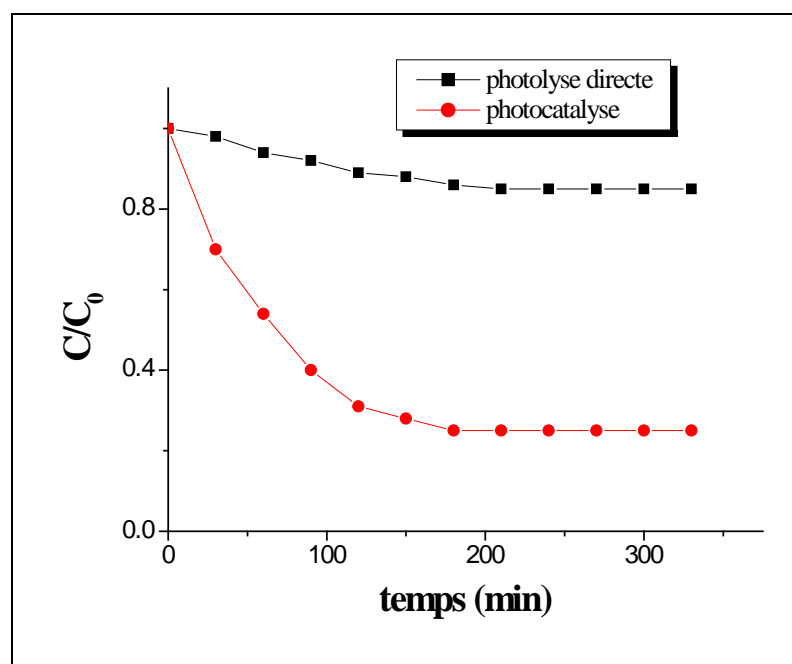


Figure (IV-3): Comparaison entre la dégradation du polluant (acide benzoïque) par la photolyse directe (365 nm) et sa dégradation par TiO_2/UV ($\lambda_{\text{UV}} = 365$ nm),

IV-2-1-3- Récupération et réutilisation du catalyseur supporté

Dans le but de s'assurer que le catalyseur garde son activité photocatalytique durant le processus de dégradation et la possibilité de sa réutilisation, des essais successifs de dégradation photocatalytique de polluant (à titre d'exemple l'acide benzoïque) ont été réalisés sur le même photocatalyseur récupéré, qui est rincé avec de l'eau distillée entre les expériences. Le résultat donné sur la figure (IV-4) montre que le photocatalyseur peut être utilisé plusieurs fois sans perdre son efficacité.

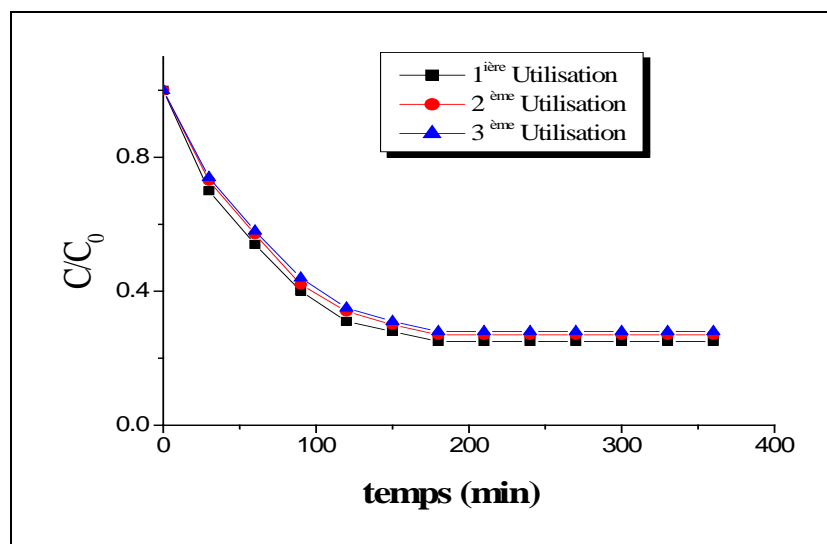


Figure (IV-4) : Effet de la réutilisation du photocatalyseur supporté sur la photodégradation du polluant (acide benzoïque).

Cela nous permet de se servir d'un seul échantillon de ce photocatalyseur plusieurs fois sans aucune perte significative de son efficacité. C'est l'avantage de ce type de matériau.

IV-2-2-Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique du polluant en présence de TiO₂

IV-2-2-1- Effet du type de polluant

L'influence du type de polluant sur la dégradation des polluants a été étudiée à concentration initiale du polluant de 10^{-4} mol/l. Nous suivons les expériences pour les quatre types de polluants en présence du catalyseur TiO₂ supporté et de la lampe UV_{365nm}. La figure (IV-5) présente les résultats des essais expérimentaux.

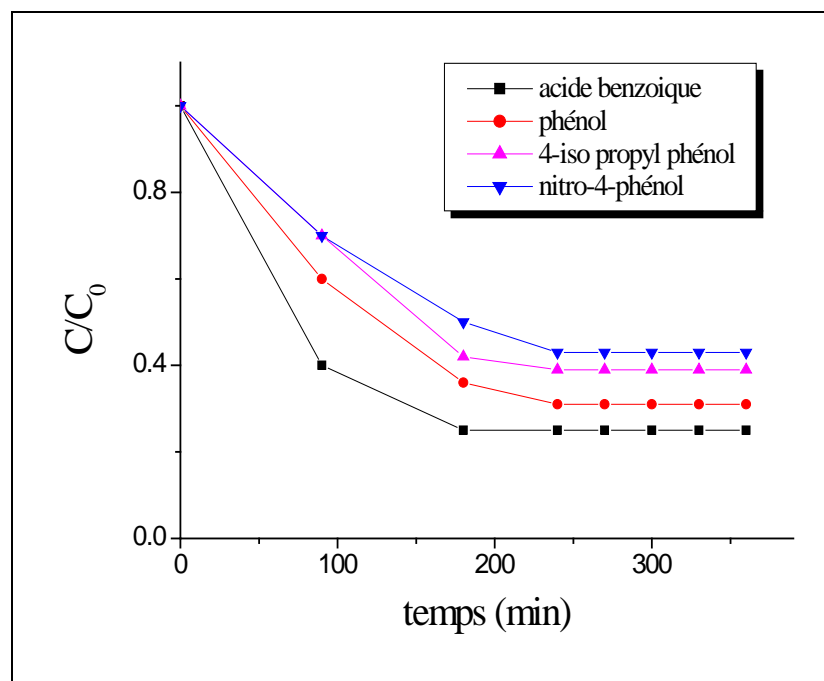


Figure (IV-5) : Effet du type de polluant sur la photodégradation du polluant

$$C_0 = 1.10^{-4} \text{ mol/l}, T = (25 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}, \text{UV}_{365 \text{ nm}}$$

D'après ces résultats, nous prouvons constater que, quelque soit le type de polluant, l'allure des courbes est identique, et sont décroissantes, ce qui caractérise une diminution de la quantité du polluant dans le milieu réactionnel, et la vitesse de photodégradation dépend de la structure moléculaire de chaque polluant. Par contre, la dégradation de l'acide benzoïque est plus rapide par rapport aux d'autres polluants. Il semble d'après ces résultats que la photodégradation est plus importante aux pH acides. On peut considérer que sa vitesse baisse avec l'augmentation du pH avec une vitesse importante dans le domaine du pH acide égale à 3. A partir de la comparaison de ces courbes, nous déduisons que la diminution de la concentration pour chaque polluant dépend du temps. Elle finit par se stabiliser à une valeur constante après un temps déterminé. Ce phénomène peut être expliqué par la saturation du site de la surface spécifique du catalyseur.

IV-2-2-2-Effet de l'agitation

Nous répétons dans ce cas les mêmes expériences précédentes (décrites au (IV-3-1)) mais en éliminant l'agitation. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure (IV-6) où nous remarquons que la concentration ne change que très peu en fonction du temps considéré (6 heures). Ce qui signifie que le réactif n'est pas bien adsorbé sur le catalyseur, et c'est ce qui limite la réactivité du catalyseur. Ceci est dû à la non homogénéité du milieu

réactionnel. On conclut que l'agitation est un facteur très important dans la réaction photocatalytique.

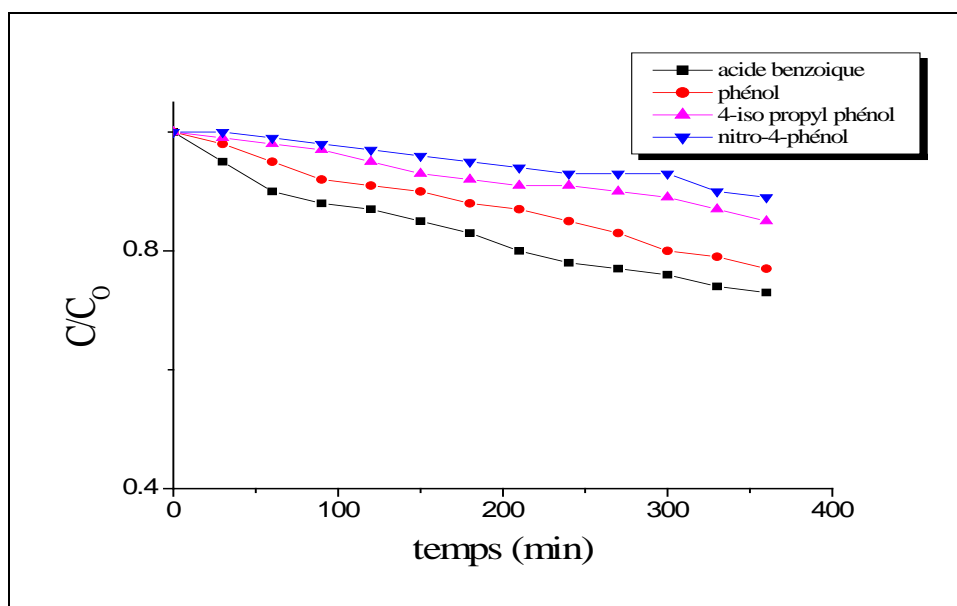


Figure (IV-6): Cinétiques de disparition des quatre polluants étudiés en photocatalyse sans agitation

Le résultat représenté sur la figure (IV-7) a montré que la dégradation du polluant (acide benzoïque) est beaucoup plus rapide avec l'agitation que sans l'agitation pour le temps de réaction considéré (6 heures).

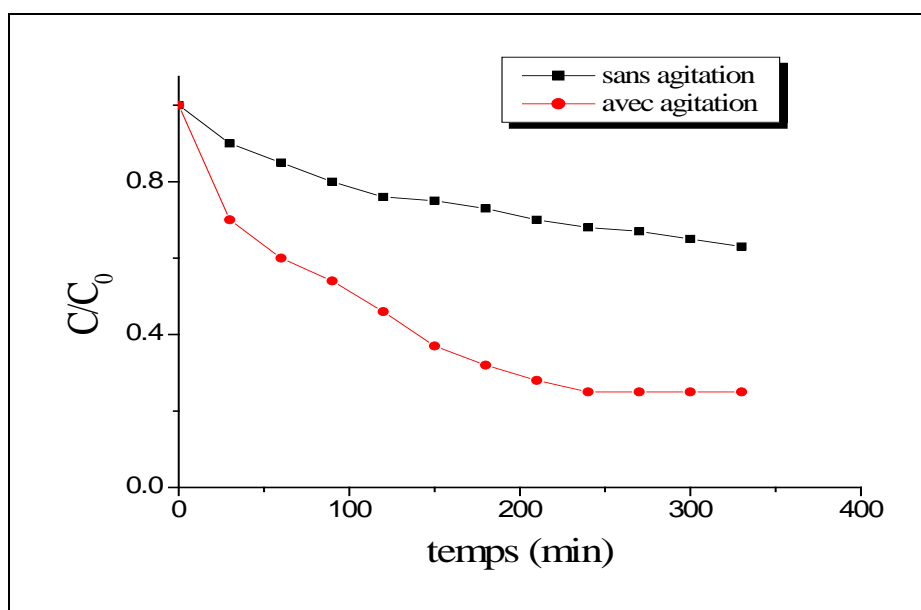


Figure (IV-7): Effet de l'agitation sur la photodégradation du polluant (acide benzoïque)

IV-2-2-3 Effet du pH de la solution

Pour connaître l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique, nous avons étudié la dégradation du 4-iso propyl phénol dans le pH 3, 6.5, et 10, par ajout de HNO_3 (1M) ou NaOH (1M), dans les conditions suivantes : trois plaques TiO_2 supportées, température ambiante, sous agitation. Les résultats d'analyse, représentés sur la figure (IV-8) montrent que la dégradation est meilleure pour des pH acides.

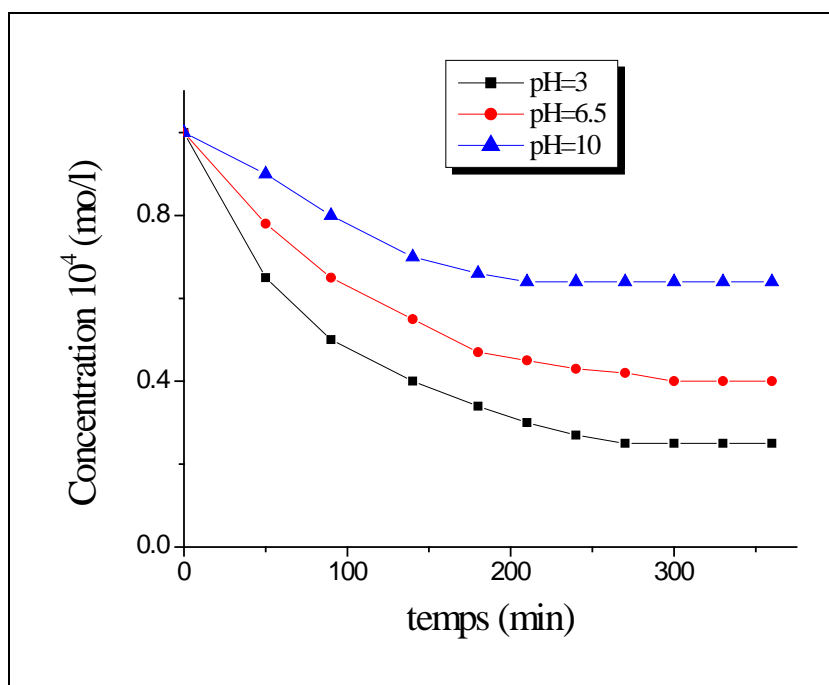


Figure (IV-8): Effet du pH de la solution sur la photodégradation du polluant.

En fait, le pH en solution aqueuse affecte énormément le TiO_2 sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Avant et après cette valeur de pH, la surface de l'oxyde est chargée (voir chapitre I, § I-9-4). En milieu basique, la charge de surface du TiO_2 est négative et si le pH est supérieur au pK_a du 4-iso propyl phénol $\sim(8,49)$, on a la forme ionisée. Il se produit une répulsion entre la surface du catalyseur et le 4-iso propyl phénol, ce qui engendre une mauvaise adsorption. Par ailleurs, la dégradation photocatalytique est initiée par l'attaque de la molécule adsorbée par les radicaux libres OH^\bullet qui dépendent fortement du pH de la solution. Pour des pH acides, la quantité formée de OH^\bullet augmente, ce qui accélère la dégradation. Doong et al., (2000) et Hoang (2009) se

sont intéressés à l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du 2-chloro phénol. Leurs résultats ont montré que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du pH, et ainsi montré que la réaction de dégradation est favorable en milieu acide.

IV-2-2-4-Effet de quantité de catalyseur (nombre des plaques)

Dans ce cas nous avons utilisé les plaques du catalyseur avec des quantités variables et ceci en ajoutant à chaque fois une plaque contenant le catalyseur supporté ce qui permet d'augmenter la surface d'adsorption et donc la concentration en catalyseur (1, 2, et 3 plaques). On a appliqué ces trois essais à un seul type de polluant (l'acide benzoïque). D'après les résultats présentés sur la figure (IV-9), on observe que le taux de déconcentration augmente au fur et à mesure que la masse du catalyseur augmente (le nombre de plaques augmente). Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface d'un catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH^\bullet qui peuvent participer à la dégradation de polluant.

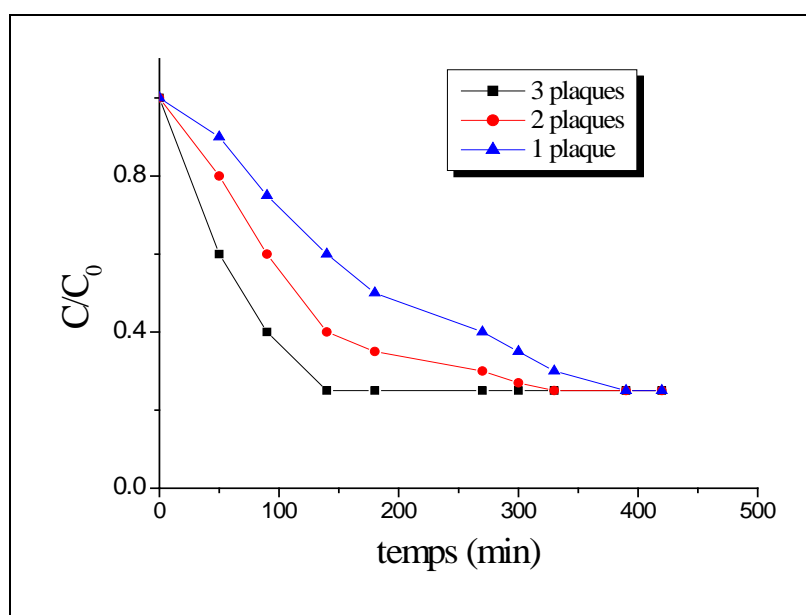
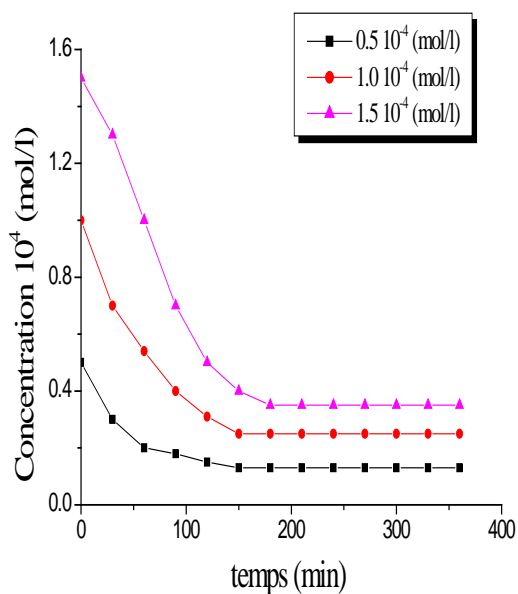


Figure (IV-9): Effet de quantité de catalyseur (nombre des plaques) sur la photodégradation du polluant (acide benzoïque) en présence de TiO_2 / UV

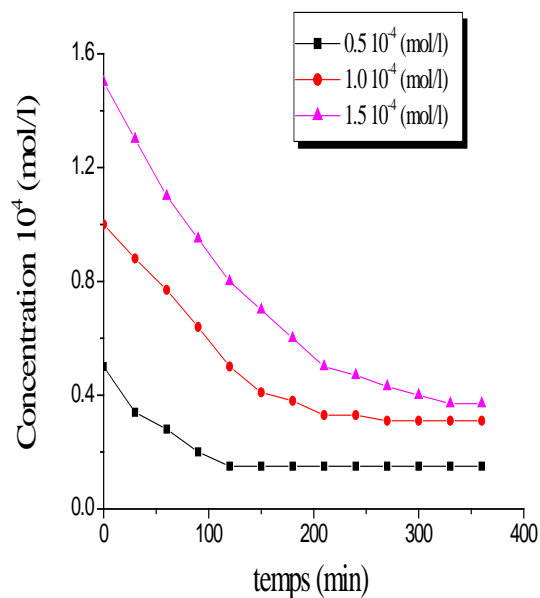
IV-2-2-5-Effet de la concentration initiale du polluant

Pour connaître l'effet de la concentration en polluant sur le déroulement de la réaction, nous avons introduit dans chaque cas de cette étude trois concentrations

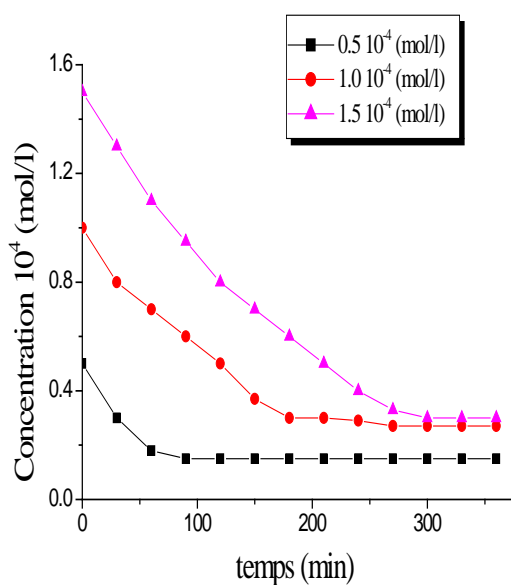
différentes pour chaque polluant et ceci a été appliqué dans tous les cas des polluants choisis et qui sont: l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, et le nitro-4-phénol. Les concentrations introduites sont $(0.5, 1, 1.5) \cdot 10^{-4}$ mol/l, ces différentes solutions sont préparées à partir d'une solution mère concentrée. La cinétique de la dégradation rapportée sur la figure (IV-10), montre que le pourcentage de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale.



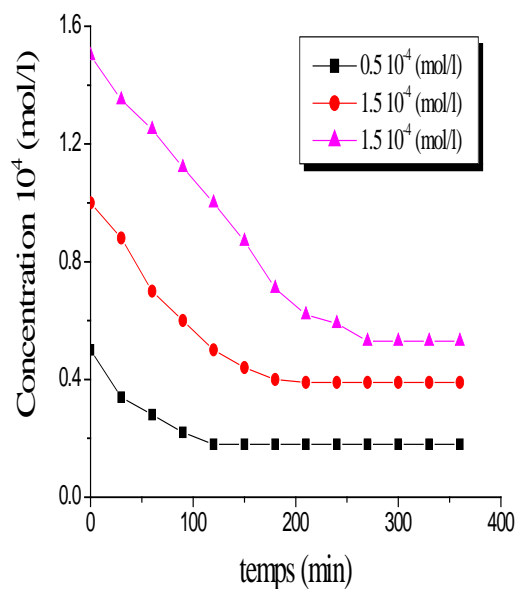
a) Acide benzoïque



b) Phénol



c) 4-iso propyl phénol



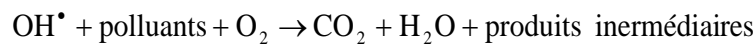
d) Nitro- 4 – phénol

Figure (IV-10) : Effet de la concentration initiale des polluants sur la vitesse de dégradation.

D'après les courbes de la figure (VI-10), les résultats montrent que La dégradation des polluants s'effectue sur une période de temps plus courte pour de faibles concentrations initiale en polluant, et ceci est dû à la diminution du nombre de molécules adsorbées par la phase catalytique. Atheba (2009) a expliqué ce phénomène par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elle pour les espèces réactives photogénérées (HO^\bullet , h^+ , e^- , ...) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernières devient relativement plus grande. La diminution quasi-exponentielle du polluant résiduel observée au cours de la photodégradation indique que la cinétique est de pseudo-ordre 1.

IV-2-2-6-Effet de l'oxygène

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



L'oxygène est essentiel pour la dégradation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur, pour cela, nous avons étudié la dégradation photocatalytique du polluant (acide benzoïque) en présence et en absence de l'oxygène. Les résultats sont représentés sur la figure (IV-11).

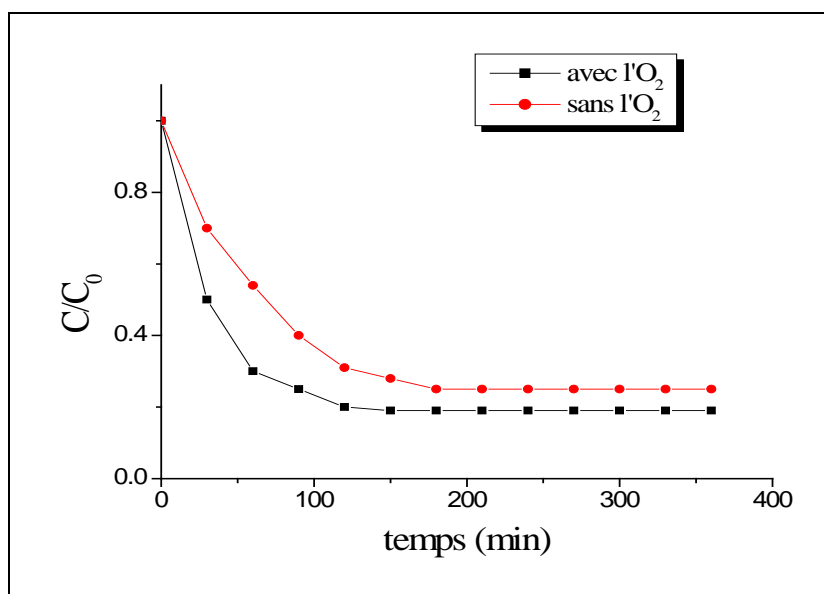


Figure (IV-11) : Effet de la présence de l'oxygène sur la dégradation photocatalytique.

On note qu'en présence de l'oxygène dans le milieu hétérogène (TiO_2/UV), il y a accélération de la diminution de la concentration du polluant. Cette accélération pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de la paire électron-trou et également par la production de plus de radicaux OH^\bullet dans le milieu, donc on conclut que l'oxygène (O_2) ici joue le rôle d'un catalyseur mais puisqu'il n'est pas régénéré à la fin de la réaction, il affecte le rendement de la réaction de dégradation en l'augmentant, donc on peut conclure qu'il réagit avec le polluant

IV-2-3-Cinétique de dégradation du polluant

La détermination des cinétiques des réactions est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes photocatalytiques. Nous avons réalisé dans ce travail l'étude des cinétiques des réactions photocatalytiques des polluants en fonction des concentrations initiales en polluants dans un intervalle de $(0,5 \text{ à } 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

IV-2-3-1-Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des polluants

La cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques à été étudié dans plusieurs travaux de recherche, ce qui nous a permis de comparer les résultats de ce travail avec les données de la littérature, et cette cinétique est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \quad \text{Eq. (IV-1)}$$

Où

r: Vitesse de dégradation photocatalytique (mmol/l min) ;

k_{ap} : Constante cinétique apparente de dégradation (min^{-1}) ;

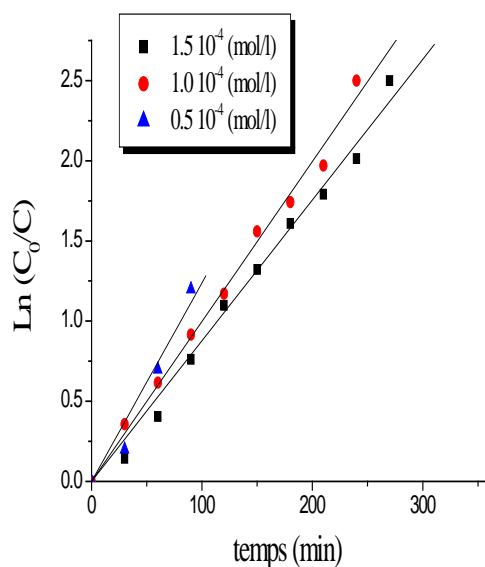
C: Concentration en polluant (mmol/l) ;

t: Temps d'irradiation (min).

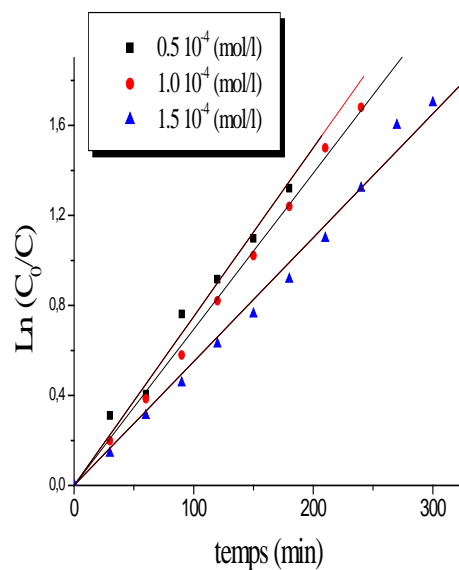
L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation (IV-2) :

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = k_{ap} \cdot t \quad \text{Eq. (IV-2)}$$

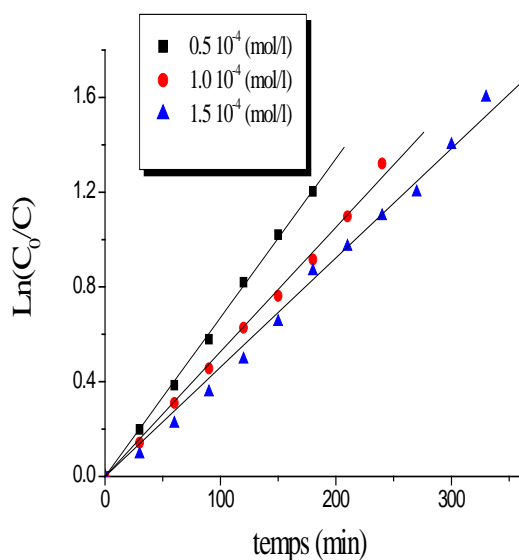
Le tracé de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps (t) (voir la figure (IV-12)) de chaque polluant donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} ce qui confirme une cinétique du premier ordre.



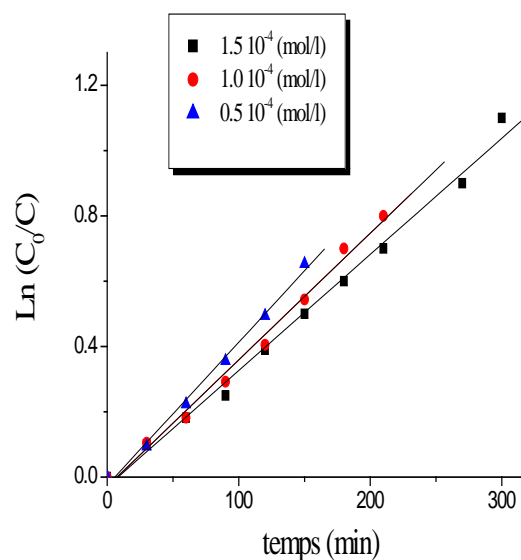
a) Acide benzoïque



b) Phénol



c) 4-iso propyl phénol,



d) Nitro-4-phénol,

Figure (IV-12) : Représentation de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour les polluants étudiés

Le tableau (IV-1) présent les constantes cinétiques apparentes des polluants étudiés obtenues par la photocatalyse pour différentes concentrations, avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux à 1.

Tableau (IV-1): Constantes cinétiques apparentes des polluants étudiés obtenues par la photocatalyse à 365nm.

polluant	Concentration 10^4 (mol/l)	Constante apparente 10^3 k_{app} (min $^{-1}$)	R 2
acide benzoïque	0.5	10	0.950
	1.0	9	0.978
	1.5	8	0.987
phénol	0.5	7	0.979
	1.0	6	0.998
	1.5	6	0.975
4-iso propyl phénol	0.5	6	0.998
	1.0	5	0.996
	1.5	4	0.992
nitro- 4-phénol	0.5	4	0.990
	1.0	3	0.988
	1.5	3	0.988

D'après la (figure (IV-11) et tableau (IV-1)), nous remarquons que la constante de vitesse (k_{app}) diminue à mesure que la concentration du substrat augmente. Ce fait s'explique par une plus faible participation des photons à mesure que la concentration de la solution devient plus fort (c'est-à-dire plus concentré) et donc par une faible activation de TiO_2 (c'est-à-dire une faible production des radicaux OH^\bullet).

IV-2-3-2-La modélisation de la cinétique de dégradation du polluant par la loi de Langmuir-Hinshelwood

Nous avons mené les études de dégradation d'une solution du polluant (l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, ou le nitro-4- phénol), par photocatalyse, dans le réacteur batch de 1 L avec le photocatalyseur (TiO_2 supportée). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV-13) :

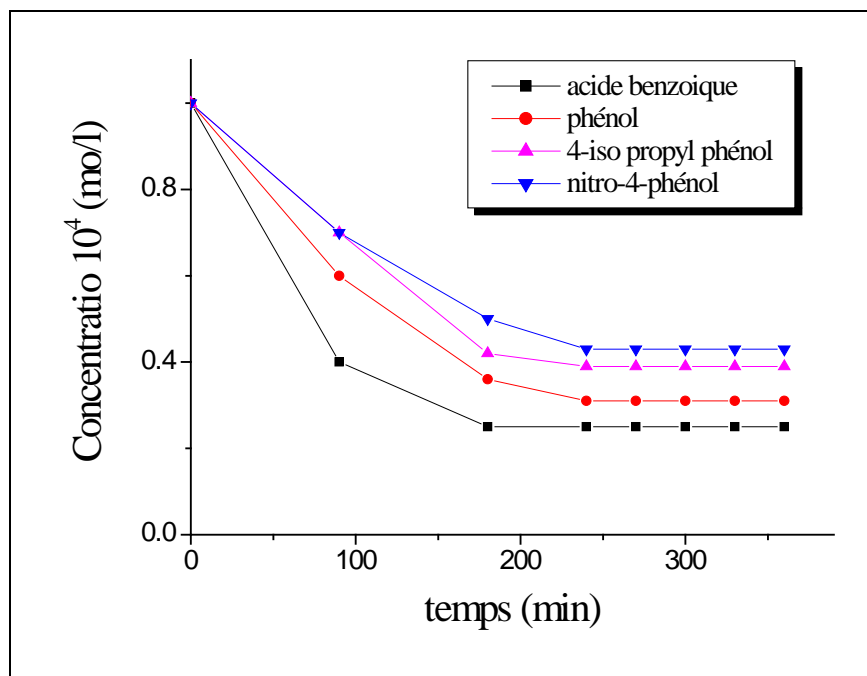


Figure (IV-13) : Evolution des polluants en fonction du temps de photocatalyse
(Réacteur 1 L, 2 plaques TiO₂ supportée ; [polluant]₀ = 10⁻⁴ mol/l)

La figure (IV-14) illustre la courbe de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour chaque polluant avec la concentration initiale $C_0 = 10^{-4}$ mol/l.

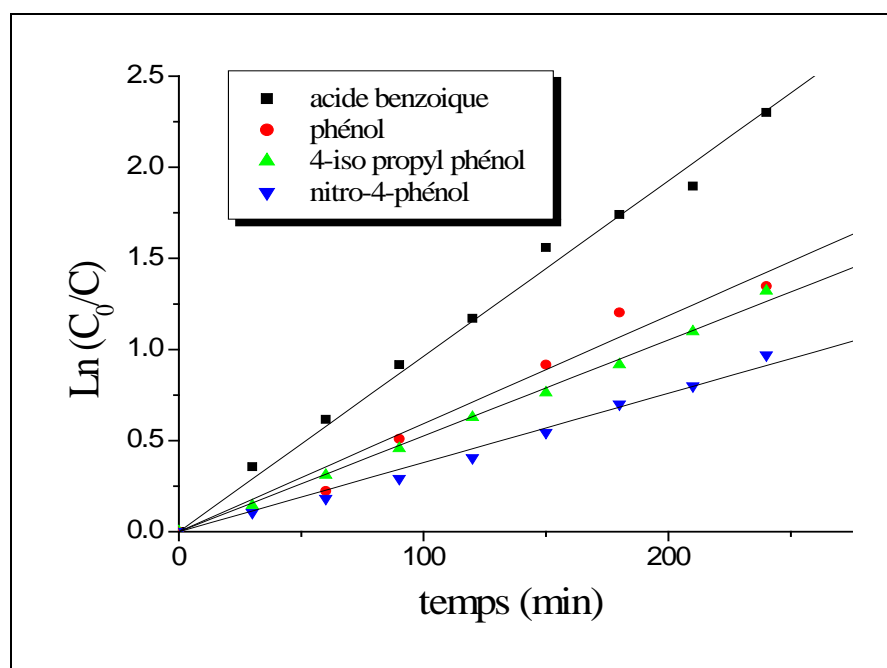


Figure (IV-14) : Cinétique de dégradation des polluants étudiés en fonction du temps de photocatalyse (Réacteur 1 L, TiO₂ supportée ; [polluant]₀ = 10⁻⁴ mol/l)

L'exploitation cinétique de ces résultats conduit aux données du tableau (IV-2) :

Tableau (IV-2) : Constante cinétique apparente de dégradation

(Réacteur ; 1 L, TiO₂ supportée, [polluant]₀ = 10⁻⁴ mol/l)

Polluant	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
acide benzoïque	9.10 ⁻³	0.978
phénol	6.10 ⁻³	0.975
4-iso propyl phénol	5.10 ⁻³	0.996
nitro-4-phénol	3.10 ⁻³	0.988

Les constantes apparentes sont dans l'ordre décroissant selon la séquence :

Acide benzoïque > Phénol > 4-iso propyl phénol > nitro -4- phénol.

Ici nous remarquons que la constante apparente (la vitesse de photodégradation) dépend de la structure moléculaire de chaque polluant où la fonction acide carboxylique est la plus élevée mais, dans le cas du phénol et ses dérivés, nous remarquons que plus le cycle aromatique est substitué plus la constante apparente diminue.

La photocatalyse est une des formes de la catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est largement admis pour décrire la cinétique de la réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Les paramètres cinétiques sont déterminés ici en tenant compte uniquement du début de la courbe c'est-à-dire nous avons considéré le modèle modifié de cinétique de L-H qui tient compte des réactions se produisant à l'interface solide-liquide.

Le volume du réacteur fermé parfaitement agité étant constant, l'évolution de la concentration en polluant en fonction du temps s'exprime par la relation (IV-3) :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{Eq. (IV-3)}$$

La vitesse de dégradation avec un modèle Langmuir-Hinshelwood appliquée à une réaction mono moléculaire avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'adsorption des intermédiaires et des produits, ainsi que le CO₂ généré s'exprime selon la formule :

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot C_A^0}{1 + K \cdot C_A^0} \quad \text{Eq. (IV-4)}$$

L'inverse de l'équation (IV-4) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{C_A^0} \quad \text{Eq. (IV-5)}$$

r_0 étant vitesse initiale de dégradation photocatalytique;

La vitesse initiale est déterminée en modélisant la courbe de concentration en fonction du temps (l'expression (IV-3)) :

$$r_0 = k_{ap} \cdot C_A^0 \quad \text{Eq. (IV-6)}$$

L'analyse de la courbe qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales en polluant (voir la figure (IV-15) et le tableau (IV-3)) montre que la vitesse initiale de dégradation des polluants croît avec la concentration initiale. L'allure des courbes est similaire à celle obtenue, dans l'hypothèse du modèle de Langmuir–Hinshelwood ($Q_e = f(C_e)$) voir l'annexe B), ce qui indique que l'efficacité du processus augmente lorsque la concentration initiale augmente en favorisant le contact des molécules du substrat avec les espèces photogénérées, permettant ainsi à une plus grande fraction de ces dernières à réagir avec le substrat.

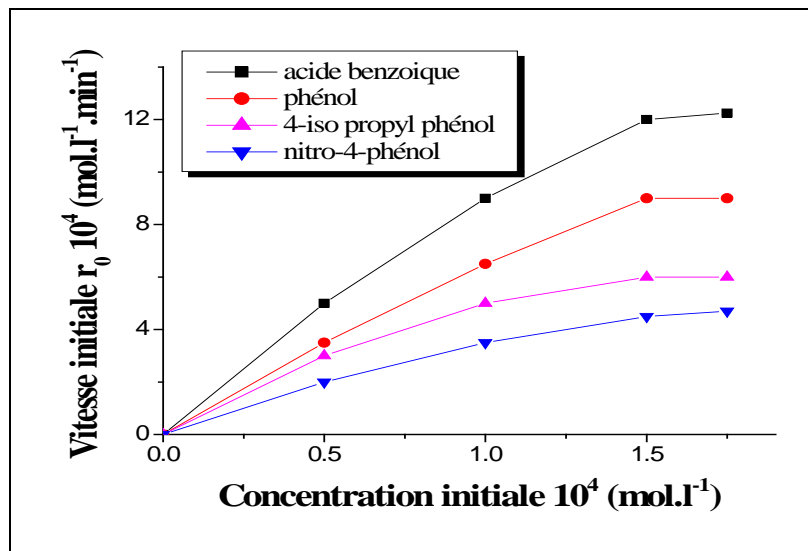
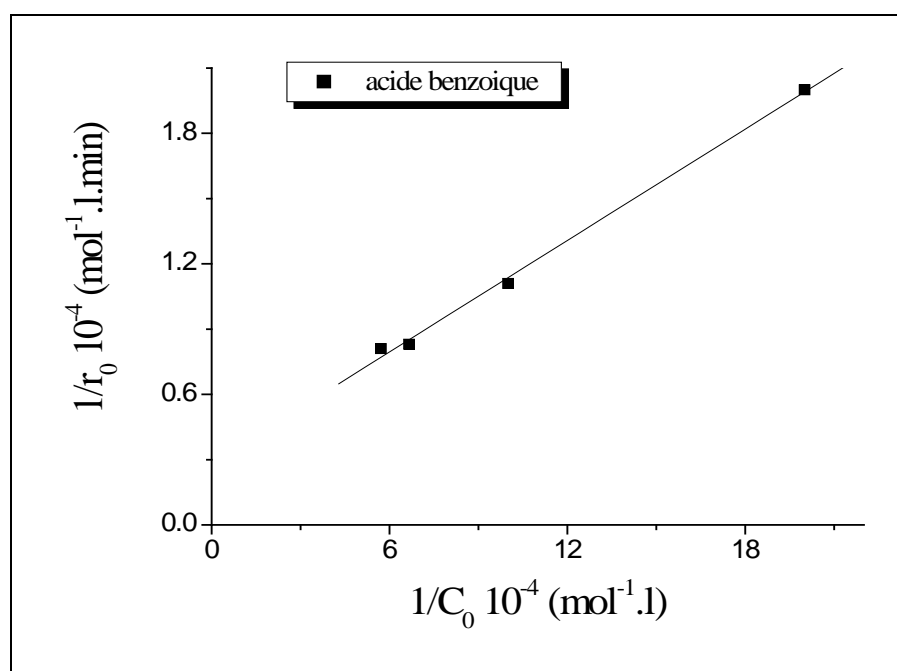


Figure (IV-15) : Variation de la vitesse initiale de dégradation de polluant en fonction de la concentration initiale.

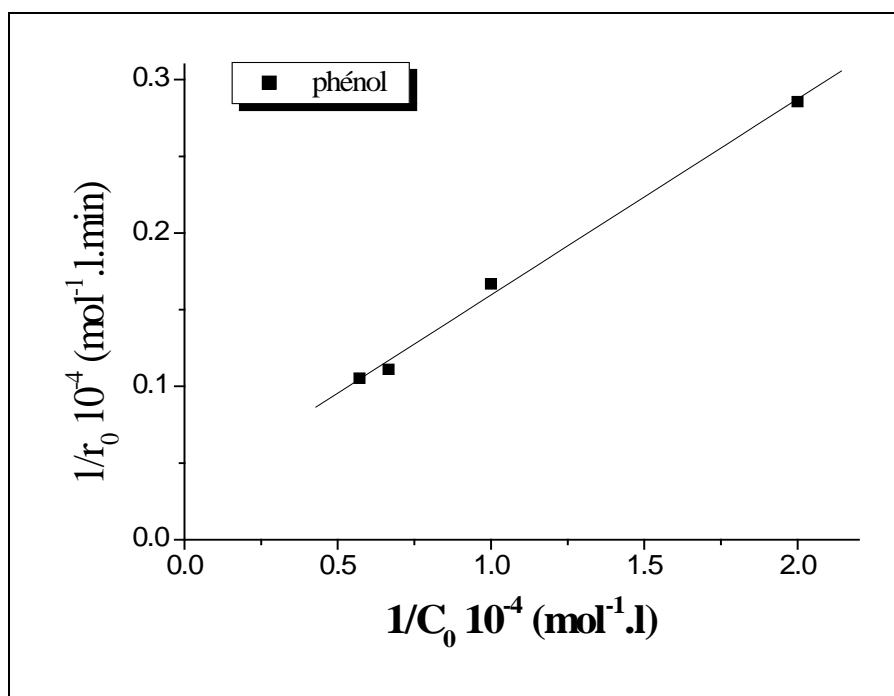
Tableau (IV-3) : Vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en polluant.

C_A^0 (mmol/l)	r_0 (mmol.l ⁻¹ .min ⁻¹) acide benzoïque	r_0 (mmol.l ⁻¹ .min ⁻¹) phénol	r_0 (mmol.l ⁻¹ .min ⁻¹) 4-iso propyl phénol	r_0 (mmol.l ⁻¹ .min ⁻¹) nitro-4-phénol
0,05	5.10^{-4}	$3,5.10^{-4}$	3.10^{-4}	2.10^{-4}
0,1	9.10^{-4}	6.10^{-4}	5.10^{-4}	3.10^{-4}
0,15	12.10^{-4}	9.10^{-4}	6.10^{-4}	$4,5.10^{-4}$
0.175	$12,25.10^{-4}$	$9,5.10^{-4}$	$6,25.10^{-4}$	$5,25.10^{-4}$

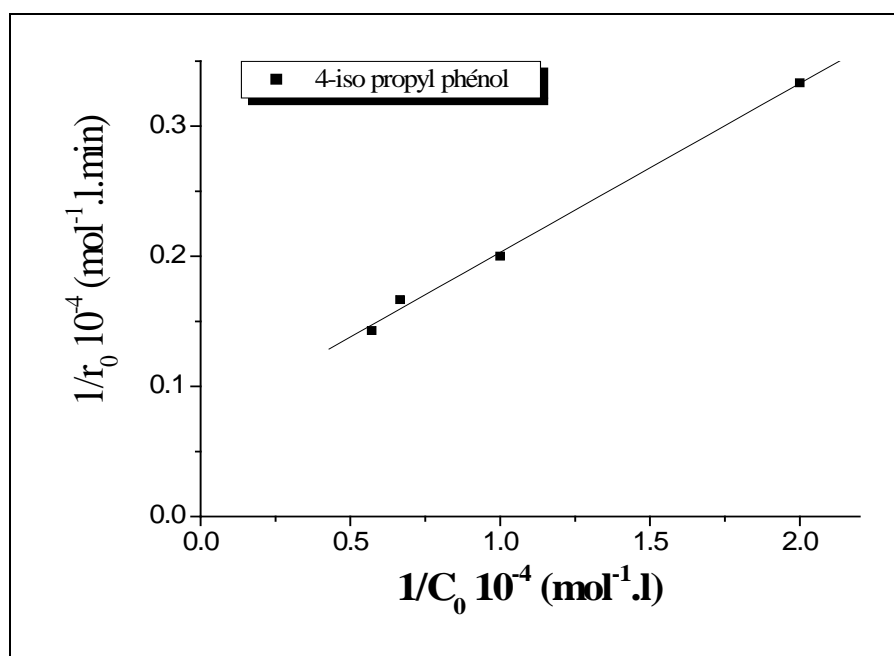
La linéarité du tracé de $\frac{1}{r_0}$ en fonction $\frac{1}{C_A^0}$ (voir la figure (IV-16)) pour toutes les concentrations initiales, et tous les polluants, permet de vérifier le modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood.



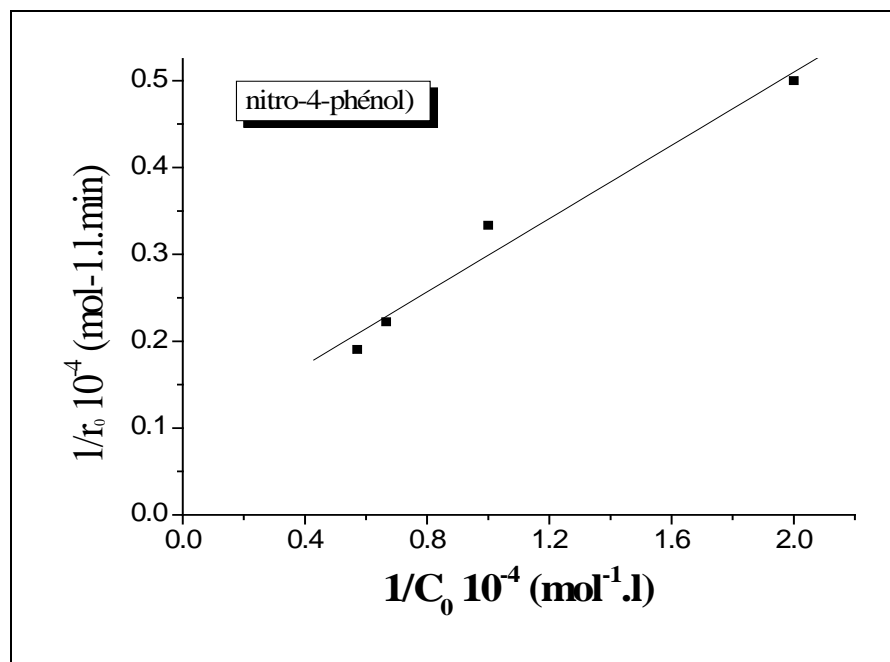
a) acide benzoïque



b) phénol



c) 4-iso propyl phénol



d) nitro -4-phénol

Figure (IV-16) : variation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale des quatre polluant ($C_0 = 10^{-4}$ mol/l, TiO_2 supporté)

Les valeurs de k_r et K sont indiquées dans le tableau (VI-4) ;

Tableau (VI-4) : Constantes du model de Langmuir- Hinshelwood (L-H) pour les quatre polluants.

Polluant	$k_r \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$K \text{ (l} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$K_r \cdot K \text{ (min}^{-1})$	R^2
Acide benzoïque	$4 \cdot 10^{-3}$	2.5	$1 \cdot 10^{-2}$	0.995
phénol	$3.22 \cdot 10^{-3}$	2.13	$6,87 \cdot 10^{-3}$	0.994
4-iso propyl phénol	$1.36 \cdot 10^{-3}$	4.22	$5,75 \cdot 10^{-3}$	0.996
nitro-4-phénol	$1.13 \cdot 10^{-3}$	3.32	$3,76 \cdot 10^{-3}$	0.971

Les courbes de la figure (IV-16) montrent une relation linéaire entre $\frac{1}{r_0}$ et $\frac{1}{C_A^0}$, et aussi les coefficients de corrélation R^2 sont satisfaisants, ce qui confirme les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de réacteur et justifie le choix de ces modèles dans notre cas.

Le rapport entre la vitesse initiale et la concentration initiale du polluant rapporté également par d'autres auteurs, [Doong et al., 2000, Barka et al., 2008, Atheba., 2009], indique que l'adsorption pourrait jouer un rôle dans les réactions photocatalytiques, comme nous l'avons montré dans notre étude.

La connaissance de ces constantes permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.

IV-2-3-3- Détermination du temps de demi-réaction

L'une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse d'une réaction chimique d'ordre un est le temps de demi-réaction, l'intégration de l'équation (IV-4) durant le temps de réaction nous donne :

$$t = \frac{1}{k_r \cdot K} \ln \left(\frac{C_A^0}{C_A} \right) - \frac{1}{k_r} (C_A - C_A^0) \quad \text{Eq. (IV-7)}$$

Pour $C_A = \frac{C_A^0}{2}$, le temps de demi-réaction estimé par la théorie de Langmuir-Hinshelwood est :

$$t_{1/2}^0 = \frac{0.5 C_A^0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} \quad \text{Eq. (IV-8)}$$

Cette équation indique que le tracé de $t_{1/2}^0$ en fonction de la concentration initiale du polluant devrait être linéaire.

Alors que le temps de la demi-réaction d'une réaction d'ordre 1 peut également être calculé par l'équation (VI-9) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad \text{Eq. (VI-9)}$$

En substituant les constantes de vitesse et d'adsorption de (l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, et le nitro-4-phénol) par leurs valeurs expérimentales dans les équations (VI-8) et (VI-9), le temps de demi-réaction estimé et apparent sont rapportés dans le tableau (IV-5).

Tableau (VI-5) : le temps de demi-réaction estimé et apparent pour la dégradation des quatre composés modèles par photocatalyse, $C_0=10^{-4}$.

Composés	acide benzoïque	phénol	4-iso propyl phénol	nitro-4-phénol
$t_{1/2}^0$	69.32	100.90	120.58	184.91
$t_{1/2}$	77.01	115.52	138.62	231.04

$t_{1/2}^0$: Le temps de demi-réaction estimé.

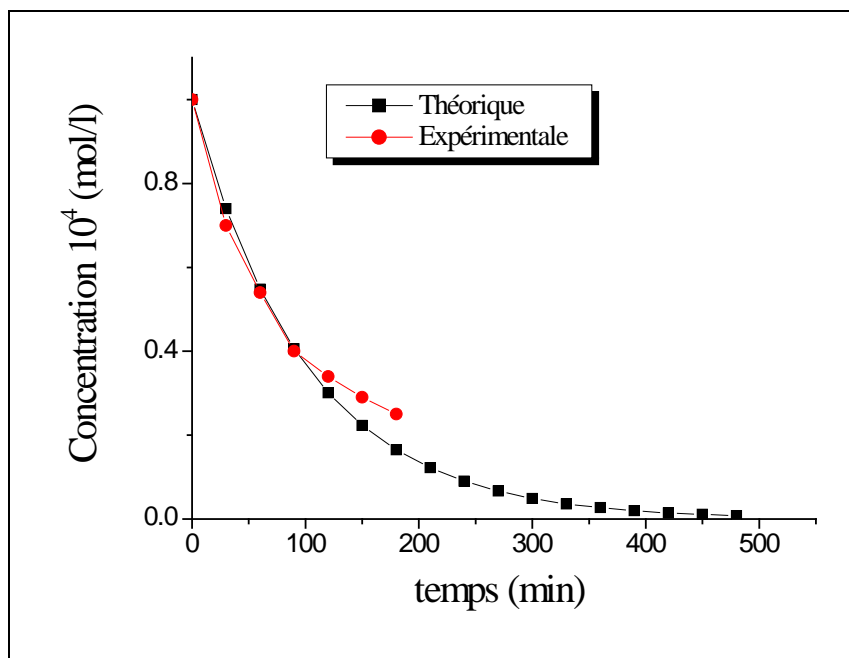
$t_{1/2}$: Le temps de demi-réaction apparent.

IV-2-3-4-Comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales

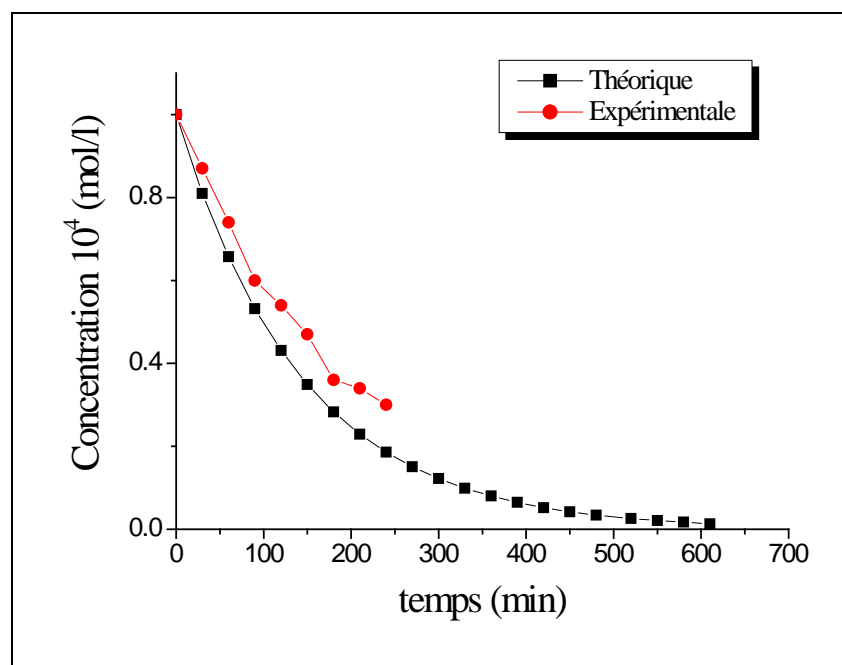
La figure (IV-17) représente la comparaison entre la variation de la concentration en fonction de temps expérimentalement et celle calculée par application de l'équation (VI-10).

$$C_A^t = C_A^0 e^{-k_{ap} \cdot t} \quad \text{Eq. (VI-10)}$$

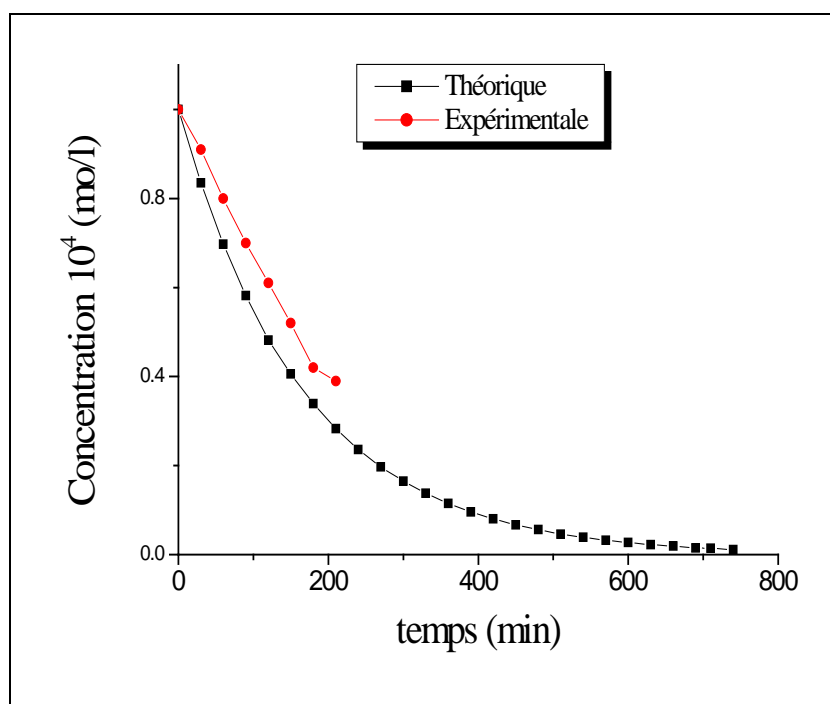
Le temps expérimental, correspondant à une déconcentration de polluant (disparition des polluants dans le milieu réactionnel) est déterminé par extrapolation des courbes expérimentales jusqu'à une valeur d'ordonnée constante. Le temps théorique est calculée en supposant une valeur nulle de la concentration résiduelle ($C_A \approx 0$ mol/L) et en ce déterminant par application de l'équation (VI-10).



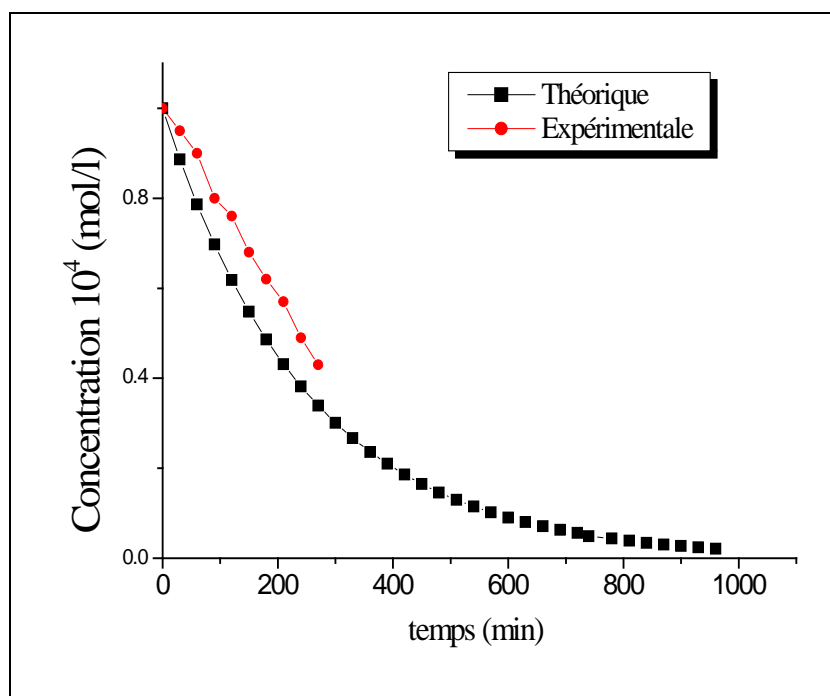
a) Acide benzoïque



b) Phénol



c) 4-iso propyl phénol



d) Nitro-4-phénol

Figure (IV-17) : comparaison de l'évolution de la concentration en fonction du temps obtenue expérimentalement et modélisée par une loi de Langmuir-Hinshelwood pour les quatre polluants étudiés.

D'après les courbes de la figure (IV-17), on remarque que les courbes théoriques sont comparables aux courbes expérimentales.

D'autre part les courbes théoriques permettent de déterminer la disparition totale du polluant ($C_A \approx 0$), en effet, expérimentalement, la disparition de la concentration de polluant dans la solution n'implique pas sa disparition totale, car, il à noter, bien que la concentration disparaisse de la solution le catalyseur reste concentré et que pour qu'il devienne déconcentré, il faut laisser la réaction se poursuivre. Donc pour déterminer le temps final de la réaction, il faut extrapoler les courbes expérimentales à $C_A \approx 0$, ou mieux encore calculer ce temps en posant $C_A \approx 0$ dans l'équation (IV-7).

IV-2-4- Estimation de taux de dégradation

Dans le tableau (IV-6), nous avons représenté le taux de dégradation de quatre composés modèles à une même concentration de 10^{-4} mol/l au bout de 6 heures, nous avons obtenu un taux de dégradation de 75% ,69 %, 61%, et 57% pour l'acide benzoïque , le phénol, le 4-iso propyl phénol et le nitro-4- phénol respectivement. Nous remarquons que la composition chimique des molécules à un effet important sur la dégradation

Tableau (IV-6) : Evaluation de taux de dégradation en fonction du temps

Temps (min)	X (%) phénol	X (%) Acide benzoïque	X (%) 4-iso propyl phénol	X (%) nitro-4-phénol
0	0	0	0	0
30	0.3	0.1	0.09	0.07
60	0.46	0.22	0.2	0.18
90	0.6	0.32	0.3	0.28
120	0.68	0.4	0.39	0.36
150	0.73	0.5	0.48	0.45
180	0.75	0.58	0.57	0.51
210	0.75	0.67	0.6	0.55
240	0.75	0.69	0.61	0.56
270	0.75	0.69	0.61	0.57
300	0.75	0.69	0.61	0.57
330	0.75	0.69	0.61	0.57
360	0.75	0.69	0.61	0.57

IV-2-5-Estimation de l'énergie appliquée :

La puissance de la lampe UV_{365 nm} donnée par les fabricants (8 W) nous conduit à estimer l'énergie électrique nécessaire pour l'irradiation du système UV_{365 nm} comme suit [Hoang., 2009]:

$$E_{\text{appliquée}} = P_{\text{lampe}} \times \text{temps} \quad \text{Eq. (VI-10)}$$

Ainsi, à partir des valeurs de la puissance P_{lampe} du constructeur, l'énergie appliquée par unité de temps est :

$$E = 0,48 \text{ kJ. min}^{-1}$$

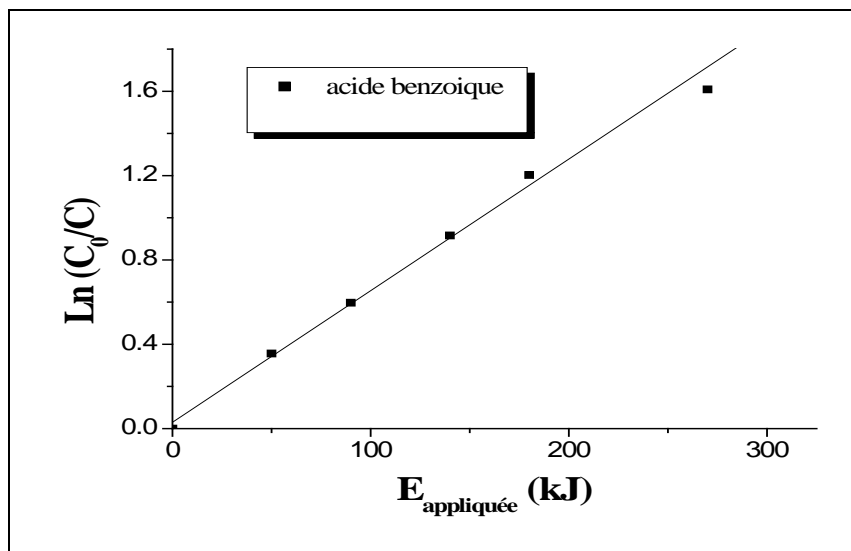
On peut ainsi convertir les constantes apparentes (k_{app} en min⁻¹) déterminées ci-dessus en nouvelles constantes k' en kJ⁻¹.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k' . t \quad \text{Eq. (VI-11)}$$

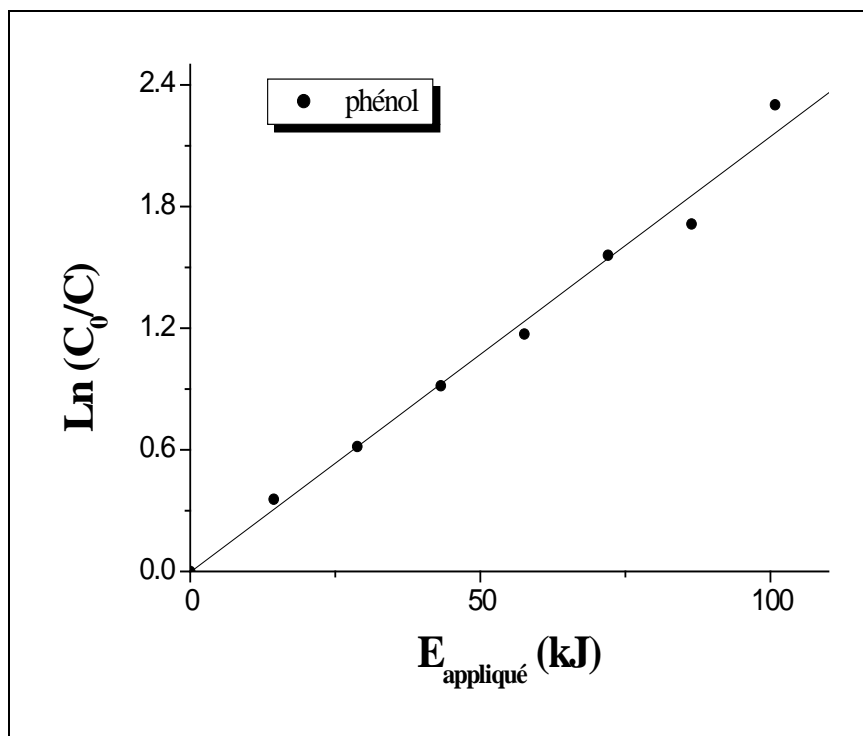
Avec

$$k' = k_{\text{app}} / (0,48) \quad \text{Eq. (VI-12)}$$

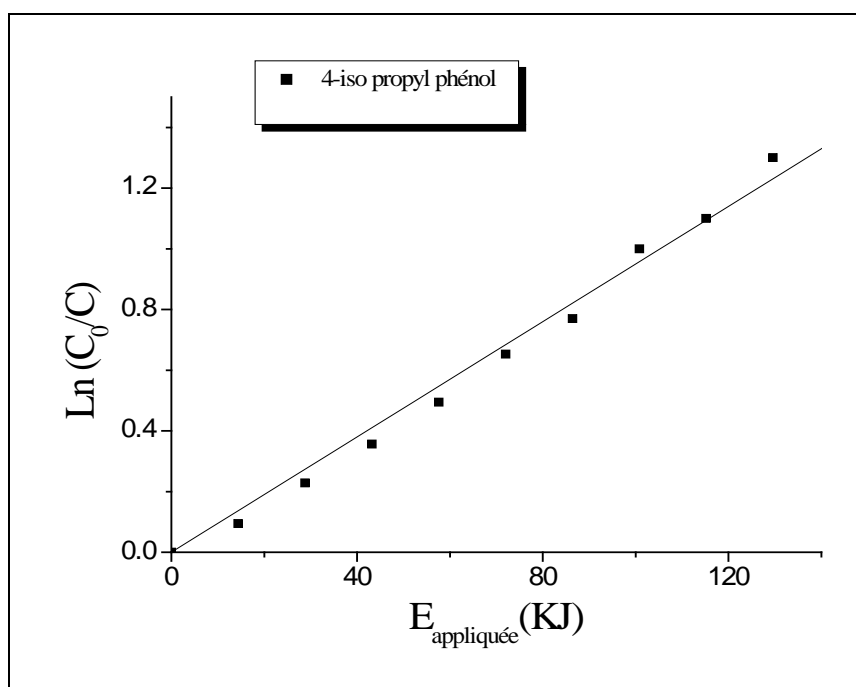
La figure (IV-18), présente la bonne application de cette nouvelle approche cinétique pour ; E = 0,48 kJ. min⁻¹



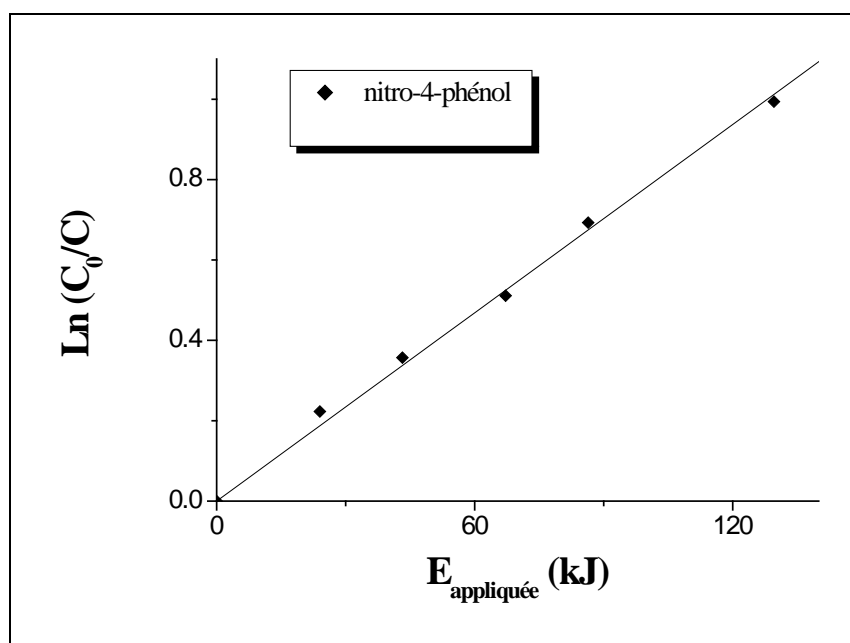
a) acide benzoïque



b) phénol



c) 4-iso propyl phénol



c) nitro-4-phénol

Figure (IV-18) : Exploitation cinétique par rapport à l'énergie appliquée lors de la photocatalyse pour les quatre polluants étudiée ($V : 1\text{L}$, $C_0 = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $P_{\text{lampe}} = 8 \text{ W}$)

L'énergie spécifique appliquée (E_{as}) est l'énergie rapportée à une mole du composé initial et est égale à [Hoang.,2009] :

$$E_{\text{as}} = 1/(K'.C.V) \quad \text{en } KJ.mol^{-1} \quad \text{Eq. (VI-13)}$$

L'ensemble des constantes apparentes obtenues, converties en valeurs de E_{as} est récapitulé dans le tableau (IV-7) :

Tableau (VI-7) : Constantes cinétiques apparentes et énergie appliquée spécifique pour la dégradation des quatre composés modèles par la photocatalyse ($P_{\text{lampe}} = 8\text{W}$)

Polluant	$k_{\text{app}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (KJ}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{as}} \text{ (kJ. mol}^{-1}\text{)}$
acide benzoïque	9.10^{-3}	$1.87 .10^{-2}$	$5,33.10^5$
phénol	6.10^{-3}	$1,25 .10^{-2}$	8.10^5
4-iso propyl phénol	5.10^{-3}	$1,04.10^{-2}$	$9.6.10^5$
nitro-4-phénol	3.10^{-3}	$6,25 .10^{-3}$	$1,6.10^6$

L'évaluation de l'énergie appliquée par mole de composé dégradé (que nous avons appelée « énergie appliquée spécifique » ou E_{as}) constitue l'apport novateur de ce travail. Elle est très intéressante pour le système TiO_2/UV et pour chaque composé donné.

IV-3-Conclusion et discussion générales

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats basés sur l'élimination du polluant en solution aqueuse par dégradation photocatalytique en présence de TiO_2 sous irradiation artificielle, en évoquant la possibilité d'une réutilisation facile du support- TiO_2 qui est un avantage important. Il est également possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle avec un pouvoir d'utilisation immédiate de l'eau traitée.

❖ D'après cette étude expérimentale nous pouvons conclure de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique des polluants en présence de TiO_2 :

1- Influence du type de polluant :

L'allure des courbes est identique pour tout type de polluants, et sont décroissantes, ce qui caractérise une diminution de la quantité du polluant dans le milieu réactionnel et la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre et la nature électronique des substituants

2- Influence du pH de la solution :

Lorsque le pH est inférieur au pK_a , les interactions sont de nature dispersive (interactions $\pi-\pi$, complexe π). Lorsque le pH est supérieur au pK_a , les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique, les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes et la réaction de dégradation est donc favorable en milieu acide.

3- Influence de la concentration initiale en polluant :

Quand la concentration en polluant augmente la quantité de polluant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique. A des concentrations élevées, les molécules du polluant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires trou/électron.

4- Influence de la présence de l'oxygène :

L'introduction de l'oxygène dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique du polluant. L'augmentation du taux de déconcentration est dû à :

- L'oxygène, accepteur primaire des électrons de la bande de conduction avec, par conséquent, formation de radical superoxyde (voir la réaction (IV-14)) :



- L'O₂ est un extracteur externe d'électrons, il piège l'électron de la bande de conduction afin d'empêcher la recombinaison électron-trou pour produire des radicaux hydroxyles.

5- Influence de la quantité de catalyseur :

Les expériences de dépollution ont montré que la quantité de catalyseur joue un rôle important dans la dégradation photocatalytique sous entendu, par le terme quantité de la surface et le volume irradié. La réalisation d'un réacteur pour traiter de grands volumes d'eau reviendrait donc à agrandir la surface exposée à la lumière sur le réacteur.

- ❖ L'étude cinétique de dégradation photocatalytique des polluants réalisée dans ce mémoire est décrite de façon satisfaisante par le modèle Langmuir- Hinshelwood. La connaissance de ces paramètres permet de modéliser la vitesse et le taux de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant.
- ❖ D'après l'étude de consommation énergétique pour la réalisation, on peut déduire que la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction de l'énergie appliquée (E_{app}) par rapport aux modèles des polluants choisies présente un profil linéaire, c'est-à-dire l'application d'une loi simplifiée du premier ordre, qui est généralement parfaite et conduit à des valeurs de constantes apparentes qui permettent l'évaluation des quantités d'énergie appliquée par mole de composé organique. Nous pouvons d'après les résultats obtenus conclure que dans les cas des polluants étudiés l'énergie d'application est moins importante que le cycle aromatique monosubstitué, ainsi que la nature de l'effet indicatif des substituant (électron donneur ou attracteur).

- ❖ Les résultats montrent que l'énergie nécessaire pour dégrader une mole de polluant par la photocatalyse est de l'ordre de $5 \cdot 10^5$ à $1,2 \cdot 10^6$ kJ ce qui est conforme à la littérature [Hong., 2009]. L'application de cette énergie conduit à une dégradation partielle des polluants de 57 à 75 %.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'étude expérimentale qui a été développée et mise en œuvre au sein du laboratoire de Valorisation et de Promotion des Ressources Sahariennes (V.P.R.S) de l'université Kasdi Merbah Ouargla.

Ce manuscrit réunit un travail qui s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche sur la dépollution des eaux usées chargées en polluants directs par un procédé d'oxydation avancée qui est la photocatalyse hétérogène qui combine un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2) avec une source de lumière ultraviolette. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse; vu que les polluants organiques sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

Dans cette étude, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la pollution / dépollution des eaux usées et du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : Le système étudié et les outils expérimentaux utilisés. Et les études de la dégradation photocatalytique des polluants modèles (l'acide benzoïque, le phénol, le 4-iso propyl phénol, le nitro-4-phénol) dans un photoréacteur de laboratoire.

Le but final sera la mise au point d'un réacteur associant les conditions d'utilisation seront optimisés en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants. Ensuite, après avoir démontré la faisabilité technique du procédé, l'appareil (réacteur) est un prototype expérimental.

La réalisation de notre réacteur a donc été faite dans le but d'utiliser la lumière artificielle (lampe UV), mais également de traiter des volumes relativement faible (environ 1L). Le réacteur est une cuve en verre. Nous avons cherché à comprendre les mécanismes fondamentaux de la dégradation photocatalytique, en étudiant, par exemple, l'influence de l'adsorption des molécules sur le dioxyde de titane (TiO_2) en absence du rayonnement, l'efficacité de la photocatalyse par rapport à la photolyse, le vieillissement du catalyseur supporté.

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la transformation photocatalytique des polluants en présence de TiO_2 :

Conclusion générale

- 1) L'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule
- 2) l'agitation est un facteur très important dans la réaction photocatalytique.
- 3) La présence de l'O₂ dans le milieu hétérogène (TiO₂/UV), va accélérer la réaction photocatalytique.
- 4) Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du pH, et ainsi montré que la réaction de dégradation est favorable en milieu acide.
- 5) Il existe une quantité optimale de catalyseur. Cette quantité est généralement fonction de la surface et du volume irradié du réacteur.
- 6) L'augmentation de la concentration d'entrée améliore sensiblement la vitesse de dégradation des polluants dans les domaines étudiés. La tendance est asymptotique : à faible concentration, la vitesse de dégradation du polluant est proportionnelle à sa concentration initiale. Pour des concentrations plus élevées, la vitesse tend vers un maximum.

L'étude cinétique réalisée sur les polluants qu'on a choisis, en présence de TiO₂ (supportée) a montré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique, le TiO₂ est pris comme solide photo actif de référence, sa mise en œuvre est simple.

Le travail réalisé nous a ouvert plusieurs voies complémentaires de ce travail à savoir : il est indispensable d'évaluer le taux de la dégradation de nos polluants grâce à la détermination de carbone organique totale (C.O.T.) et les ions inorganiques formés au cours de la photodégradation ou le demande chimique en oxygène (D.C.O.)

Un des inconvénients de ce système est l'emploi d'une lumière artificielle qui peut augmenter le coût de traitement à cause de la durée de vie moyenne de la lampe et de la consommation en énergie électrique. Dans ce contexte, l'utilisation de la lumière solaire diminuerait nettement le coût du traitement, de ce fait, fournissant une étape importante vers des applications de nature industrielle. D'une façon générale, ce procédé peut être qualifié de procédé propre de dépollution et s'inscrit dans une perspective de développement durable et son fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable.

Références
Bibliographiques

A

- Ahlstrom paper group RCC., Photocatalysis technology, *France synthese ECA*, 2004.
- Aliouche S., étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, *Mémoire de magister, université Mentouri-Constantine*, 2007.
- Anderson A. et Miller L.W., *Adv. Oxid. Technol.*, 3, 238, 1998.
- Arizona B, Gaz-solid photocatalytic oxydation of environmental pollutants, *EU 5045288*, 1991.
- Atheba G.P., traitement des eaux par action combine de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, *Thèse de doctorat de université Paul Verlaine Metz*, 2009.
- Ayadi M., Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode sol-gel, mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, 2006.

B

- Barka N., Assabbane A., Nounah A., Albourine A., Ait-Ichou Y., Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-supporté, *Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, Juin, pp. 09-16*, 2008.
- Bouzaza A., Laplanche A., photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, Volume 50, pages 207-212*, 2002.
- Brosillon S., Lhomme L., Vallet C., Bouzaza A., Wolbert D., Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, *Applied Catalysis B: Environmental, Volume 78, Pages 232-241*, 2008.

C

- Chergui S., Bouafia et Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen pp.163 – 170*, 2007.
- Cunningham J., *Catalysis Today, volume 53, pp 145-158*, 1999.

D

- Danion A., Disdier J., Guillardet C., Jaffrezic-R. N., Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor / *Applied Catalysis B: Environmental, volume 52, pp 213–223*, 2004.

Références bibliographiques

Doong R., Maithreepala R., et Chang S., Heterogeneous And homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous titanium dioxide, *Water Science & Technology*, Vol. 42 N° 7-8, pp 253–260, 2000.

Doré M., chimie des oxydants et traitement des, *Technique et documentation*, Lavoisier éd, Paris, 1989.

Dutta P., et Ray K., Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp 5249-5259, 2004.

F

Florence B., Synthèse et caractérisation de couches minces et de membrane photocatalyse et mesostructurées à base de TiO₂ anatase, *Thèse de doctorat d'université de Montpellier II*, 2004.

Furman M., Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air *Thèse de doctorat* Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C.-NANCY.2006

G

Ghazzal M.N., développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : applicationaux couche minces de TiO₂, *Thèse de doctorat d'université de Paul Verlaine de Metz*, 2008.

Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M. I., Herrmann J.-M., *Appl. Catal. B : Environ.*, 46, 319, **2003**.

H

Harir M., phototransformation de l'imazamox en milieu aqueux par excitation directe et indirecte : étude cinétique et caractérisation des photoproduits, *Thèse de doctorat d'université 4 Avenue Ibn Battouta, Rabat – Maroc*, 2008.

Hermann J.M., Guillard C., Disdier J., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Volume 53, pp 115-129, 2000.

Herrmann M., Monnet C., Dussaud S., Malato J., et Blanco M., *Catalysis Today* 53 115-129, 2007

Hoang L., Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancée en milieu aqueux, *Thèse de doctorat d'université de Poitiers*, 2009

Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H., Serpone N., *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 37, Issue 2, pp 117-129, 2002.

Références bibliographiques

Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «médias »: application à la conception d'un photoréacteur pilote, *Thèse de Doctorat, Université de Lyon I*, pp 235, 2006.

J

Jacques, M. E., photochimie I, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne section de chimie et de génie chimique, 2005.

Josset S., décontamination photocatalytique d'un bioaérosol contaminé par *Legionella pneumophila* et autres agents biologiques, *Thèse de doctorat d'université Louis Pasteur Strasbourg*, 2008.

K

Kim S., et Hong C., Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis, B: Environmental, Volume 35, Pages 305-315*, 2002.

Krou N. J., Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, *Thèse de doctorat, Toulouse*, 2010.

L

Laure P., caractérisation des propriétés photocatalytiques des verres autonettoyants – corrélation entre paramètres physico-chimiques et activité photocatalytique, *Thèse de doctorat d'université Claude Bernard – Lyon I*, 2006.

Laurent J., traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques, *Thèse de doctorat, lausanne, EPFL*, 1992.

Li Puma G., Yue P.L., A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation. *Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp 2733-2744*, 2001.

Linsebigler A., Lug L., Yates T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews, Vol.95, pp 735-758*, 1995.

M

Malato S., et Guillard C., *Water Science Technology*, Vol.35 (4), pp 157-164, 1997.

Malato S., Blanco J., Campos A., Caceres J., Herrmann J.M., Fernandez-Alba R., *Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 42, pp 349-357*, 2003.

Malato S., Solar detoxification, *chapitre 4, Edition de L'UNESCO*, 2002.

Maonle C.C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), *Thèse de doctorat d'Institut National Polytechnique de TOULOUSE*, 2007.

Références bibliographiques

Matthews R., Pelizzetti E., Schiavello M., Eds. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, *Kluwer: Dortdrecht*, 1991.

Menana H., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, *Thèse de doctorat d'université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2010.

Mills, A.; Hunte, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 108, 1, **1994**

O

Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., *Environmental. Sciences & Technologie*, Vol. 25, page 87, 1984.

Ollis D.F., et Al-Ekabi H., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, *Amsterdam*, 1993.

P

Pelizzetti E., Schiavello M., Kluwer R.W., Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, *Dortdrecht*, 1991.

Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., *Catal. Today*, Vol. 63, pp 363, 2000.

Q

Qamar M., Saquib M., Muneer M., *Desalination* 171 pp185-193, 2006.

Queffeuilou A., Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatile (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, *Thèse de doctorat d'université Nancy*, 2009.

R

Ray K., et Beenackers A., *Catalysis Today*, Volume 40, Issue 1, pp 73-83, 1998.

Robert D., Dongui B., Weber J.V., Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, Vol. 156, pp 195- 200, 2003.

S

Simon J., Dauby C., Nonet B.S., Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF n°22*, 2008.

Sun D., Nakajima A., Watanabe I., Watanabe T., Hashimoto K., *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136, 111-116, 2009.

T

Références bibliographiques

Tada H., et Tanaka M., *Langmuir*, Vol.13, pp 360, 1997.

W

Wang N., Li X., Mele G., Wang Y., Quan X., Chen G., Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp 30-35, 2009.

Annexes

ANNEXE A - Notion de bande d'énergie

Si on considère un solide qui consiste en la combinaison d'un très grand nombre d'atomes et en vertu du principe d'exclusion de Pauli, tous les niveaux d'énergie devraient être différents. En conséquence il serait difficile de visualiser tous ces niveaux d'énergie. Ce handicap a contribué à introduire le concept de bande d'énergie qui est par définition un ensemble de niveaux d'énergie. On distingue trois types de bandes d'énergie (voir la figure (A-1)) : La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. Et la bande interdite (BI) appelé aussi gap qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux. Ainsi les solides sont classés électriquement en trois catégories :

- Les conducteurs pour qui la bande de valence et de conduction se coupent. Dans ce cas l'application d'une faible tension est suffisante pour faire passer un très grand nombre d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction où ils seraient des porteurs de charges.
- Les isolants qui sont caractérisés par une large bande interdite d'environ 5 eV ou plus et une bande de conduction qui ne contient aucun électron.
- Les semi-conducteurs qui sont caractérisés par une bande interdite inférieure à celle des isolants et les électrons occupent les niveaux d'énergie qui sont dans la bande de valence au zéro absolu.

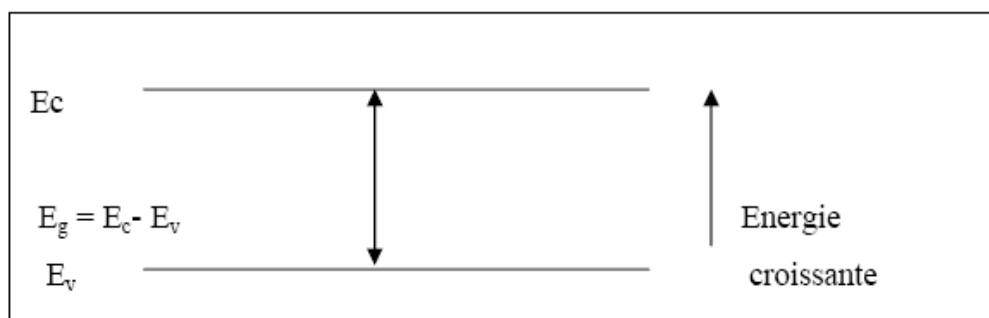


Figure (A-1) : Structure des bandes d'énergies dans un cristal.

ANNEXE B - Isotherme de Langmuir [Huchon., 2006]

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène)
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées,
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

$$Q_e = \frac{K Q_{\max} C_e}{1 + K C_e}$$

Où (Q_e) est la quantité de substrat adsorbée à l'équilibre sur l'adsorbent (mg/ g), (C_e) est la concentration en polluant d'équilibre en solution (mg /L), Q_{\max} est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg /g), et K est la constante d'adsorption de Langmuir (L /mg)

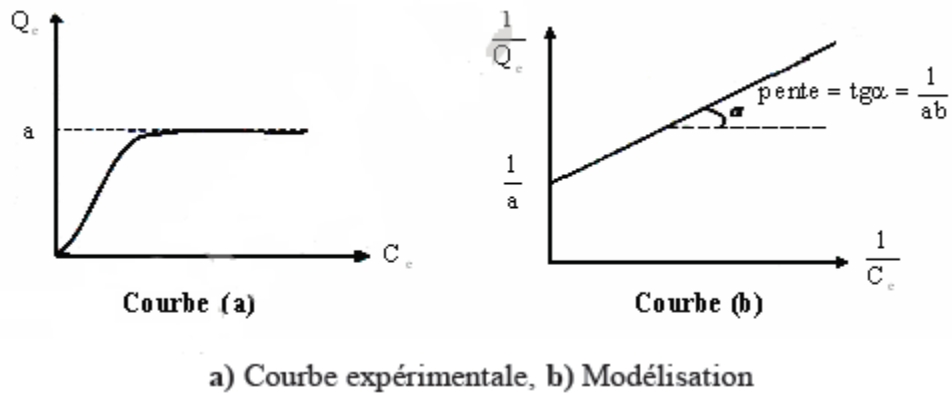


Figure (A-2) : Isothermes d'adsorption de modèle Langmuir.

Si les hypothèses de Langmuir sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique r est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée Q , ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté θ

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k_r \frac{Q_e}{Q_{\max}}$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale r_{L-H} comme fonction de la concentration C .

$$r_{L-H} = \frac{k_r K C}{1 + K C}$$

ANNEXE C-La technique sol-gel (solution / gélification) [Ayadi, 2006]

La technique sol-gel est une méthode de dépôt par voie aqueuse qui permet principalement d'obtenir des matériaux vitreux sans avoir recours à la fusion. Pour cela, une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres,...) en utilisant une chimie douce conduisant à des matériaux très purs et stoechiométriques. Cette méthode entraîne la formation des films minces de l'oxyde de titane, par l'hydrolyse et condensation des alkoxydes ou non-alkoxyde de titane. Cette méthode implique la précipitation des hydroxydes par l'addition d'une solution basique à la matière première suivie par la calcination pour cristalliser l'oxyde. A l'aide de cette méthode on peut réaliser des films minces de l'oxyde de titane dont l'anatase, à partir des chlorures et des sulfates. On peut résumer les étapes de cette méthode par :

- 1) Le substrat situé au dessus du Becher contenant la solution,
- 2) il est immergé dans le liquide,
- 3) après quelques minutes d'immersion le substrat est remonté à vitesse constante,
- 4) Maintenu verticalement au dessus du Becher, le liquide en surplus s'écoule de manière uniforme,
- 5) après évaporation des solvants les plus volatils, la couche mince est formée.

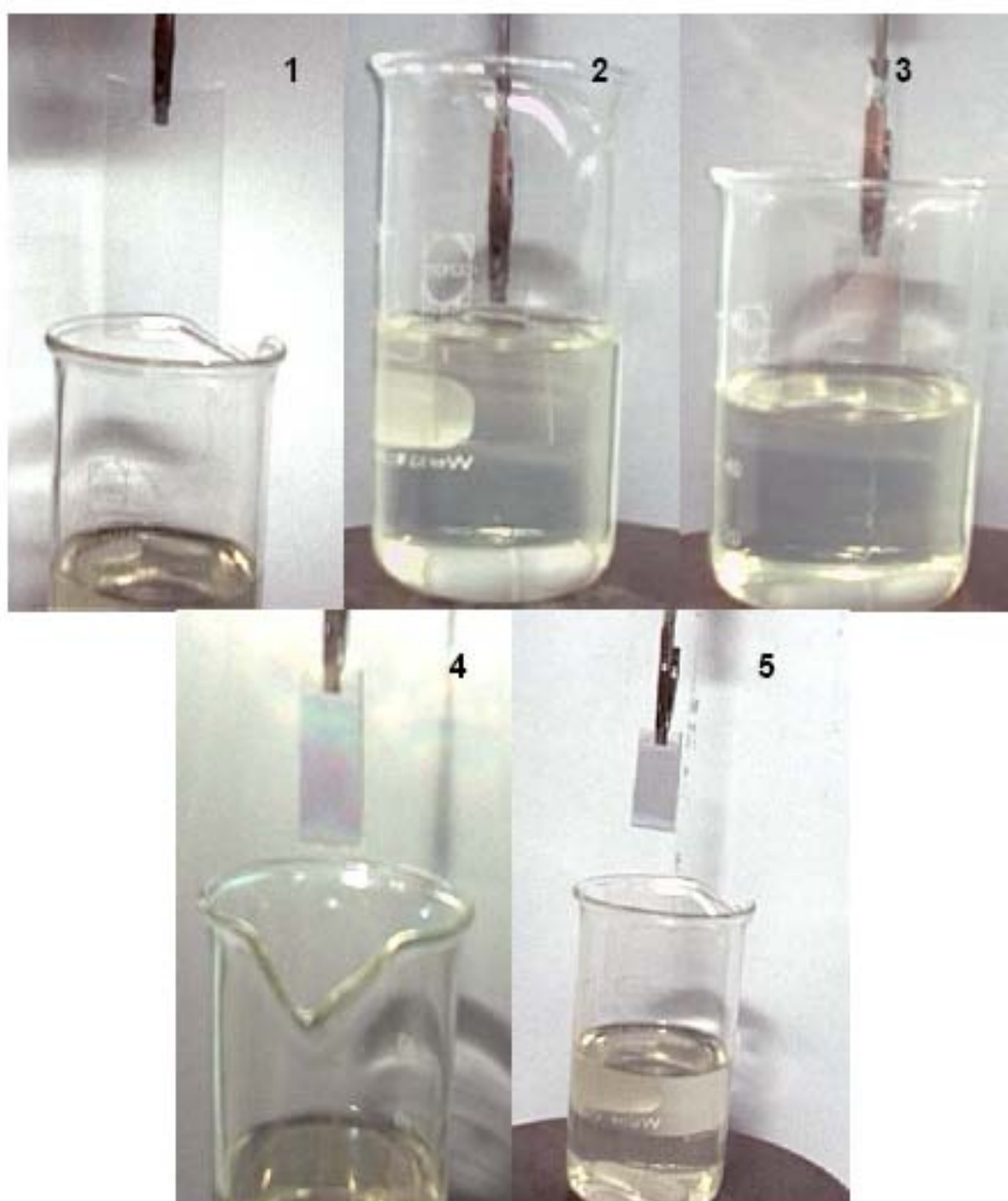


Figure (A-3) : les étapes de la technique sol –gel.

ANNEXE D

Fiche de Données de Sécurité

Selon Directive 2001/58/CE



652500 – 652980 Phénol purifié

1. Identification de la substance/préparation et de la société/compagnie	
1.1 Identification de la substance ou de la préparation	Dénomination: Phénol cristallisé (en cristaux détachés)
1.2 Utilisation de la substance/préparation:	Pour usages de laboratoire, analyse, recherche et chimie fine.
1.3 Identification de la société ou compagnie:	
2. Composition/Information des composants	
Dénomination: Phénol cristallisé (en cristaux détachés) Formule: C ₆ H ₆ O M.=94,11 CAS [108-95-2] Numéro CE (EINECS): 203-632-7 Numéro d'indice CE: 604-001-00-2	
3. Identification des dangers	
Toxique par contact avec la peau et par ingestion. Provoque des brûlures.	
4. Premiers soins	
4.1 Indications générales:	Ne jamais donner à boire, ni provoquer des vomissements en cas de perte de connaissance.
4.2 Inhalation:	Transporter la personne à l'air libre. Si le malaise persiste, recourir à l'assistance d'un médecin.
4.3 Contact avec la peau:	Laver à grande eau. Retirer les vêtements contaminés. Extraire le produit avec un morceau d'ouate imprégné de polyéthylène glycol 400.
4.4 Yeux:	Laver à grande eau (durant 15 minutes au minimum), en gardant les paupières soulevées. Recourir immédiatement à l'assistance d'un médecin.
4.5 Ingestion:	Boire beaucoup d'eau. Eviter de vomir (il existe des risque de perforation). Recourir immédiatement à l'assistance d'un médecin. Ne pas neutraliser.

5. Mesures de lutte contre les incendies**5.1 Moyens d'extinction appropriés:**

Eau. Mousse.

5.2 Risques particuliers:

Inflammable. Conserver éloigné de sources d'ignition. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air, et peuvent donc se déplacer au niveau du sol. Peut former des mélanges explosifs avec l'air. En cas d'incendie, des vapeurs toxiques peuvent se former.

6. Propriétés physiques et chimiques

Aspect: Cristaux incolores

Caractéristique.

pH=5

Limites d'explosion (inférieure/supérieure): 1,7/8,6 Vol. %

Pression de vapeur: 40,7 hPa (25°C)

Solubilité: 90 g/l dans l'eau à 20°C

7. Stabilité et réactivité**il faut éviter le contact avec les matières suivantes :**

Aluminium. Aldéhydes. Halogènes. Nitrites. Nitrates. Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Composés ferriques. Halogénates. Peroxydes. Caoutchouc.

8. Information toxicologique:**8.1 Toxicité aiguë:**

DL₅₀ oral rat: 317 mg/kg

DLLo oral homme: 140 mg/kg

DL₅₀ dermal rat: 669 mg/kg

DL₅₀ intrapéritonéal souris: 180 mg/kg

8.2 Effets dangereux pour la santé:

En contact avec la peau: brûlures. Risque d'absorption cutanée.

Par contact oculaire: brûlures. Risque de cécité (lésion irréversible du nerf optique)

Effets systémiques: effets sur le système nerveux central, troubles cardio-vasculaires, altérations sanguines, sensibilisation, réaction allergique.

Par inhalation de la poussière: Irritation des muqueuses, toux, difficultés respiratoires.

9. Information Ecologique**Autres effets possibles sur l'environnement:**

Produit polluant l'eau. Effet bactéricide. Ne pas faire pénétrer dans les sols et les nappes aquifères.

10. Information réglementaire

Symboles:



T - Toxique

Indications de danger: Toxique



Fiche de Données de Sécurité

Selon Directive 2001/58/CE

008250 Acide benzoïque pur

1. Identification de la substance/préparation et de la société/compagnie

1.1 Identification de la substance ou de la préparation

Dénomination: Acide benzoïque

1.2 Utilisation de la substance/préparation:

Pour usages de laboratoire, analyse, recherche et chimie fine.

1.3 Identification de la société ou compagnie:

RA₃CHET E₃SEIG₃EME₃T
13 impasse Lavoisier
69 680 CHASSIEU FRANCE

2. Composition/Information des composants

Dénomination: Acide Benzoïque
Formule: C₆H₅COOH M.=122,12
Numéro CE (EINECS): 200-618-2

3. Identification des dangers

Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux.

4. Mesures à prendre en cas de déversement accidentel

4.1 Précautions individuelles:

Eviter le contact avec la peau, les yeux et les vêtements. Ne pas inhaler les vapeurs. Apporter une aération appropriée.

4.2 Précautions pour la protection de l'environnement:

Ne pas permettre le passage aux égouts. Eviter la contamination du sol, des eaux et des égouts.

5. Propriétés physiques et chimiques

5.1 Aspect:

Poudre cristalline blanche ou légèrement jaunâtre.

5.2 Odeur:

Inodore.

pH =2,5-3,5

Point d'ébullition:250°C Point de fusion: 120°C Point d'inflammation: 121°C

Température d'auto-ignition: 570°C


Solubilité: 2,9 g/l dans l'eau à 20°C

6. Information toxicologique

6.1 Toxicité aiguë:

CL₅₀ inh rat: > 12,2 mg/l/4h DL₅₀

oral rat: 1700 mg/kg DLLo oral homme: 500 mg/kg

Test d'irritation de l'œil (lapin): Fortement irritant Test de sensibilisation peau de lapin: légèrement irritant.
7. Effets dangereux pour la santé. Dégradabilité : DBO ₅ = 1,65 g/g DQO = 1,95 g/g ThOD = 1,96 g/g
Autres effets possibles sur l'environnement
Si les conditions adéquates de manipulation sont respectées, aucun problème écologique n'est à craindre
8. Information réglementaire Symboles:  Indications de danger: Nocif Phrases R: 22-36 Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux. Phrases S: 24 Eviter le contact avec la peau.



Fiche de Données de Sécurité Nitro-4-Phénol purifié

1 - Informations produit


Formule brute (selon Hill)	$C_6H_5NO_3$
Formule chimique	$O_2NC_6H_4OH$
Numéro SH	2908 99 90
Numéro CE	202-811-7
Masse molaire	139.11 g/mol
Numéro de l'index CE	609-015-00-2
Numéro CAS	100-02-7

2-Données physiques et chimiques

Température d'ignition	510 °C (substance anhydre)
Solubilité dans l'eau	16 g/l (25 °C) (substance anhydre)
Point de fusion	110 - 115 °C (substance anhydre)
Masse molaire	139.11 g/mol
Densité	1.48 g/cm ³ (20 °C) (substance anhydre)
Bulk density	550 kg/m ³
Valeur pH	5.4 (5 g/l, H ₂ O, 24 °C) (substance anhydre)
Point d'ébullition	279 °C (1013 hPa) (décomposition),(substance anhydre)
Pression de vapeur	0.003 hPa (20 °C)
Point d'inflammation	169 °C (substance anhydre)

3-Informations de sécurité selon GHS

Hazard Statement(s)	H332: Nocif par inhalation. H312: Nocif par contact cutané. H302: Nocif en cas d'ingestion. H373: Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
Precautionary Statement(s)	P302 + P352: EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.
Signal Word	Attention
Hazard Pictogram(s)	
RTECS	SM2275000
Classe de stockage	10 - 13 Autres liquides ou matières solides
WGK	WGK 2 pollue l'eau
Disposal	Les réactifs organiques liquides relativement stables du point de vue chimique sont rassemblés dans le récipient A. S'ils contiennent des

halogènes, les mettre dans le récipient B. Résidus solides: récipient C.	
4-Informations de sécurité	
Phrase R	R 20/21/22-33 Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Danger d'effets cumulatifs.
Phrase S	S 28 Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.
Caractéristiques de danger	nocif
Hazard Symbol	 Harmful
5-Données toxicologiques	
DL 50 oral	DL50 rat 202 mg/kg
DL 50 dermal	DL50 rat 1024 mg/kg
6-Spécifications	
Assay (GC, area%)	≥ 99 %
Melting point (after drying)	110 - 115 °C
Water (K. F.)	~5%
Identity (IR)	passes test